Nancy-Université
Université Henri Poincaré

————FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES————————————————————

U.F.R. : Sciences et technologies
Ecole doctorale : EMMA
Formation doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Thèse

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'université Henri Poincaré, Nancy 1
en Chimie du Solide

par **Grégory MICHEL**

RECHERCHE DE NOUVEAUX SUPERALLIAGES DE FONDERIE POUR FIBRAGE A TRES HAUTE TEMPERATURE

Soutenue le 5 décembre 2011

Membres du Jury :

Président :	M. Jean-Pierre LARPIN, Professeur, Université de Bourgogne
Rapporteurs :	M. Henri BUSCAIL, Professeur, IUT de chimie, Le Puy En Velay M. Gérard MOULIN, Professeur, UTC Compiègne
Examinateurs :	M. Pierre STEINMETZ, Professeur, Université de Nancy 1 M. Patrice BERTHOD, Maître de Conférences HDR, Université de Nancy 1 M. Michel VILASI, Professeur, Université de Nancy 1
Invités :	M. Christophe LIEBAUT, Directeur de l'activité « Alliages et transformation », Saint-Gobain SEVA, Chalon-sur-Saône M. Arnaud MARCHAL, Manager du département « fibrage », Saint-Gobain ISOVER CRIR, Rantigny

Institut Jean Lamour – UMR 7198
Département 2 : Chimie et Physique des Solides et des Surfaces
Equipe 206: Surface et Interface, Réactivité Chimique des Matériaux
Faculté des Sciences et Technologies

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Michel VILASI, directeur de l'équipe 206 de l'Institut Jean Lamour (IJL – UMR 7198), anciennement Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) pour m'avoir accueilli dans son équipe et permis de réaliser ce travail de thèse dans d'agréables conditions.

Je remercie mon directeur de thèse Monsieur Pierre STEINMETZ pour son soutien et ses conseils avisés qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Patrice BERTHOD, qui m'a encadré durant ces trois années. Il m'a guidé au cours de ce travail et m'a permis d'en tirer toujours le meilleur parti. Il a également contribué, par ses corrections pertinentes de notre chère langue française, à la rédaction de ce mémoire. Il a su me communiquer son enthousiasme (avec ses petites blagues) sa rigueur et m'a transmis son expertise sur les superalliages. Enfin, je lui exprime toute ma reconnaissance pour le temps qu'il m'a accordé tout au long de ma thèse.

J'adresse mes remerciements également à l'entreprise Saint-Gobain SEVA qui a soutenu financièrement ce projet et plus particulièrement, au sein de cette entreprise, à Monsieur Christophe LIEBAUT pour m'avoir permis de réaliser cette collaboration et à Monsieur Ludovic HERICHER avec qui j'ai directement travaillé.

Je témoigne ma vive reconnaissance à Monsieur Jean-Pierre LARPIN, Professeur de l'Université de Bourgogne pour avoir présidé le jury de thèse et à Messieurs Henri BUSCAIL, Professeur de l'IUT de Chimie du Puy-en-Velay et Gérard MOULIN, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne, pour avoir accepté d'évaluer le travail que j'ai effectué au cours de ma thèse.

Mes meilleures pensées vont également à tous les professeurs et maîtres de conférences du laboratoire pour leurs divers conseils.

Je n'oublie pas non plus le personnel technique du laboratoire, Lionel ARANDA, Guillaume AUBERT et Thierry SCHWEITZER pour l'aide qu'ils m'ont apportée lors des différentes manipulations nécessaires à mes recherches.

J'ajoute aussi le personnel du Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses (SCMEM), Sandrine MATHIEU, Ludovic MOUTON et Olivier ROUER, ainsi que Alain KOHLER, Johann RAVAUX et Sullivan DE SOUZA, ainsi que Pierre NOYREZ et Sylvain WEBER du Centre de Compétence de Microscopies Electroniques et Microsondes (CCMEM) de l'Institut Jean Lamour qui m'ont donné leur aide et enfin Ghouti MEDJAHDI et Pascal VILLEGER, membres du service commun de diffraction des rayons X de l'IJL.

Merci à tous les thésards, Stéph ("allez le PSG"), Pauline, Joffrey ("allez les L.A. Lakers"), Xav, Pierric, Mimi, Essia, Nabil, Léo, Rafael ainsi qu'aux stagiaires pour tous les bons moments passés ensemble, dans et en-dehors du laboratoire.

Pour terminer, j'embrasse très affectueusement mes parents, mon frère, ma famille et ma p'tite N'Alex pour leur soutien tout au long de ce projet.

Introduction générale 1

Chapitre I : Problématique..... 3

1. Le fibrage du verre fondu chez Saint-Gobain Isover 3

1.1 Principe du fibrage TEL..... 3

1.2 L'assiette de fibrage 4

1.3 Les sollicitations subies par l'assiette de fibrage 6

1.4 Ruine de l'assiette de fibrage..... 7

2. Résumé des travaux d'amélioration du matériau constitutif de l'assiette de fibrage 9

2.1 Cas du fibrage à 1000-1050°C 9

2.1.1 Historique du passage aux alliages à base de cobalt..... 9

2.1.2 Améliorations du BCo19 10

2.2 Cas du fibrage à 1200°C 11

2.2.1 Mise au point de l'alliage BCo69 11

2.2.2 Exploration d'autres systèmes à base de cobalt renforcés par des carbures MC 13

2.2.3 Amélioration du TaTiC4 16

2.2.4 Amélioration de la réfractarité..... 18

2.2.5 Travaux sur de nouvelles bases 19

3. Objectifs 19

Chapitre II : Etude bibliographique..... 23

1. Comportement des métaux et alliages métalliques à haute température..... 24

1.1 Oxydation à haute température 24

1.2 Corrosion en milieu fondu 27

1.3 Fluage..... 27

2. Les superalliages 28

2.1 Généralités..... 28

2.2 Métallurgie des alliages à base de cobalt 29

2.3 Métallurgie des alliages à base de fer et de nickel 29

3. Données présentes au sein de la littérature 30

3.1 Cas des alliages à base de cobalt 31

3.1.1 Comportement en oxydation à haute température..... 31

3.1.2 Les revêtements 44

3.1.3 Propriétés mécaniques..... 51

3.2 Cas des alliages à base nickel-fer 55

3.2.1 Oxydation à haute température..... 55

3.2.2 Propriétés mécaniques 65
3.3 Conclusions 66

Chapitre III : Matériels et techniques expérimentales 71

1. Etude thermodynamique : le logiciel Thermo-Calc 71
1.1 Description et intérêt du logiciel 71
1.2 Les bases de données 72

2. Elaboration des alliages 73
2.1 Matières premières utilisées 73
2.2 Les moyens de fusion 73
2.2.1 Au laboratoire 73
2.2.2 A Saint-Gobain SEVA 76
2.2.3 Traitement thermique 77

3. Analyse thermique différentielle 77

4. Caractérisations microstructurales 78
4.1 Préparation des sections polies 78
4.2 Microscope optique 78
4.3 Microscope électronique à balayage 79
4.4 Microsonde électronique de Castaing 79
4.5 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire ou SIMS 79

5. Diffraction des rayons X 80

6. Etude de la cinétique d'oxydation 81
6.1 Oxydation sèche isotherme 81
6.1.1 Matériels 81
6.1.2 Protocole expérimental 81
6.2 Oxydation cyclique 83

7. La pack-cémentation 83

8. Les essais mécaniques 85

Chapitre IV : Les alliages de référence 87

1. L'alliage BCo19 87
1.1 Généralités 87
1.2 Comportement en oxydation 89
1.2.1 Oxydation isotherme 89
1.2.2 Oxydation cyclique 93

1.3 Propriétés mécaniques 96
1.4 Conclusions sur l'alliage BCo19 96

2. BCo69-TaTiC4 97

2.1 Généralités 97
2.2 Stabilité microstructurale à 1200°C 100
2.3 Comportement en oxydation 103
2.3.1 Oxydation isotherme 103
2.3.2 Oxydation cyclique 106
2.4 Comportement mécanique 109
2.5 Conclusions sur les alliages BCo69 et TaTiC4 111

Chapitre V : Les essais d'amélioration de la résistance mécanique pour le fibrage à 1200°C 113

1. Les alliages à base de cobalt renforcés par carbures 113

1.1 Les alliages à teneur réduite en chrome 113
1.1.1 Introduction 113
1.1.2 Compositions, températures de début de fusion et microstructures 114
1.1.3 Stabilité microstructurale à 1200°C 118
1.1.4 Comportement en oxydation 120
1.1.5 Propriétés mécaniques 128
1.1.6 Conclusions 130
1.2 Les alliages enrichis en tantale 130
1.2.1 Utilisation de Thermo-Calc 131
1.2.2 Microstructures 134
1.2.3 Conclusions 137

2. Les alliages à base de nickel-fer renforcés par solution solide 137

2.1 Etude générale sur les alliages à base de nickel-fer, renforcés par solution solide 137
2.1.1 Compositions, températures et microstructures 137
2.1.2 Comportement en oxydation en four 140
2.1.3 Conclusions partielles sur les alliages Ni-Fe 143
2.2 Etude approfondie des alliages NiFe4Ta6, NiFe4Ta10 et NiFe4W10 144
2.2.1 Comportement en oxydation isotherme 144
2.2.2 Comportement en oxydation cyclique 147
2.2.3 Comportement mécanique 151
2.2.4 Conclusions sur les alliages NiFe4Ta6, NiFe4W6 et NiFe4W10 152
2.3 Conclusions générales sur les alliages à base de nickel et de fer 152

3. Conclusions 153

Chapitre VI : Les essais d'amélioration de la résistance chimique.....155

1. Réalisation de revêtement protecteur contre l'oxydation.....155

1.1 Etude préliminaire sur des alliages simples 156

1.1.1 Introduction..... 156

1.1.2 L'alliage ternaire Co-Cr-C..... 158

1.1.3 L'alliage binaire Co-Cr et l'alliage quaternaire Co-Cr-TaC..... 162

1.1.4 Conclusions sur la pack-cémentation sur les alliages simples..... 167

1.2 Adaptation de ce revêtement sur les alliages industriels modifiés 168

1.2.1 Les alliages BCo69 et TaTiC4 à 15% massiques en chrome 168

1.2.2 Les alliages enrichis en tantale 178

1.3 Conclusions 181

2. Etude du comportement chimique et mécanique des alliages enrichis 182

2.1 Les alliages BCo69 et TaTiC4 à 15% massiques de chrome..... 183

2.1.1 Oxydation isotherme 183

2.1.2 Oxydation cyclique 192

2.1.3 Comportement mécanique à 1200°C 195

2.1.4 Conclusions..... 196

2.2 Les alliages enrichis en tantale..... 197

2.3 Conclusions 200

3. Modification de la composition chimique par ajout d'yttrium.....201

3.1 Compositions, microstructures et températures de fusion..... 201

3.2 Comportement en oxydation..... 204

3.2.1 Oxydation isotherme..... 204

3.2.2 Oxydation cyclique 207

3.3 Conclusions sur les alliages avec yttrium 211

4. Conclusion 212

Chapitre VII : Adaptation de la technique de pack-cémentation et de l'addition d'yttrium pour l'amélioration de la résistance à l'oxydation au fibrage à 1000-1050°C.....215

1. Enrichissement superficiel en chrome et influence de la teneur en carbone 215

1.1 Cas de l'alliage de référence BCo19..... 215

1.2 Cas d'un alliage BCo19 à teneur en carbone abaissée..... 218

1.2.1 Compositions et microstructures 218

1.2.2 Enrichissement en chrome des alliages BCo19 à teneur réduite en carbone 220

1.3 Comportement en oxydation isotherme 225

1.4 Tenue mécanique..... 230

1.5 Conclusions 231

2. L'alliage BCo19 additionné d'yttrium 231

2.1 Compositions, températures de début de fusion et microstructures 232

2.2 Comportement en oxydation 235

2.2.1 Oxydation isotherme 235

2.2.2 Oxydation cyclique 238

2.3 Propriétés en fluage 241

2.4 Conclusions 242

3. Conclusions générales sur l'amélioration de l'alliage BCo19 243

Conclusions générales 245

Annexes 251

1. Base de données de Thermo-Calc 251

2. Les alliages BCo69 et TaTiC4 appauvris en chrome 252

2.1 Microstructures brutes 252

2.2 Stabilité microstructurale 254

2.3 Faciès d'oxydation (50h à 1200°C) 257

2.4 Microstructures brutes des alliages à base de nickel et de fer 259

3. L'enrichissement en chrome 260

3.1 Etats de surface après cémentation et après recuit des alliages simples binaire et quaternaire 260

3.2 Etats de surface après cémentation et après recuit des alliages industriels BCo69 et TaTiC4 à 15% massiques en chrome 261

3.3 Les alliages enrichis en tantale et appauvris en chrome 264

3.4 Oxydation des alliages BCo69 et TaTiC4 à 15% massiques de chrome et revêtus 266

4. Oxydation des alliages BCo19 appauvris en carbone revêtus 268

LISTE DES FIGURES 269

LISTE DES TABLEAUX 279

Introduction générale

Selon la Société Chimique de France en 2005, la production totale française de verre est d'environ 5,5 millions de tonnes. Elle comprend le verre plat (les vitres, les pare-brises, etc.), le verre creux (les bouteilles), les fibres ou le verre technique (verre de lunette, d'ampoule d'éclairage, tubes de télévision, etc.). Saint-Gobain, qui a financé les travaux de ce mémoire, est le leader mondial de la fabrication de la laine de verre.

Les propriétés thermiques, phoniques et mécaniques des fibres de verre permettent leur mise en œuvre dans de très nombreux domaines. Elles sont utilisées pour l'isolation thermique et phonique dans le bâtiment, comme renforts dans les textiles, comme revêtements décoratifs pour l'habitat. Elles peuvent aussi être mêlées à d'autres matériaux comme le bois ou le plastique afin de réaliser des matériaux composites pour les coques de bateau, les réservoirs et citernes, les sanitaires, la tuyauterie, etc.

La composition et le mode de production du verre varient selon les propriétés souhaitées. Les fibres longues sont produites à l'aide de filières en platine, dont les vitesses d'étirages sont comprises entre 12 à 30 $m.s^{-1}$. Ces fibres ont un diamètre compris entre 5 et 24 µm. Pour l'isolation, elles sont obtenues par centrifugation. Un filet de verre fondu tombe dans une pièce nommée panier, et passe ensuite à travers les trous d'une assiette tournant à grande vitesse, selon le procédé TEL décrit au chapitre suivant. Le diamètre de ces fibres est d'environ 3 µm et leur production est de plusieurs tonnes par jour.

Les travaux de cette thèse ont porté sur le matériau de l'une des pièces les plus sollicitées du procédé TEL : l'assiette de fibrage.

Le premier chapitre détaille le procédé de fibrage utilisé par Saint-Gobain, les contraintes qu'il impose à l'assiette de fibrage, ainsi qu'un résumé des travaux antérieurs. Un aperçu bibliographique du comportement des alliages à base de cobalt et des alliages à base de

nickel-fer en oxydation par l'air et en fluage est donné au chapitre deux. Les matériels et techniques d'expérimentation sont présentés au chapitre 3. Le quatrième chapitre de ce mémoire va traiter de l'étude des alliages BCo19, BCo69 et TaTiC4. Leurs caractéristiques en termes de microstructure, de comportement en oxydation isotherme ou cyclique, de résistance mécanique vont nous servir de référence pour tous les alliages développés dans les chapitres ultérieurs. Le chapitre suivant va se focaliser sur l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages permettant le fibrage à 1200°C. Dans un premier temps, des modifications sur certains éléments de la composition chimique (le chrome, le tantale) des alliages BCo69 et TaTiC4 vont être testées. Dans un second temps, la recherche de nouveaux superalliages va être entreprise et plus particulièrement sur le système à base de nickel et de fer renforcé par des éléments lourds en solution solide. L'amélioration des propriétés chimiques fera l'objet du sixième chapitre. Tout d'abord, un enrichissement de la surface en chrome sera réalisé afin d'augmenter la résistance en oxydation à haute température. L'autre solution envisagée sera l'addition d'yttrium au sein de l'alliage pour permettre à la couche de chromine d'être plus adhérente. Le dernier chapitre s'intéressera à l'amélioration du matériau pour le fibrage à 1000-1050°C : l'alliage BCo19. Des modifications de composition en carbone, un enrichissement en chrome de la surface ou l'ajout d'yttrium, précédemment cités, seront réalisés sur cet alliage. Pour finir, les principales conclusions issues de ces recherches seront exposées et des perspectives pour une étude ultérieure seront proposées.

Chapitre I : Problématique

Dans ce premier chapitre nous allons d'abord présenter le principal procédé de fibrage utilisé par Saint-Gobain pour fabriquer la laine de verre destinée aux produits d'isolation. A l'issue de cette description seront alors inventoriées les différentes contraintes connues par l'assiette de fibrage, contraintes dont la sévérité a induit depuis quelques dizaines d'années des travaux d'amélioration du matériau constitutif de cette dernière. Après avoir sommairement rappelé les améliorations antérieures de l'alliage utilisé pour l'assiette, nous présenterons les grandes lignes des présents travaux de thèse.

1. Le fibrage du verre fondu chez Saint-Gobain Isover

1.1 Principe du fibrage TEL

Le procédé actuel de Saint-Gobain, utilisé depuis 1957, est un procédé de fibrage centrifuge nommé TEL (pour Laboratoire d'Etudes Thermiques inversé), présenté en vue d'ensemble dans la Figure I-1. En amont, le verre est élaboré à partir de calcin et de sable dans un four. Il en ressort à une température d'environ 1450°C et tombe sous la forme d'un filet liquide dans le panier, première pièce constituant l'outil de fibrage. Il est ensuite transformé en fibres par centrifugation au moyen de l'assiette, deuxième pièce de l'outil de fibrage. Ces fibres sont additionnées en continu d'un liant dont la polymérisation ultérieure dans une étuve permettra avec le pressage d'obtenir le matériau d'isolation souple.

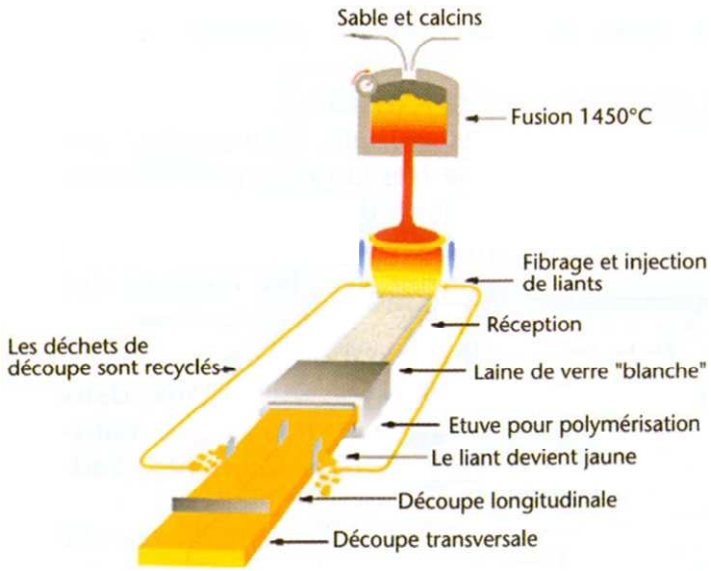


Figure I-1 : Vue générale du procédé

C'est ainsi que sont fabriqués de nombreux produits d'isolation de Saint-Gobain Isover (rouleaux, panneaux isolants, …) avec de la laine de verre de différentes compositions chimiques (exemples en Tableau I-1) en fonction des propriétés spécifiques recherchées (résistance anti-feu, …).

Tableau I-1 : Deux exemples de compositions chimiques (en % massique) de verres concernés par le fibrage TEL

Composants	Formule	Verre CM210	Verre THA
Silice	SiO_2	65,3	41,7
Oxyde de fer	Fe_2O_3	0,1	4,8
Alumine	Al_2O_3	2,1	22,7
Chaux	CaO	8,1	12,7
Magnésie	MgO	2,4	4,6
Oxyde de sodium	Na_2O	16,4	7,6
Oxyde de potassium	K_2O	0,7	4,3
Anhydride borique	B_2O_3	4,5	0,0

1.2 L'assiette de fibrage

L'assiette de fibrage, qui intervient donc au milieu du procédé, permet au verre liquide d'être transformé en fibres. Un vocabulaire spécifique permet de désigner ses différentes parties (Figure I-2) :

- le « voile » qui possède une épaisseur dégressive à partir de la fixation (sur la « tulipe », pièce reliant l'assiette à l'arbre de rotation)
- la « bande » qui est percée de plusieurs milliers de trous (une vingtaine de milliers pour une assiette de 400 mm de diamètre) disposés en quinconce sur une vingtaine de rangées ; le diamètre de ces trous est d'ordre millimétrique et il décroit de la rangée la plus haute vers la rangée la plus basse.
- le « revers » qui, par un effet de « frettage », empêche l'« ouverture » de la bande sous l'effet de la force centrifuge.

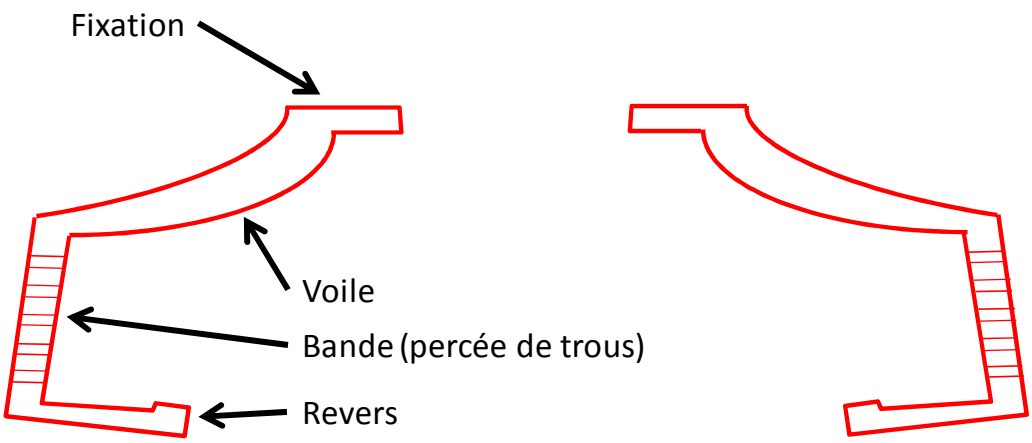


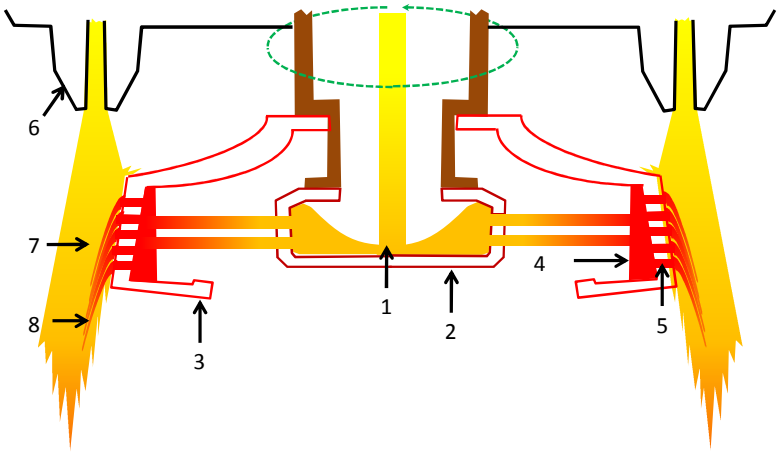
Figure I-2 : Vue détaillée de l'assiette et nomenclature utilisée pour les différentes parties

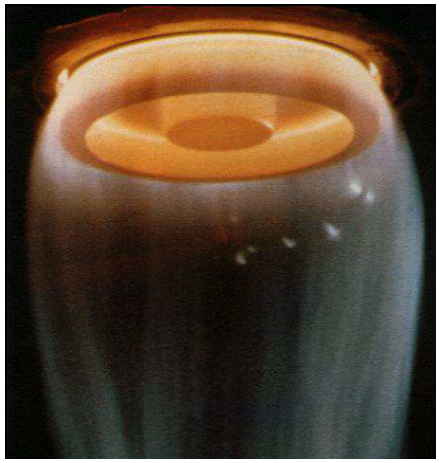
Jusqu'au milieu des années 1990, l'assiette était exclusivement en un superalliage à base de nickel renforcé par un réseau assez dense de carbures de chrome interdendritique, l'alliage SG30 (Ni(bal)-30Cr-0,7C-7,5Fe-7,5W). Le développement de superalliages à base de cobalt a permis d'améliorer la résistance mécanique du matériau de l'assiette, lorsque c'est précisément la déformation en fluage qui est responsable de la ruine de l'assiette. Actuellement, deux alliages sont utilisés pour le fibrage à 1000-1050°C : pour les assiettes périssant plus par corrosion que par déformation, le superalliage à base de nickel est toujours utilisé tandis que pour des conditions moins agressives chimiquement, un superalliage base cobalt est utilisé pour profiter de son meilleur comportement mécanique. Pour le fibrage à 1200°C, plusieurs superalliages à base de cobalt et à haut point de fusion sont utilisés pour leur très grande résistance mécanique.

Le verre arrive dans l'assiette à une température qui est pilotée en fonction de sa composition chimique afin d'obtenir la viscosité adéquate pour le bon fonctionnement du procédé. Typiquement, le verre est à environ 1050°C dans le cas du fibrage du verre sodo-calcique CM210 et 1200°C dans le cas de celui du verre silico-alumineux à « Très Haute Alumine » ou THA (ULTIMATE).

Le fonctionnement du procédé est schématiquement présenté en Figure I-3. Le verre liquide (1) tombe dans l'ensemble {panier (2) + assiette (3)}, qui tourne à grande vitesse autour de son axe de révolution vertical. Cette vitesse est par exemple d'environ 2000 tours par minute pour une assiette de diamètre 400 mm. La force centrifuge entraîne continûment le

verre fondu contre l'intérieur de la paroi cylindrique percée du panier. Il en ressort par les trous millimétriques afin d'approvisionner de façon équilibrée l'intérieur de l'assiette de fibrage. De la couche d'alimentation (4) maintenue contre la paroi intérieure de l'assiette par la force centrifuge, s'échappent plusieurs dizaines de milliers de filets liquides (5) au travers des nombreux trous fixes. A l'extérieur de l'assiette sortent des fibres grossières que les gaz chauds issus d'un brûleur annulaire (6) situé au-dessus de l'assiette étire et dirige vers le bas (7). Elles se solidifient (8) sous la forme de fibres d'environ 3µm de diamètre.





1 – Verre liquide
2 – Panier
3 – Assiette
4 – Couche d'alimentation
5 – filets liquides
6 – Brûleur annulaire
7 – Flamme verticale
8 – Fibres

Figure I-3 : Schéma de principe du fibrage (à gauche) et assiette en fonctionnement (à droite)

1.3 Les sollicitations subies par l'assiette de fibrage

Il apparaît donc que l'outil de fibrage est très sollicité pendant le fonctionnement : du fait de la grande vitesse de rotation, du contact avec le verre fondu et de l'exposition à haute température en atmosphère oxydante (air, gaz). Des deux pièces principales de cet outil de fibrage, panier et assiette, c'est cette dernière qui est la plus sévèrement sollicitée : principalement par des contraintes mécaniques plus intenses en raison de son diamètre plus grand et par une exposition directe de sa partie extérieure aux gaz du brûleur. Se rajoutent aussi des contraintes mécaniques provenant de son hétérogénéité thermique particulièrement forte.

Ces sollicitations sont donc d'ordre :

- **Mécanique** : la rotation à grande vitesse génère à l'intérieur de l'assiette des contraintes d'origine centrifuge plus ou moins intenses suivant la taille de l'assiette et le lieu considéré dans l'assiette ; elles peuvent par exemple atteindre une cinquantaine de MPa dans les parties les plus excentrées d'une assiette de diamètre 400mm ; ces contraintes appliquées continûment induisent le phénomène de fluage dans les parties les plus chaudes de l'assiette, notamment dans la bande.
- **Thermique** : en fonctionnement, la température d'une assiette est généralement constante mais d'un niveau qui varie suivant la localisation : environ 700°C en haut du voile et en bout de revers, et 1050°C en haut de bande, dans le cas du fibrage de verre CM210, et 1200°C dans le cas du fibrage du verre THA ; dans ce dernier cas, la température est particulièrement élevée pour le matériau constituant actuellement l'assiette, puisque en fonctionnement, ce dernier se trouve à seulement une centaine de degrés de son point de fusion ; de plus, l'assiette peut aussi subir des évolutions thermiques pouvant être brutales, notamment lors d'arrêts - redémarrages avec pour conséquence le développement de contraintes typiques d'un choc thermique.
- **Chimique** : certaines zones de l'assiette (côté intérieur de la bande et parois des trous de fibrage) sont au contact du verre fondu ; elles sont donc soumises à l'action oxydante de certaines espèces agressives présentes dans le verre fondu (dioxygène dissous, oxyde de fer III, …) qui détériorent le matériau par réactions d'oxydo-réduction ; l'assiette est aussi soumise à l'oxydation à haute température par les gaz chauds, air et gaz de brûleurs.

1.4 Ruine de l'assiette de fibrage

Les sollicitations exposées précédemment conduisent à une détérioration progressive de l'assiette de fibrage :

- Les fortes contraintes mécaniques induisent une déformation géométrique de l'assiette par fluage (Figure I-4a)
- La circulation du verre fondu à travers les trous de l'assiette provoque une corrosion accompagnée d'une érosion qui entraînent un agrandissement de leur diamètre. En grandissant, les trous peuvent finir par communiquer et induire ainsi la formation de

fissures longitudinales ou transversales (Figure I-4b). La déformation de l'assiette s'accélère alors pour conduire à des ruptures de bande.

- L'oxydation par les brûleurs entraîne un amincissement du haut de la bande coté extérieur, préjudiciable à la résistance mécanique locale de l'assiette et aux conditions d'étirements des fibres produites par les rangées supérieures.



a b

Figure I-4 : a : Vue en coupe d'une assiette avant et après utilisation (trait en noir)
b : Fissuration dans la bande d'une assiette en BCo69 ayant fibré 300h environ

Toutes ces dégradations modifient les propriétés de fibrage de l'assiette : d'une part, le fluage et l'amincissement du haut de bande entraînent une déformation de l'assiette qui va modifier la trajectoire des fibres sortant de l'assiette. D'autre part, l'érosion des trous entraîne la création de fibres de plus en plus grosses, voire de « langues de verre » lors de l'apparition de fissures. Dans les deux cas, des modifications de trajectoires sont possibles et les fibres peuvent alors entrer en collision ou se coller.

Ces dégradations modifient la taille et la qualité des fibres obtenues et les propriétés de la laine de verre produite. Au bout d'un certain temps, le cahier des charges pour la qualité de la laine de verre n'est plus respecté (échec au test de compressibilité, au test de perméabilité à la circulation de l'air ou au « test du micronaire »).

Actuellement, la durée de vie moyenne d'une assiette est de l'ordre de quelques cinq cents heures pour le fibrage à 1000-1050°C et d'une centaine d'heures pour le fibrage à

1200°C. Augmenter les durées de vie est nécessaire pour arriver à une productivité du procédé accrue.

2. Résumé des travaux d'amélioration du matériau constitutif de l'assiette de fibrage

Pour améliorer le comportement de l'assiette face à ces différents types de dégradation, un certain nombre de travaux avaient déjà été réalisés pour augmenter les résistances des alliages à l'oxydation à haute température, à la déformation par fluage et à la corrosion par le verre fondu. Ceux-ci vont être résumés en deux parties : l'une concernant le fibrage à 1000-1050°C, et l'autre celui à 1200°C.

Pour le fibrage à 1000-1050°C, les travaux ont été réalisés chez Saint-Gobain au Centre de Recherches de Pont-A-Mousson (CRPAM) et au Centre de Recherches Industrielles de Rantigny (CRIR), et Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM).

2.1 Cas du fibrage à 1000-1050°C

2.1.1 Historique du passage aux alliages à base de cobalt

Jusqu'au milieu des années 1990, l'alliage exclusivement utilisé pour les assiettes de fibrage (et parfois le panier) était l'alliage SG30 (Tableau I-2), un superalliage à base de nickel renforcé par des carbures mixtes de chrome et de tungstène du type $(Cr,W)_{23}C_6$. Depuis, il est toujours utilisé dans le cas où des conditions sévères de corrosion ne permettent pas de profiter de la meilleure résistance mécanique d'autres alliages.

Tableau I-2 : Compositions chimiques massiques des alliages SG30, BCo4 et BCo19

Alliage	Co	Ni	C	Cr	W	Ta	Fe	Si	Mn
SG30	/	Base	0,7	28	7,5	/	7,5	0,7	0,7
BCo4	Base	7,2	0,2	28	9,0	2,5	3,9	0,8	/
BCo19	Base	8,5	0,4	29	5,8	3,0	2,5-3,5	0,2-0,4	/

Un alliage à base de cobalt commercial d'origine Mitsubishi a été essayé au début des années 1990 mais sans obtenir de réels progrès par rapport au SG30. La volonté de poursuivre dans cette voie a conduit J.L. Bernard et C. Liébaut vers l'élaboration d'alliages originaux à base de cobalt. On peut notamment citer l'alliage BCo4 (Tableau I-2), dont le développement est allé jusqu'à l'élaboration et l'essai d'assiettes. Cet alliage s'était détérioré par corrosion et, bien que mécaniquement supérieur à l'alliage SG30, la durée de vie ne montra pas de progrès.

Succédant à C. Liébaut en 1992, P. Berthod a poursuivi cette étude avec l'élaboration de nombreux alliages à base de cobalt en faisant varier la teneur en certains éléments (C, Ta, W, etc.), suivi de leurs caractérisations mécaniques et en corrosion à l'aide d'éprouvettes spécifiques. L'alliage qui a permis de faire de nets progrès, est l'alliage BCo19 [1]. Il a montré un très bon comportement en corrosion (test du doigt tournant) et une faible vitesse de fluage en traction à 1050°C sous 35MPa (954h avant rupture). L'alliage a ensuite été testé en conditions réelles. Cela a conduit à des durées de vie d'assiettes triplées dans certaines usines tests où le verre était peu corrosif : 450 heures en moyenne contre 150 heures avec l'alliage SG30 en fibrage à 1050°C et pour un diamètre de 400 mm.

2.1.2 Améliorations du BCo19

Lors de sa thèse, J. Di Martino [2] a testé de nombreuses modifications de la composition du BCo19, pour améliorer sa résistance à l'oxydation isotherme et cyclique ainsi que sa résistance à la corrosion par le verre fondu. Les influences de certains éléments déjà présents (le tungstène, le tantale, le fer et le silicium) ont été étudiées, ainsi que celles de nouveaux éléments d'addition (l'aluminium, l'yttrium ou l'hafnium).

Il a, par exemple, constaté qu'une diminution simultanée des teneurs **en tantale et en tungstène** permettait une amélioration de la résistance en oxydation et en corrosion de l'alliage. Cependant, la réduction de la quantité de tantale a dû être modérée car celle-ci influe directement sur la proportion de carbures TaC qui joue un rôle important pour les propriétés mécaniques.

Il a également constaté que l'augmentation de la teneur **en silicium** semble améliorer le comportement en oxydation et en corrosion et qu'une diminution de la teneur **en fer** est bénéfique pour la résistance en oxydation isotherme. En revanche, la diminution ou la suppression du fer s'est avérée dégrader le comportement en oxydation cyclique.

J. Di Martino a aussi tenté d'additionner de l'yttrium ou de l'hafnium aux alliages type BCo19. Dans le cas de **l'yttrium**, la grande affinité de cet élément pour l'oxygène a été un obstacle à son incorporation et les résultats obtenus ont été peu fructueux. **L'hafnium** a été ajouté avec succès mais a conduit à des résultats catastrophiques en oxydation cyclique.

Ces travaux ont permis d'arriver au final à un alliage BCo19 modifié (nommé BCo19D), caractérisé par des teneurs en tantale, en tungstène et en fer diminuées (de 3 à 2%Ta, de 5,8 à 4,5%W et de 3 à 2,4%Fe) et qui a par la suite remplacé le BCo19 dans les assiettes de fibrage.

A.S. Renck [3] a ensuite poursuivi l'étude de l'influence des éléments Fe et Si sur l'alliage BCo19D et a montré que l'influence bénéfique du silicium seul sur le comportement en oxydation ne se retrouve pas dès lors que la teneur en fer a été diminuée.

2.2 Cas du fibrage à 1200°C

2.2.1 Mise au point de l'alliage BCo69

Afin de permettre aux alliages à base de cobalt d'être utilisés en fibrage à plus haute température (1200°C), P. Berthod [4,5] a cherché à obtenir à la fois un plus haut degré de réfractarité que le BCo19 et des phases renforçatrices à la fois plus nombreuses et plus stables à très haute température. En effet, si à 1050°C, la ruine des assiettes est provoquée par l'oxydation et la corrosion, ce sont les défaillances mécaniques du matériau qui sont la cause de la ruine de l'assiette à 1200°C plus que l'oxydation et la corrosion. C'est pourquoi il est nécessaire pour le fibrage à 1200°C de privilégier les propriétés mécaniques pour le matériau constitutif de l'assiette.

Parmi tous les alliages testés, seuls quelques-uns seront cités ici afin de comprendre ce qui a conduit au choix du BCo69 : il s'agit des alliages BCo70 et BCo84, dont les compositions sont données dans le Tableau I-3 :

Tableau I-3 : Compositions chimiques massiques des alliages BCo69, BCo70 et BCo84

Alliage	Co	Ni	C	Cr	Ta
BCo69	Base	8,68	0,37	28,3	5,80
BCo70	Base	8,86	**0,98**	29,0	5,80
BCo84	Base	8,94	**0,49**	29,0	**8,53**

2.2.1.1 Transition vers les alliages 100% TaC

La température de solidus de l'alliage contenant des carbures de chrome eutectiques (BCo70) est relativement basse (~1250°C) par rapport à la température de fibrage. De plus, lors d'une exposition à haute température (>1200°C), les carbures de chrome ne sont plus stables et ont tendance à partiellement disparaître provoquant ainsi une diminution sensible de la résistance mécanique de l'alliage à haute température.

Si l'alliage ne contient que des carbures de tantale eutectiques, la température de solidus est alors plus élevée vers 1300°C. De plus, ces carbures sont beaucoup plus stables que les carbures de chrome et de fait, à haute température, les propriétés mécaniques de l'alliage sont conservées. Ceci provient du caractère carburigène plus important du tantale par rapport au carbone tant que la teneur atomique en carbone n'est pas excédentaire par rapport à celle en tantale (rapport atomique Ta/C inférieure à 1).

Les propriétés mécaniques à 1200°C de l'alliage BCo69 (2 $\mu m.h^{-1}$ sur 70h en fluage en flexion 3 points sous une charge de 31MPa) sont bien meilleures que celles du BCo19 (14 $\mu m.h^{-1}$ pendant 50h pour les mêmes conditions d'essai) [6].

L'alliage BCo69 est le premier alliage de fonderie qui a permis à des assiettes de fibrage de diamètre 400 mm de fibrer à 1200°C jusqu'à presque 400h [6].

2.2.1.2 Quelle quantité de TaC ?

Les carbures TaC sont des renforts efficaces et stables à haute température. La température de fusion de l'eutectique « matrice + carbures TaC » auxquels ils participent est plus élevée que pour celui impliquant des carbures de chrome. Ceci permet de conserver une température de solidus élevée pour l'alliage. En passant de l'alliage BCo19 au BCo69, la quantité de carbures TaC a été doublée tout en supprimant les carbures de chrome entraînant une amélioration des propriétés mécaniques. L'objectif a été de continuer d'augmenter la quantité de TaC pour observer si ces propriétés pouvaient être encore améliorées. Cela a été réalisé avec l'alliage BCo84 enrichi en carbone et en tantale par rapport au BCo69. Celui-ci présente un réseau de carbures TaC très dense et surtout interconnecté. Les propriétés mécaniques de cet alliage (2 $\mu m.h^{-1}$ sur 163h [6]) se sont révélées meilleures que celles de l'alliage BCo69. Mais, l'interconnexion du réseau de carbure a nuit à la ductilité et à la ténacité de l'alliage, avec en conséquence une accélération de la fissuration responsable de certaines ruptures brutales des assiettes essayées. De ce fait, la grande disparité entre les

durées de vie et le risque d'explosion des assiettes essayées ont conduit à abandonner l'alliage BCo84.

2.2.2 Exploration d'autres systèmes à base de cobalt renforcés par des carbures MC

Les précédents travaux ont permis de constater la bonne aptitude des carbures TaC à assurer de bonnes propriétés mécaniques pour les alliages à base de cobalt en fibrage du verre fondu jusqu'à 1200°C (haute réfractarité et bonne stabilité). A haute température, leur fraction volumique et leur morphologie sont longtemps conservées.

Toutefois, il existe d'autres éléments métalliques capables de former des carbures MC (Nb, Ti, Hf, Zr, …) susceptibles de conduire à des propriétés encore meilleures. Ces éléments ont d'abord été testés en remplacement total du tantale, puis en substitution partielle de ce dernier (carbures (Ta,M)C). Ces essais ont eu pour but d'étudier la morphologie et la stabilité de ces carbures dans l'optique de trouver des carbures MC encore plus bénéfiques pour les alliages que les carbures de tantale TaC.

2.2.2.1 Substitution totale des carbures TaC par des carbures MC

La suite des travaux de P. Berthod [7], suivis de ceux de la thèse de S. Michon [8] ont concerné le remplacement total du tantale dans les carbures renforçateurs du BCo69. Les nouveaux alliages ont été élaborés et caractérisés en termes de la réfractarité, de stabilité microstructurale ainsi que de comportement en oxydation à 1200°C. Une partie des compositions élaborées est rappelée dans le Tableau I-4

Tableau I-4 : Compositions chimiques massiques des alliages BCo69, CH2, HfC3, CH3, CH10, TiC1 et TiC4

Alliage	Co	Ni	C	Cr	Ta	Nb	Hf	Zr	Ti
BCo69	Base	8,68	0,37	28,3	5,80	/	/	/	/
CH2 [7]	Base	8	0,4	30,0	/	**3**	/	/	/
CH3 [7]	Base	8,7	0,4	30,0	/	/	**6**	/	/
CH10 [7]	Base	8	0,4	30,0	/	/	/	**3**	/
HfC3 [8]	Base	8	0,4	28,4	/	/	**3**	/	/
TiC1 [8]	Base	8,7	0,4	28,4	/	/	/	/	**1,6**
TiC4 [8]	Base	8,7	0,4	28,4	/	/	/	/	**3**

P. Berthod a observé que le remplacement du tantale par **du niobium** a conduit à l'obtention d'un réseau de carbures dont la morphologie est identique à celle des carbures TaC de l'alliage BCo69. Cependant, la stabilité à haute température du réseau de carbures NbC s'est révélée mauvaise avec une disparition rapide de ces carbures entraînant probablement une diminution importante de la résistance mécanique. Par ailleurs, la tenue en oxydation du nouvel alliage s'est montrée nettement moins bonne que pour le BCo69 (cinétique de prise de masse 100 fois plus rapide). Ces mauvaises propriétés ont conduit à l'abandon du niobium comme élément de substitution du tantale dans les carbures MC.

En ce qui concerne les alliages contenant de **l'hafnium**, la substitution équimolaire du tantale par ce deuxième élément a entraîné la formation d'un réseau de carbures dense et très stable à haute température. L'alliage contenait de plus quelques particules compactes d'hafnium pur. Pour avoir une microstructure comparable à l'alliage BCo69, S. Michon a réduit le rapport Hf/C de 1 à 0,5 (alliage HfC3). En oxydation, l'alliage avec le rapport Hf/C égal à 1 a montré un mauvais comportement, peut-être dû à la présence de particules d'hafnium pur, à la différence de l'alliage avec Hf/C égal à 0,5 dont le comportement a été correct. Il a été constaté de plus que la substitution du tantale par de l'hafnium a conduit à une amélioration de la réfractarité de l'alliage.

Par la suite, P. Berthod a tenté de remplacer le tantale par **du zirconium**. Le réseau de carbures était similaire à celui obtenu avec l'hafnium avec également la présence de particules compactes de Zr pur. L'oxydation catastrophique qui peut être dans ce cas aussi due à la présence de ces particules et la dégradation de la réfractarité ont conduit à ne plus considérer cet élément pour la substitution en tantale.

Enfin, S. Michon a montré que la substitution du tantale par **le titane** avec un rapport M/C égal à 1 entraîne la formation d'un réseau de carbures très faible. L'augmentation du rapport (cas de l'alliage TiC1 avec Ti/C = 1,9) a en revanche permis d'obtenir un réseau de carbures similaire à celui de l'alliage BCo69. Une exposition à haute température a provoqué une fragmentation moins importante des carbures, comportement potentiellement bénéfique à la tenue mécanique. Cependant, la réfractarité plus faible (diminution d'environ 40-50°C par rapport au BCo69) et la mauvaise tenue à l'oxydation (forte prise de masse et reprise d'oxydation) n'ont pas permis de retenir le titane pour un remplacement total du tantale.

Le remplacement total du tantale par un autre élément carburigène s'est donc révélé peu satisfaisant, quelle que soit l'identité du nouvel élément. En effet, aucun n'a permis d'améliorer significativement l'ensemble des propriétés de l'alliage BCo69.

2.2.2.2 Substitution partielle des carbures TaC par des carbures (M,Ta)C

S. Michon [8] a ensuite élaboré des alliages en ne substituant que partiellement le tantale par d'autres éléments MC-formeurs. Les compositions de quelques uns des alliages étudiés sont données dans le Tableau I-5.

Tableau I-5 : Compositions chimiques massiques des alliages de type "(Ta,M)C"

Alliage	Co	Ni	Cr	C	Ta	Ti	Hf	Zr
BCo69	Base	8,7	28,4	0,4	5,8	/	/	/
TaTiC4					**3**	**1,5**	/	/
TaTiC5					**4**	**1**	/	/
HfTaC4					**3**	/	**3**	/
TaZrC2					**3**	/	/	**1,5**
TaZrC4					**5,8**	/	/	**0,5**

L'étude de ces alliages a également été réalisée en caractérisant la réfractarité, la stabilité microstructurale et le comportement en oxydation à 1200°C. S. Michon a aussi étudié leurs comportements en corrosion en milieu verre fondu et leurs comportements mécaniques (fluage 3 points).

Il a observé que la **substitution partielle par du titane** doit rester relativement limitée (moins de 1,6% massiques de Ti) pour éviter une diminution sensible de la réfractarité de l'alliage. Ces alliages ont eu un comportement en oxydation assez similaire à celui de l'alliage BCo69. Les propriétés mécaniques en fluage 3 points sont nettement améliorées, avec une diminution de la vitesse de déformation respectivement d'un facteur 20 et 6 pour les alliages TaTiC4 et TaTiC5 par rapport au BCo69. La substitution en titane n'a par contre pas modifié le comportement en corrosion par le verre fondu.

Il a ensuite constaté que pour certaines teneurs de **substitution partielle du tantale par de l'hafnium**, les propriétés de l'alliage peuvent devenir meilleures. En effet, au-delà de 4% d'hafnium, le comportement de l'alliage s'est dégradé fortement en oxydation tandis

qu'en dessous de 2,5%, le gain en réfractarité n'est plus significatif. Entre 2,5 et 4% d'hafnium, le gain en réfractarité important (~40°C) est sans doute à rapprocher de la grande réfractarité et de la stabilité des carbures HfC. De plus, dans cette fourchette de teneur en hafnium, les tenues en oxydation et en corrosion sont maintenues à un bon niveau. Pour finir, rappelons aussi que S. Michon a obtenu une légère amélioration du comportement mécanique pour l'alliage HfTaC4.

Enfin, les résultats d'une **substitution partielle du tantale par du zirconium** sur les propriétés de l'alliage ont été similaires à ceux obtenus avec l'hafnium. S. Michon a constaté qu'un domaine {0,5-1,2%} de teneurs intéressantes existait pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment dans le cas de l'hafnium. Au sein de ce domaine, la stabilité microstructurale et la réfractarité sont améliorées sans qu'il n'y ait de détérioration du comportement en oxydation et en corrosion. L'alliage contenant 0,5%Zr s'est montré plus résistant en fluage que l'alliage BCo69.

A la suite de ces différentes études, plusieurs alliages se sont révélés intéressants mais c'est l'alliage TaTiC4 qui a présenté le meilleur compromis et qui a été retenu. Sa tenue en fluage 3 points s'est montrée particulièrement intéressante : à 1250°C sous 31MPa : 1,1 $\mu m.h^{-1}$ de déformation contre 3,5 $\mu m.h^{-1}$ pour le BCo69 [9]). Des essais prometteurs sur assiettes industrielles ont été réalisés avec cet alliage et actuellement, c'est une variante optimisée qui est couramment utilisée pour le fibrage à 1200°C.

2.2.3 Amélioration du TaTiC4

Dans le but d'augmenter encore les durées de vie des assiettes de fibrage en TaTiC4, des travaux se sont poursuivis pour améliorer les propriétés mécaniques de cet alliage en travaillant en laboratoire sur la composition ou en exploitant la banque de données des compositions élaborées industriellement et les durées de vie des assiettes TaTiC4 obtenues.

2.2.3.1 Etude sur la composition chimique de l'alliage

A.S. Renck [3] a mené sa recherche doctorale à la fois sur les alliages pour 1050°C dans la suite des travaux de J. Di Martino, cités précédemment, et sur les alliages pour

1200°C dans la continuité de S. Michon. Dans ce deuxième cadre, elle a testé l'influence de plusieurs éléments sur les caractéristiques de l'alliage TaTiC4 dont les compositions sont données dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Compositions chimiques massiques des différents alliages élaborées dérivant de l'alliage TaTiC4

Alliage	Co	Cr	Ni	Ta	Ti	C	Fe	W	Mo	T début de fusion (°C)
TaTiC4	**Base**	**28,4**	**8,7**	**3,0**	**1,5**	**0,4**	**2,5**	**/**	**/**	**1323**
TaTiC4-0Ni ou TaTiC18	Base	28,4	**< 2,0**	3,0	1,5	0,4	2,5	/	/	1327
TaTiC4-5Fe	Base	28,4	8,7	3,0	1,5	0,4	**5**	/	/	1321
TaTiC4-15Fe	Base	28,4	8,7	3,0	1,5	0,4	**15**	/	/	1321
TaTiC4-5W	Base	28,4	8,7	3,0	1,5	0,4	2,5	**5**	/	1302
TaTiC4-5Mo	Base	28,4	8,7	3,0	1,5	0,4	2,5	/	**5**	1266

La suppression du nickel a permis d'augmenter légèrement la température de début de fusion comme pour l'alliage BCo69. Un surplus de fer n'a rien apporté tandis que l'ajout de tungstène ou de molybdène a diminué cette température de début de fusion.

La stabilité des carbures a été testée à l'aide d'une exposition de 100 heures à 1200°C à l'air. Toutes ces modifications de composition (Ni, Fe, W) ont provoqué une fragmentation et une oxydation plus importantes. L'alliage avec du molybdène a été totalement consommé par oxydation.

Au final, ces différents essais n'ont apporté aucune amélioration.

2.2.3.2 Etude statistique d'assiettes en alliages renforcés par (Ta,Ti)C

L'utilisation industrielle permanente de l'alliage TaTiC4 a permis de réaliser une étude statistique. L. Héricher [10] a réalisé une partie de son stage post-doctoral sur ce sujet. Il a expertisé un très grand nombre d'assiettes élaborées en TaTiC4 afin de comprendre l'influence des différents paramètres d'élaboration sur la durée de vie. Pour cela, différents paramètres ont été mesurés ou observés comme la réfractarité de l'alliage, le type et le nombre de défauts : amas, porosités, inclusions, etc., et les durées de vie finales mais aussi les modes de dégradation et les causes d'arrêt.

En tenant compte des paramètres cités ci-dessus et grâce à l'utilisation de MODDE7 qui est un logiciel permettant d'analyser et d'optimiser un plan d'expérience, il a été possible d'ajuster la composition de l'alliage pour maximiser la durée de vie. Cela a consisté à abaisser la teneur en titane à 1,2% au lieu de 1,5% et celles des éléments minoritaires. Il a aussi mis en évidence que les alliages avec une haute température de solidus ont généralement présenté des durées de vie élevées. Contre toute attente, il n'y a pas de véritable corrélation entre les défauts et les durées de vie des assiettes.

2.2.4 Amélioration de la réfractarité

L. Héricher a confirmé à l'aide du logiciel Thermo-Calc que la diminution du chrome ou du nickel pourrait entraîner une augmentation de la température de début de fusion. La diminution d'un pourcent de chrome augmenterait respectivement de 3,1°C et 2,5°C pour les alliages BCo69 et TaTiC4 tandis que la diminution d'un pourcent de nickel pourrait entraîner une augmentation de 3,8°C et 3,3°C respectivement.

Suite à cela, L. Héricher a élaboré un alliage TaTiC4 très appauvri en nickel, poursuivant l'étude débutée par A.S. Renck pour arriver à l'alliage TaTiC18 [11] (cf. Tableau I-6). Cet alliage a montré une résistance en fluage en mode 3 points à 1250°C sous 31 MPa améliorée avec une vitesse de déformation réduite de 17,7 à 4,1 $\mu m.h^{-1}$. Cet alliage a fait l'objet d'essais sur assiette avec pour résultat une durée de vie maximale passant de 229 à 282h. Cependant, l'absence de nickel a entraîné une perte de ductilité de l'alliage et une plus grande difficulté d'usinage. Sont également apparus des problèmes de reproductibilité des durées de vie. Cet alliage a finalement été abandonné pour l'application.

On peut ajouter que P. Lemoine a ainsi élaboré plusieurs alliages dérivant des BCo69, BCo84 et TaTiC4, appauvris en chrome et/ou en nickel [12]. Il a ainsi trouvé que l'appauvrissement en chrome a permis d'améliorer la réfractarité de l'alliage tandis que celui en nickel par contre n'a pas eu d'influence. Jusqu'à 20% de chrome, le comportement en oxydation est resté acceptable mais en dessous de cette valeur, l'oxydation a commencé à devenir catastrophique.

2.2.5 Travaux sur de nouvelles bases

Une dernière voie a été de modifier la base de l'alliage. Le premier essai a consisté à utiliser le renfort eutectique interdendritique (Ta,Ti)C dans un alliage de matrice plus réfractaire que le cobalt : le fer, en conservant les mêmes teneurs en tantale, titane et carbone. Les travaux de P. Berthod *et al.* [13] ont montré que les alliages à base de fer renforcés par des carbures TaC pouvaient présenter des températures de solidus très élevées (T>1390°C), ce qui est potentiellement bénéfique pour une grande résistance au fluage. L. Héricher a élaboré des alliages basés sur l'alliage TaTiC4 en remplaçant le cobalt par du fer. Cette modification a permis d'augmenter la réfractarité de l'alliage tout en conservant les renforts mécaniques et un comportement correct en oxydation. Cependant, la tenue mécanique de ces alliages s'est révélée mauvaise en raison de la matrice ferritique de l'alliage (cubique centré : réseau non compact). La vitesse de déformation en fluage 3 points à 1250°C sous 31MPa s'est trouvée accrue d'un facteur 1000 par rapport aux alliages à base de cobalt.

Le second essai a consisté à étudier des alliages ayant une base plus réfractaire comme ceux à base de nickel-fer et de changer le mode de renforts mécaniques (particules intermétalliques ou éléments plus ou moins lourds en solution solide). Les alliages nickel-fer sans renforts présentaient des températures de fusions très élevées (T>1400°C). Il a ensuite été tenté d'ajouter du titane ou du tantale pour renforcer mécaniquement l'alliage. Ces ajouts ont entraîné une diminution sensible de la température de début de fusion, due à l'apparition d'une seconde phase riche en élément d'addition. Par contre, le comportement en oxydation est resté correct. Ces premiers résultats un peu décevants ont fait que ces alliages n'ont pas été davantage étudiés, notamment sur le plan de leurs propriétés mécaniques.

3. Objectifs

La présente thèse s'inscrit dans la démarche générale de Saint-Gobain pour accéder à des températures de fibrage plus importantes, et à de plus longues durées de vie des assiettes. Ces augmentations passent par l'amélioration du matériau constitutif de l'assiette et de ses propriétés de résistance aux différentes sollicitations (chimiques, mécaniques). Ces travaux concerneront majoritairement le fibrage à haute température (1200°C) mais aussi le fibrage du verre CM210 à 1050°C.

Pour le fibrage à haute température, ces travaux sont dans la continuité de ceux réalisés par P. Berthod, S. Michon, A.S. Renck, L. Héricher et P. Lemoine qui avaient permis aux assiettes de fibrage en superalliages basées sur le cobalt de travailler à 1200°C en commençant avec l'alliage BCo69. Ce dernier a ensuite été remplacé par le TaTiC4, puis par un TaTiC4 optimisé. L'alliage TaTiC18, le dernier émergeant de ces travaux, n'a été que peu utilisé avant d'être finalement abandonné.

Les présents travaux ont pour objectif de poursuivre l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages actuellement utilisés. Une première voie a consisté à découpler les propriétés du cœur de l'alliage des propriétés de surface. Le cœur de l'alliage doit présenter une haute réfractarité, une grande stabilité des renforts interdendritiques et une bonne tenue mécanique, tandis que la surface doit être très résistante à l'oxydation et à la corrosion. La solution envisagée a été d'abaisser la teneur en chrome à cœur afin d'augmenter la réfractarité et peut-être la tenue mécanique, et d'enrichir la surface en chrome pour maintenir une bonne tenue en oxydation et en corrosion. Une seconde voie d'amélioration a consisté à changer la base de l'alliage en passant à des bases plus complexes (Co-Ni-Fe) et en utilisant différents types de renfort mécanique (précipitation de particules intermétalliques, éléments lourds en solution solide, …).

Pour le fibrage à 1050°C, ces travaux succèdent à ceux de P. Berthod, J. Di Martino et A.S. Renck qui ont créé et successivement amélioré la composition de l'alliage actuellement utilisé : le BCo19, BCo19D, BCo19ASR. La présente étude se concentrera sur l'amélioration de la résistance à l'oxydation (principale cause de la ruine de ces assiettes) de cet alliage, soit par la création d'un enrichissement en chrome à la surface, soit par l'ajout d'un élément réactif connu pour améliorer les propriétés en oxydation comme par exemple l'yttrium.

[1] Brevet d'invention FR 97/12088, P. BERTHOD, C. LIEBAUT, J.L. BERNARD, Isover Saint-Gobain
[2] J. DI MARTINO, "Oxydation à haute température et corrosion par le verre C3 de superalliages base Cobalt", *Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I,* **2002**
[3] A.S. RENCK, *travaux de thèse*, **2003-2006**
[4] P. BERTHOD, "Microstructure des alliages base cobalt à très haute température", *Rapport interne LCSM,* **mars 2000**
[5] P. BERTHOD, "Evolution microstructurale au cours du temps des alliages base cobalt exposés à une très haute température", *Rapport interne LCSM,* **juin 2000**
[6] Brevet d'invention FR 00/06583, P. BERTHOD, J.L. BERNARD, C. LIEBAUT, Isover Saint-Gobain, Saint-Gobain SEVA

[7] P. BERTHOD, "Etude d'alliages base cobalt renforcés par des carbures de type MC", *Rapport interne LCSM*, **juin 2000**

[8] S. MICHON, "Optimisation métallurgique et mécanique de superalliages base cobalt pour usage verrier à 1200°C", *Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I*, **2004**

[9] Brevet d'invention FR 03/13890, J.L. BERNARD, C. LIEBAUT, P. BERTHOD, S. MICHON, Isover Saint-Gobain, Saint-Gobain SEVA

[10] L. HERICHER, "Etude de l'influence des paramètres métallurgiques sur la durée de vie des assiettes de fibrage", *rapport de post-doc,* **juillet 2007**

[11] Brevet d'invention FR 09/071847, J.L. BERNARD, P. BERTHOD, L. HERICHER, C. LIEBAUT, S. MICHON, Isover Saint-Gobain, Saint-Gobain SEVA

[12] P. LEMOINE, "Synthèse et caractérisation d'alliages réfractaires base cobalt et base nickel-fer pour application à haute température", *Rapport Master 2*, **Septembre 2008**

[13] P. BERTHOD, Y. HAMINI, L. ARANDA, L. HERICHER, "Experimental and thermodynamic study of tantalum-containing iron-based alloys reinforced by carbides: Part I - Case of (Fe, Cr)-based ferritic steels", *Calphad : Computer Coupling of Phase Diagrams et Thermochesmitry*, *31(3), p351-360*, **2007**

Chapitre II : Etude bibliographique

Des alliages à base de cobalt simples existaient déjà au début du 20^{e} siècle, avec des compositions chimiques et des modes d'élaboration proches de ceux actuellement utilisés. Vers la fin des années 30, les besoins croissants de l'industrie aéronautique américaine induisent un développement accéléré des superalliages à base de cobalt. Cependant, les caractéristiques relativement peu intéressantes des premiers alliages élaborés comme une ductilité insuffisante, et la difficulté d'approvisionnement en cobalt pendant la guerre de Corée notamment, freinèrent la recherche dans ce domaine au profit de celle sur les alliages à base de nickel. Dans les années 60, la généralisation des turboréacteurs au sein desquels des caractéristiques très spécifiques sont demandées, a entraîné un regain d'intérêt pour des alliages aux caractéristiques intéressantes à plus faible température. De nos jours, les superalliages à base de cobalt sont largement utilisés dans des domaines nécessitant une bonne résistance à l'usure, à la corrosion, à l'oxydation à haute température ainsi que de bonnes propriétés mécaniques à chaud. La biocompatibilité de certains alliages en élargit l'utilisation aux domaines orthopédiques, dentaires, par exemple.

Les superalliages à base de cobalt sont aussi utilisés pour le fibrage du verre fondu, par Saint-Gobain comme par d'autres fabricants de laine d'isolation. Les alliages concernés sont en général tout à fait similaires à ceux utilisés par exemple dans les parties chaudes des turbines aéronautiques, dont « le cahier des charges matériau » est très proche de celui de l'assiette de fibrage. C'est pourquoi, après un rappel général sur les phénomènes et dégradations mécaniques et chimiques rencontrés à haute température sous contraintes mécaniques et au contact d'atmosphères oxydantes, nous ferons un rapide résumé des généralités sur les superalliages. Nous présenterons ensuite une étude bibliographique sur les superalliages à base de cobalt et sur d'autres alliages de fonderie susceptibles de répondre au même cahier des charges, à savoir certains alliages basés simultanément sur le nickel et le fer.

1. Comportement des métaux et alliages métalliques à haute température

1.1 Oxydation à haute température

Quand un métal ou un alliage métallique est exposé à l'air, l'oxygène oxyde la surface de ce dernier, selon l'équation générale (Équation 1) :

$$xM + \frac{y}{2}O_2 \leftrightarrow M_xO_y$$ **Équation 1**

Si un élément est plus oxydable que les autres, l'oxydation est dite sélective. S'il est présent en faible quantité, l'oxyde se forme dans la sub-surface de l'alliage et de fait, l'oxydation est dite sélective interne ou simplement interne. S'il est en quantité suffisante, l'oxyde formé va croître en surface pour former une couche continue et l'oxydation est alors dite sélective externe ou simplement sélective. Cette couche est une barrière qui ralentit l'oxydation au fur et à mesure qu'elle s'épaissit (Figure II-1) [1].

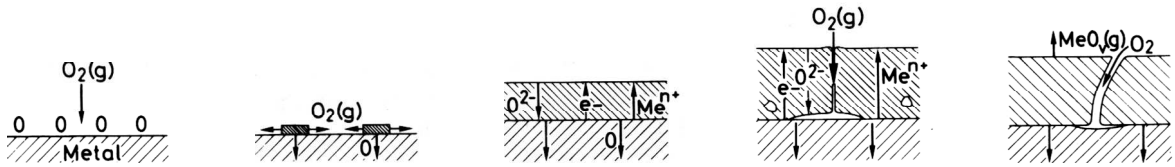


Figure II-1 : Schéma de quelques étapes typiques de l'oxydation d'un métal en présence d'oxygène

La vitesse d'oxydation d'un métal ou d'un alliage métallique dépend de la vitesse de diffusion des ions concernés au travers de la couche d'oxyde formée. Cette diffusion est possible grâce aux défauts naturellement présents dans le réseau cristallin de l'oxyde (les défauts de Frenkel et de Schottky) et elle peut être facilitée de plus par un écart à la stœchiométrie de l'oxyde, comme dans le cas de l'oxyde de nickel ($Ni_{1-x}O$) ou de celui de cobalt ($Co_{1-x}O$). La vitesse d'oxydation dépend aussi de la compacité et de l'adhérence de cette couche d'oxyde externe.

Certains éléments forment des oxydes qui ne possèdent pas ou très peu d'écart à la stœchiométrie. La diffusion des espèces se fait alors essentiellement au moyen des défauts de Frenkel ou de Schottky, bien moins nombreux que les défauts résultant d'un écart à la stœchiométrie. De ce fait, la diffusion ionique est plus lente à travers l'oxyde ce qui permet de ralentir l'oxydation.

Ces éléments comme l'aluminium, le chrome ou le silicium sont généralement ajoutés dans les alliages dans le but de former leurs oxydes respectifs (alumine, chromine, silice) en surface. Ces alliages sont alors appelés respectivement : alumino-formeurs, chromine-formeurs et silico-formeurs.

Pour les alliages en surface desquels l'oxydation est celle du chrome, la réaction s'écrit :

$$2Cr + \frac{3}{2}O_2 \leftrightarrow Cr_2O_3 \qquad \text{Équation 2}$$

Dès qu'il existe une couche d'oxyde compacte et continue séparant l'alliage de l'atmosphère oxydante, le facteur limitant de la réaction est la diffusion des espèces au travers de la couche d'oxyde. La cinétique peut alors s'écrire :

$$\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{K_p \times t} \qquad \text{Équation 3}$$

Δm étant la prise de masse totale de l'alliage, S sa surface, K_p la constante parabolique d'oxydation et t le temps

Cette loi, qui résulte de la théorie de Wagner, traduit le fait qu'après la prise de masse initiale très rapide pour former l'oxyde, ce dernier joue ensuite le rôle de barrière ralentissant la prise de masse. La vitesse de prise de masse est alors inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde.

La constante parabolique d'oxydation Kp est reliée aux coefficients de diffusion D_m et D_o du métal et de l'oxygène dans la couche d'oxyde M_xO_y par la loi suivante :

$$K_p = \frac{[O]}{2b} \int_{\ln P_{M/O}}^{\ln P_{O/G}} (D_o + \left|\frac{Zm}{Zo}\right| \times D_m)\, d \ln P_{O2} \qquad \text{Équation 4}$$

En désignant par [O] la concentration d'oxygène dans l'oxyde, par $P_{M/O}$ et $P_{O/G}$ les concentrations partielles en oxygène aux interfaces Métal/Oxyde et Oxyde/Gaz et par Z_M et Z_O les valences de M et de O

Cette théorie est très couramment utilisée mais peu de cas expérimentaux répondent à l'ensemble des approximations ayant conduit à l'élaboration de ce modèle. En effet, cette loi

n'est théoriquement valable que si la couche est continue et d'épaisseur homogène. Or, dans la réalité, l'oxyde est susceptible de se détacher ou de se fissurer exposant alors le métal nu à l'atmosphère oxydante. Il faut dans ce cas ajouter un terme linéaire en racine carrée au dernier terme de l'Équation 3.

Dans le cas des alliages chromine-formeurs, un phénomène supplémentaire intervient à partir de 1000°C [2].A ces températures, la chromine est susceptible de s'oxyder en CrO_3 volatil à l'interface oxyde-gaz. Cette réaction s'écrit (Équation 5) :

$$^2/_3\, Cr_2O_{3\,(s)} + O_{2\,(g)} \leftrightarrow {}^4/_3\, CrO_{3\,(g)} \qquad \textbf{Équation 5}$$

Sa vitesse est à peu près constante avec le temps contrairement à la cinétique d'oxydation du chrome qui est parabolique, du fait qu'elle ne dépend pas d'une épaisseur de produit d'oxydation contrairement à la précédente. La cinétique de volatilisation, caractérisée par sa constante K_v, peut être déterminée en ajustant la courbe de prise de masse par l'expression donnée dans l'Équation 6 [3] :

$$\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{K_p \times t} - K_v \times t \qquad \textbf{Équation 6}$$

Une seconde technique a été utilisé par Gaillard-Allemand [4] et Diliberto *et al.* [5]. Elle est décrite dans l'Équation 7 avec laquelle ils ont cherché à reproduire la courbe expérimentale en agissant sur les paramètres k' (taux de volatilisation) et B (constante).

$$dm = \frac{K_p}{m} \times dt - K_v \times dt \text{ avec } m = m + k' \times t \times B \text{ et } m = \frac{m}{S} \qquad \textbf{Équation 7}$$

Une troisième méthode, utilisée plus récemment par Berthod [6] consiste à représenter la variation du produit de la prise de masse par sa propre dérivée en fonction de l'opposé de celle-ci afin d'extraire simplement les valeurs de K_p et K_v respectivement abscisse à l'origine et opposé de la pente de la partie de droite obtenue (Équation 8).

$$m\frac{dm}{dt} = K_p - K_v \times m \text{ avec } m = \frac{m}{S} \qquad \textbf{Équation 8}$$

Des phénomènes mécaniques concernant l'oxyde externe viennent s'ajouter aux phénomènes précédents pour déterminer la tenue sur le long terme. Un décollement local de l'oxyde externe peut se produire sous l'effet de contraintes internes de compression augmentant au fur et à mesure de la croissance de l'oxyde. Ces contraintes de croissance sont

liées au ratio des volumes molaires (oxyde sur métal) appelé coefficient de Pilling et Bedworth. Un second phénomène mécanique apparaît lorsque la température varie en cours d'oxydation. Ce phénomène qui conduit au détachement et à la perte de l'oxyde externe en oxydation cyclique, vient de la différence de coefficient de dilatation entre l'oxyde (faible α) et l'alliage métallique (plus forte valeur de α).

1.2 Corrosion en milieu fondu

Un autre cas de détérioration chimique que peuvent subir les alliages à haute température, est la corrosion par des substances liquides comme les sulfates ou les verres fondus. Les premiers peuvent se rencontrer pour les aubes de turbines travaillant à des températures moyennes auxquelles les sulfates, formés à partir de l'oxydation du soufre présent dans le kérosène et du chlorure de sodium de l'atmosphère, se condensent sur la surface des aubes de turbines. Les seconds ne sont autres que la matière industriellement travaillée par les outils de fibrage.

Les verres fondus ont une structure macromoléculaire et ils sont constitués d'oxydes de trois types. Les oxydes **formateurs** permettent de créer des ponts oxygénés formant le squelette du verre (cas des oxydes de Si, P, …). Les oxydes **modificateurs** s'insèrent dans le réseau rompant des liaisons oxygénées (oxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux). Il y a aussi les oxydes **intermédiaires**, dont le comportement est lié à leur teneur (oxyde de Pb, Al, …). Ces verres sont caractérisés par leur acidobasicité et leur potentiel d'oxydoréduction.

Le contact entre l'alliage et le verre fondu conduit à une corrosion par les oxydants contenus dans le verre fondu. Par exemple, le dioxygène gazeux dissous ou l'oxyde de Fe^{III} sont des oxydants responsables de la corrosion des alliages. La réaction anodique peut être, dans le cas d'un alliage chromine-formeur, $Cr^{0} \rightarrow Cr^{III} + 3\ e^{-}$.

1.3 Fluage

Les alliages métalliques peuvent aussi être soumis à des contraintes mécaniques alors qu'ils se trouvent à haute température (au sens, proche de leur point de fusion) et ils peuvent alors se déformer par fluage. Ce phénomène, qui devient sensible typiquement à partir de 1000°C pour les superalliages, est dû à la multiplication et au déplacement des dislocations qui conduisent dans le cas de la traction à l'allongement des grains dans le sens de la

sollicitation. La multiplication des dislocations a principalement lieu dans les premiers temps (fluage primaire) tandis qu'ensuite s'établit un équilibre dynamique entre création et annihilation des dislocations (fluage secondaire). Durant le fluage secondaire, pendant lequel la déformation est lente mais constante, l'accumulation des dislocations en surface des grains finit par conduire à l'apparition de microcavités. Quand ces dernières coalescent, débute le stade tertiaire du fluage qui conduit à la rupture du matériau, même si à l'origine, la contrainte appliquée était bien inférieure à la résistance maximale de l'alliage.

2. Les superalliages

2.1 Généralités

Certains alliages métalliques sont conçus pour résister aux 3 types de sollicitations chimiques ou mécaniques précédemment citées. Parmi ces derniers figurent les superalliages.

Ceux-ci sont généralement constitués d'une matrice à base de cobalt, de nickel, de fer ou d'un mélange de ces éléments (cas des alliages nickel-fer). Il existe différentes méthodes d'élaboration de ces superalliages : la fonderie équiaxe sous atmosphère inerte, la solidification dirigée ou monocristalline, la métallurgie des poudres, etc. Après mise en forme, les superalliages subissent généralement un traitement thermique en plusieurs étapes.

Les superalliages contiennent en quantité suffisante de l'aluminium, du chrome ou du silicium leur permettant de former des oxydes stables, continus et protecteurs en surface. Cela leur confère un bon comportement en l'oxydation et/ou en corrosion à haute température. Ces éléments peuvent se trouver dans la matrice ou au sein d'une phase dispersée (composée γ' pour les alliages contenant de l'aluminium ou des carbures pour ceux contenant du chrome).

De plus, ils peuvent être renforcés mécaniquement par :

- la présence en solution solide de certains atomes (Mo, W, Rh, Cr, C, …) entraînant une distorsion locale du réseau qui entrave le déplacement des dislocations
- la présence de composés intermétalliques durcissants (phase γ' principalement) qui sont des phases cohérentes avec la matrice qui distordent cette dernière et entravent également le mouvement des dislocations ; ces phases intermétalliques sont généralement présentes dans les alliages à base de nickel sous la formulation générale $(Ni,Co,Fe)_3(Al,Ta,Ti,Nb)$.

- la présence de carbures (MC, M_6C, M_7C_3, $M_{23}C_6$) qui apparaissent à la solidification aux joints de grains sous la forme de particules compactes, allongées ou formant un eutectique avec la matrice ; ils peuvent aussi être obtenus sous la forme de fines particules dispersées dans la matrice grâce à un traitement thermique approprié (étape de mise en solution suivie d'une étape de précipitation). Ces carbures secondaires, de taille micrométrique permettent de freiner le mouvement des dislocations et donc d'augmenter la résistance au fluage. Les carbures se rencontrent le plus souvent au sein des alliages à base de cobalt du fait qu'ils sont beaucoup moins concernés par le renforcement par γ' que les alliages de nickel.

2.2 Métallurgie des alliages à base de cobalt

Les alliages à base de cobalt sont principalement coulés ou forgés.

Rappelons que le cobalt est un élément de transition présentant une température de fusion de 1495°C, une masse volumique de 8,9 $g.cm^{-3}$ à 25°C et deux structures cristallographiques en fonction de la température : une structure hexagonale en-dessous de 417°C et une structure cubique à faces centrées au-dessus de 417°C.

La matrice austénique peut être stabilisée pour les basses températures par l'ajout de nickel. Ces alliages sont généralement renforcés par carbures en additionnant du carbone, du chrome, du tungstène, du tantale, du niobium, etc., ou par des éléments en solution solide comme par exemple le molybdène ou le tungstène. L'ajout de chrome permet d'obtenir un bon comportement en oxydation à haute température ainsi qu'une bonne résistance en corrosion à chaud [7,8].

2.3 Métallurgie des alliages à base de fer et de nickel

Comme pour les alliages à base de cobalt, ils peuvent être fabriqués par fonderie puis être forgés.

Le fer et le nickel sont aussi deux éléments de transition avec respectivement des températures de fusion de 1538°C et 1455°C, des masses volumiques de 7,8 $g.cm^{-3}$ et de 8,9 $g.cm^{-3}$ à 25°C. En fonction de la température, le fer peut présenter deux structures : une

structure cubique à faces centrées entre 912°C et 1394°C et une structure cubique centrée sur le reste du domaine de température. En revanche, le nickel ne présente que la structure cubique à faces centrées. Les alliages à base de nickel et de fer avec une teneur inférieure à 20% en nickel sont considérés comme des aciers alliés.

L'addition de nickel, d'aluminium ou de titane permet de stabiliser la structure austénitique. Les trois types de renforts qui peuvent être trouvés au sein de ces alliages sont :

- celui par carbures obtenus grâce à la présence de carbone, de chrome, de tantale, de niobium, etc.
- celui par des éléments lourds en solution solide, comme le molybdène, le tungstène, etc.
- celui par des précipités intermétalliques comme par exemple la phase γ' de type $Ni_3(Al,Ti)$, obtenus grâce à un traitement thermique spécifique.

Un bon comportement en oxydation peut être obtenu pour ces alliages grâce à la présence de chrome ou d'aluminium mais seul le chrome leur permet de présenter un bon comportement en corrosion [7,8].

3. Données présentes au sein de la littérature

Après avoir rappelé ces généralités sur les phénomènes et dégradations à haute température et sur les superalliages, nous allons maintenant nous intéresser aux travaux présents dans la littérature, d'abord sur les alliages à base de cobalt puis sur ceux à base de nickel-fer.

3.1 Cas des alliages à base de cobalt

3.1.1 Comportement en oxydation à haute température

3.1.1.1 Eléments principaux

Le cobalt

Il y a plusieurs dizaines d'années, Morin [9] et Snide [10] avaient trouvé que l'oxydation du cobalt pur, sous P_{O_2} = 0,21 atm possède une cinétique parabolique dont quelques valeurs de la vitesse sont rassemblées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Valeurs de Kp pour le cobalt métal sous 0,21 atm d'oxygène entre 600 et 1185°C

Température (°C)	600	700	800	900	985	1000	1068	1150	1185
10^{12} Kp ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	17	59	270	2500	12500	15100	32200	68000	10^5

Ils avaient identifié les oxydes formés en surface des alliages entre 1000 et 1185°C comme étant CoO uniquement. Pour les températures inférieures, ils avaient remarqué que l'oxyde CoO présent était surmonté d'une couche mince et discontinue de Co_3O_4.

Le système binaire cobalt-chrome

L'addition de chrome au cobalt a été également largement étudiée dans la littérature. Phalnikar *et al.* [11] ont étudié l'oxydation de plusieurs alliages binaires Co-xCr entre 900 et 1200°C avec x compris entre 8,85 et 48,50% (Figure II-2). Dans cette étude, l'ajout de chrome avait permis de réduire fortement la cinétique d'oxydation par rapport au cobalt pur. Selon la teneur en chrome présent dans l'alliage, la cinétique d'oxydation varie fortement. Pour les auteurs, ces variations sont dues aux caractéristiques des oxydes formés en surface.

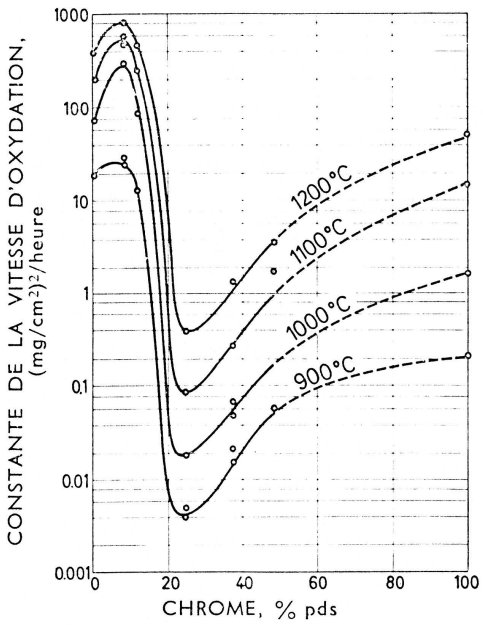


Figure II-2 : Influence de la température et de la teneur en chrome sur la cinétique d'oxydation d'alliages Co-Cr [11]

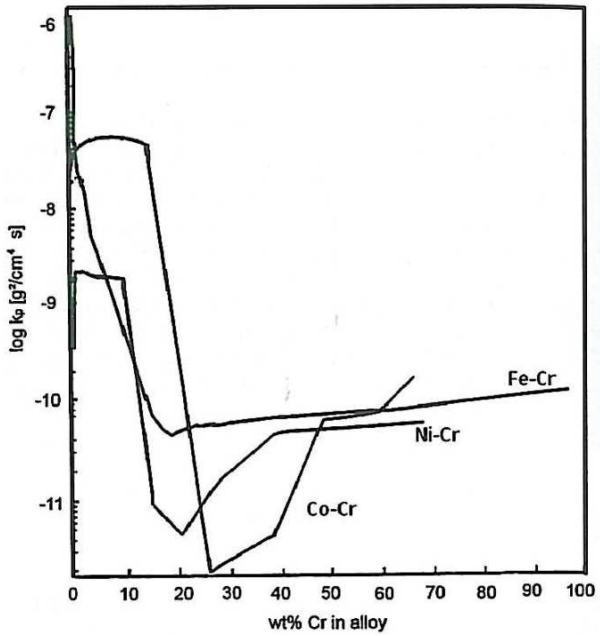


Figure II-3 : Constante parabolique d'oxydation des alliages Co-Cr, Fe-Cr et Ni-Cr à 1000°C sous P_{O_2} = 1 atm [12]

Pour une teneur inférieure à 20%, les constantes d'oxydation Kp sont très élevées. Les faciès d'oxydation révèlent la présence d'oxyde constitué de deux couches : la couche extérieure est constituée uniquement de l'oxyde CoO et la couche interne est constituée des oxydes Cr_2O_3 et $CoCr_2O_4$ dispersés au sein de l'oxyde CoO. La présence de CoO est néfaste pour la tenue à l'oxydation car c'est un oxyde déficitaire en métal, non compact et donc non protecteur. De ce fait, la diffusion cationique se fait à travers la couche interne. L'oxygène, qui diffuse à travers la couche externe, oxyde le métal interne.

Pour des teneurs de l'ordre de 20%, la constante Kp diminue de 3 à 4 ordres de grandeurs par rapport aux alliages à faibles teneurs en chrome. Une seule couche d'oxyde est présente et elle est constituée de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 (majoritaire). L'oxyde CoO et le spinelle $CoCr_2O_4$ peuvent encore être présents. Contrairement à CoO, la chromine forme une couche dense, protectrice et continue qui réduit considérablement la diffusion des espèces et donc la cinétique d'oxydation.

Enfin, pour les teneurs supérieures à 35% de chrome, la constante d'oxydation augmente sans toutefois retrouver les valeurs que l'on peut obtenir pour les faibles quantités de chrome. Par rapport à ces dernières, elle est inférieure d'un à deux ordres de grandeur, et

elle se rapproche de celle du chrome pur. La couche d'oxyde est alors uniquement composée de chromine.

La comparaison avec les binaires Ni-Cr et Fe-Cr à 1000°C a été effectuée par Wood *et al.* [12] (Figure II-3). Les alliages à base de cobalt semblent présenter la meilleure tenue pour des teneurs en chrome comprise entre 25 et 40% massiques. A 1200°C, et pour des teneurs de 35% massiques en chrome, Davin *et al.*[13] ont constaté que l'alliage binaire à base de cobalt présente la meilleure tenue en oxydation : 2,1 mg/cm² pour le Co-35Cr contre 2,4 et 2,7 mg/cm² pour Ni-35Cr et Fe-35Cr.

Les séquences de formation des oxydes sont connues et permettent d'expliquer ces différentes cinétiques. Stott *et al.* [14] expliquent qu'à 1000°C et pour des teneurs en chrome inférieures à 20%, plusieurs oxydes apparaissent. Tout d'abord, CoO et Cr_2O_3 se forment en parallèle puis de façon sous-jacente, des îlots de chromine finissent par former une pellicule continue, puis le spinelle $CoCr_2O_4$ apparaît à l'interface entre ces deux oxydes (Figure II-4).

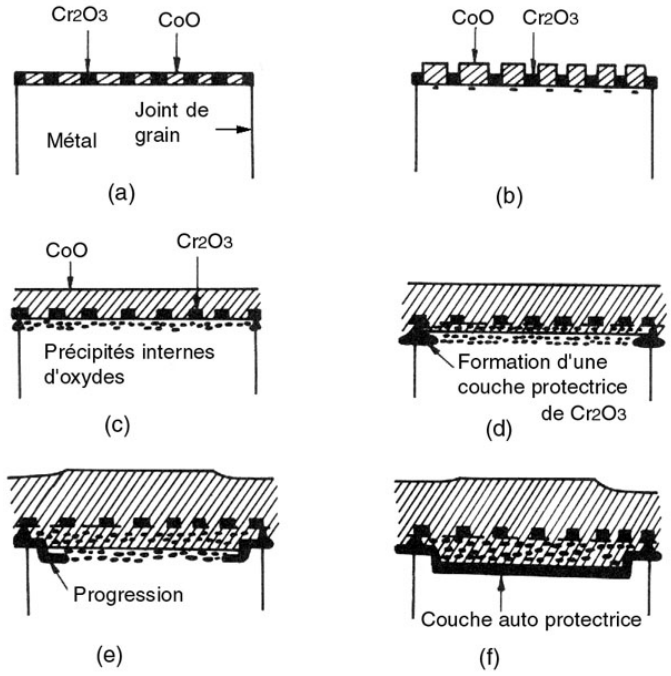


Figure II-4 : Schéma des étapes successives de la formation d'oxydes à la surface d'alliages Co-Cr vers 1000°C, pour Cr < 25 %. Le spinelle $CoCr_2O_4$ est omis pour plus de clarté. [14]

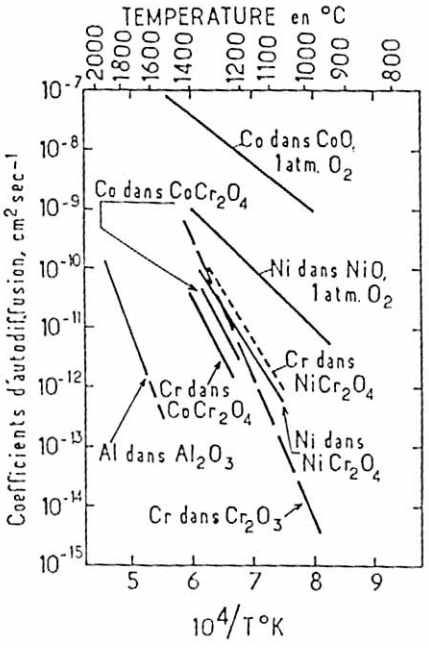


Figure II-5 : Coefficient d'autodiffusion des cations dans CoO, NiO, Cr_2O_3, $NiCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$, et Al_2O_3 [15]

L'oxydation sélective du chrome en chromine est effective pour les teneurs supérieures à 25%, et une seule couche protectrice se forme. Les faibles solubilités et la diffusion de l'oxygène dans l'alliage, liées à une bonne diffusion du chrome vers la surface,

assurent la formation de Cr_2O_3 protecteur à la surface et non une oxydation interne. Selon Kofstad [15], le coefficient d'autodiffusion cationique du chrome dans la chromine ou $CoCr_2O_4$ est inférieur à celui du cobalt dans CoO comme le montre la Figure II-5. De plus, comme la diffusion de l'oxygène dans les oxydes (CoO, NiO, Cr_2O_3, $NiCr_2O_4$ ou $CoCr_2O_4$) est plus lente que celle des cations, l'oxyde Cr_2O_3 permet la réduction de la cinétique et donc la protection de l'alliage.

A la vue de ces résultats, la teneur en chrome dans l'alliage doit être comprise entre 25 et 35% massiques. La suite de ces recherches bibliographiques va se concentrer sur cette base $Co\text{-}_{25\text{-}35}Cr$.

L'addition de carbone au système binaire cobalt-chrome

Après le cobalt, élément de base des alliages et le chrome, présent à la hauteur de plusieurs dizaines de pourcents, le troisième élément important est le carbone, non du fait de sa teneur mais du fait de sa grande importance pour la microstructure. En effet, il permet la formation des carbures nécessaires à un bon comportement mécanique à haute température.

Le carbone peut avoir une influence sur le comportement en oxydation d'un alliage ternaire Co-Cr-C car il détourne une partie du chrome pour former des carbures et de ce fait, il appauvrit la matrice en cet élément. Par exemple, dans le cas où l'on n'aurait que des carbures $M_{23}C_6$, l'ajout de 1% massique de carbone entraîne la diminution de 12,5% de la teneur en chrome dans la matrice [16]. Parmi les résultats de la littérature sur l'oxydation des ternaires Co-Cr-C, nous citerons Durham *et al.* [17] qui montrent que l'addition de carbone entraîne une légère augmentation de la constante d'oxydation à 1000°C sur les alliages Co-25Cr-xC (5900×10^{-12} pour x=0 contre 9700×10^{-12} $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ pour x=1). Il y a aussi les travaux de Berthod [18] sur les alliages Co-30Cr-xC (pour x=0, 0,2, 0,4 et 0,8) entre 1000 et 1200°C. Si à 1000°C, les cinétiques d'oxydation sont paraboliques et sont caractérisées par des K_p assez similaires, ce n'est plus le cas pour les températures plus élevées où la majorité des alliages s'oxydent de manière linéaire. Le réseau de carbures semble toutefois retarder l'échéance à 1100°C pour les alliages à 0,2 et 0,4%C car les carbures facilitent la diffusion du chrome vers la surface.

Ainsi, tous ces résultats laissent penser que c'est la teneur totale en chrome qui conditionne la résistance à l'oxydation et non la teneur dans la matrice.

3.1.1.2 Eléments d'addition

L'addition d'autres éléments à un système binaire Co-Cr peut conduire à une modification de la cinétique d'oxydation. Davin *et al.* [13,19] ont étudié les effets de l'addition de nombreux éléments avec les alliages présentés dans le Tableau II-2. L'étude sur l'aluminium [20,21] et le tungstène [22] a été approfondie par la suite.

Tableau II-2 : Résumé d'essais thermogravimétriques sur des alliages Co-Cr-X

Alliage % massique	Prise de masse (mg/cm²) après 5h					Références
	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	
Co-30Cr	0,09	0,20	0,80	1,70	3,50	[13,19]
Co-30Cr-3Mo	0,60	0,80	1,20	3,00	70,00	[13,19]
Co-30Cr-5W	0,17	0,23	0,36	0,80	2,80	[13,19]
Co-30Cr-1Zr	0,17	0,19	0,38	0,42	1,60	[13,19]
Co-30Cr-10Ni	0,15	0,25	0,35	1,65	2,30	[13,19]
Co-30Cr-1Ti	0,20	0,50	0,80	1,60	2,10	[13,19]
Co-30Cr-1Nb	0,50	0,60	2,00	2,50	24,00	[13,19]
Co-30Cr-1,5Ta	0,39	0,41	0,43	1,50	2,70	[13,19]
Co-30Cr-0,5Ce	0,25	0,55	0,67	0,87	1,15	[13,19]
Co-30Cr-1Al	0,15	0,20	0,50	0,95	1,40	[13,19]
Co-30Cr-0,1B	0,10	0,20	0,50	0,95	1,75	[13,19]
Co-30Cr-0,5Y	0,15	0,25	0,70	1,50	4,50	[13,19]
	Prise de masse (mg/cm²) après 90h					
Co-37Cr			1,90	6,80	12,00	[22]
Co-30Cr-9W			2,90	10,70		[22]
Co-30Cr-17W			1,60	5,30	9,30	[22]
Co-30Cr-26W			2,00	5,20	10,00	[22]

Eléments ayant une influence néfaste

L'ajout **de niobium** dégrade sensiblement la tenue de l'alliage en oxydation. En effet, sa présence entraîne une augmentation de la prise de masse d'un facteur 7 à 1200°C. Cependant, la cinétique reste parabolique.

Le molybdène apparaît également néfaste. Son ajout a entraîné une augmentation de la prise de masse d'un facteur 20 à la même température (1200°C). Cette oxydation devient catastrophique avec une prise de masse linéaire.

Eléments ayant un effet favorable

Des additions **de tantale, de titane** ou **de zirconium** (Cf. Tableau II-2) permet de réduire la prise de masse respectivement de 20, 40 et 55% à 1200°C. **L'aluminium** ou **le cérium** permettent aussi de réduire cette prise de masse.

Stringer et *al.* [23] ont montré que **l'yttrium** ou **l'hafnium** peuvent faire diminuer sensiblement la prise de masse d'un alliage Co-10Cr-11Al quand il est ajouté en faible quantité (Figure II-6), tout en conservant la microstructure de l'alliage. L'yttrium étant un élément très réactif, il a été ajouté sous la forme d'un intermétallique : Co_3Y.

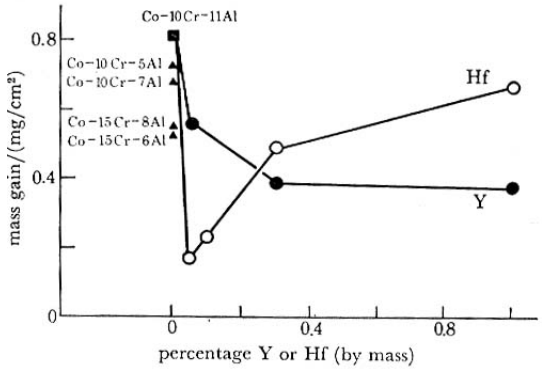


Figure II-6 : Effet de la teneur en Hf et Y sur la prise de masse d'un alliage Co-10Cr-11Al après 100h à 1100°C sous air [23]

Les cinétiques d'oxydation des alliages additionnés d'yttrium ou d'hafnium n'étaient pas modifiées. En fait, la réduction de la prise de masse était due à un raccourcissement des étapes transitoires et à l'accélération de la formation d'une couche de chromine. Ces phénomènes ont été confirmés par Stott *et al.* [24] qui ont de plus précisé le mécanisme : ces deux éléments Hf ou Y s'oxydent avant le chrome et servent de sites de germination à Cr_2O_3, réduisant ainsi la distance entre îlots de Cr_2O_3 et donc le temps de formation d'une couche protectrice continue. Stringer et *al.* [23] ont constaté aussi une amélioration du comportement en oxydation cyclique par réduction de l'écaillage au refroidissement, l'attribuant à une adhérence accrue de l'oxyde sur l'alliage.

De nombreuses hypothèses ont été émises pour expliquer le rôle joué par ces éléments actifs comme l'yttrium ou l'hafnium sur le comportement en oxydation et plus particulièrement sur la meilleure adhérence de la couche d'oxyde (Cr_2O_3 ou Al_2O_3). Ces hypothèses [25,26,27] sont listées ci-dessous :

- Il peut se former, entre le substrat et l'oxyde, une fine couche contenant l'élément actif ; cette dernière permettrait d'accommoder les contraintes résultant d'une différence de comportement mécanique entre le substrat et l'oxyde,
- Une oxydation sélective de précipités métalliques contenant l'élément actif se produirait à l'interface métal/oxyde ce qui améliorerait l'adhérence de la couche d'oxyde (″pegging″),
- Les lacunes formées au cours de la diffusion accompagnant l'oxydation peuvent coalescer sous forme de pores, responsables du décollement de l'oxyde ; ces derniers seraient piégés sur les sites contenant l'élément actif,
- L'adhérence de la couche d'oxyde serait renforcée grâce à l'augmentation de la force des liaisons substrat/oxyde résultant de transfert de charges au sein des orbitales entre les différents éléments de l'alliage et l'oxygène [28],
- La présence de ces éléments induirait une modification des phénomènes de diffusion conduisant à la formation des oxydes Cr_2O_3 ou Al_2O_3. L'incorporation d'yttrium dans la couche d'oxyde peut en effet avoir deux conséquences sur la diffusion en volume et aux joints de grains des espèces Al, Cr et O ; la première découlerait de l'effet donneur de Y^{3+} se substituant à Al^{3+} ou Cr^{3+}, et la seconde résulterait de la précipitation dans les joints de grains de l'oxyde protecteur de particules de type $Y_aM_bO_{3(a+b)/2}$ où M = Al ou Cr [29,30],
- La plasticité des couches d'oxydes serait améliorée par la présence d'éléments actifs, dont les produits d'oxydation contribueraient à limiter la taille des grains de Cr_2O_3 ou Al_2O_3 [31],
- Le piégeage d'impuretés telles que le souffre, empêchant leur ségrégation à l'interface métal/oxyde serait une dernière explication [27,32,33].

Przybylski *et al.* [30,34] puis récemment Jin *et al.* [35] ont étudié sur des alliages binaires Co-Cr l'influence de l'implantation d'yttrium sur leur comportement en oxydation à 1000°C. Ceci a permis de diminuer la cinétique d'oxydation de ces alliages comme le montre la Figure II-7.

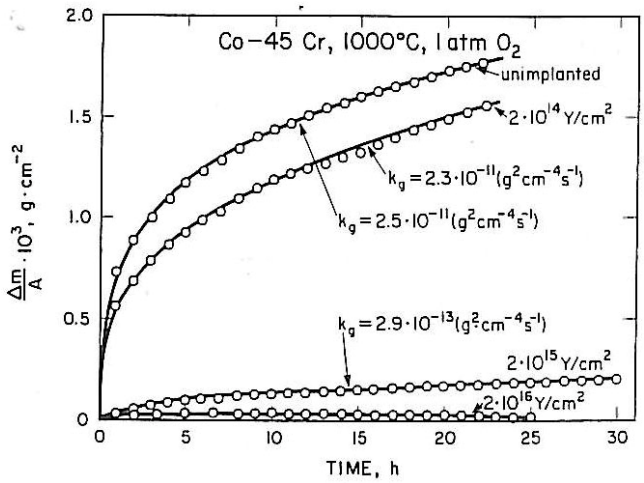


Figure II-7 : Prise de masse à 1000°C sous 1 atmosphère de O_2 en fonction de la dose d'yttrium implantée

Cette diminution peut s'expliquer par la structure granulaire de l'oxyde Cr_2O_3 formé. En surface de l'alliage sans yttrium implanté et après 25h à 1000°C, l'oxyde formé a une épaisseur d'environ 9 µm, et est constitué de deux structures : côté extérieur, des grains colonnaires de 1 à 3 µm de largeur pour 5-8 µm de long, et côté intérieur de petits grains équiaxes de largeur 0,2-0,3 µm. Dans les cas des alliages avec implantation d'yttrium, il n'y a qu'une couche de 0,7-1 µm d'épaisseur avec une taille de grains croissante de la surface vers l'interface métal-oxyde (~ 50 à 250 nm). L'yttrium permettrait de changer le mécanisme prédominant de diffusion lors de l'oxydation (passage d'une diffusion cationique à anionique). Ceci a été aussi remarqué sur les alliages Co-40Cr [35].

Eléments dont l'influence dépend de la teneur

Le Tableau II-2 montre que l'ajout de 5% massiques de **tungstène** améliore la cinétique d'oxydation tandis que pour des teneurs supérieures à 9%, il la dégrade d'un facteur 3.

C'est aussi le cas du **bore** où l'ajout de 0,1% permet d'améliorer la résistance à l'oxydation mais Preece *et al.* [36] ont montré qu'en plus grande quantité (Co-32Cr-0,5Y), la présence de bore provoque une forte oxydation (augmentation de la cinétique d'un facteur 5)

Pour ces éléments, il existerait donc une teneur limite à ne pas dépasser pour ne pas nuire à la résistance à l'oxydation de l'alliage.

Influence de la nature des carbures

Plus récemment, Di Martino [3,37] ainsi que Michon [38] et Berthod [39] ont réalisé des études de tenue à l'oxydation entre 1000 et 1200°C sur des alliages à base de cobalt renforcés par des carbures MC (avec M=Hf, Nb, Ta, ou Zr) et/ou Cr_XC_Y.

La première étude porte sur l'influence du réseau de carbures (présence de carbures TaC, de carbures de chrome, densité du réseau), avec des essais d'oxydation réalisés sur une période de 100h.

Tableau II-3 : Résumé des compositions, types de carbures et des essais thermogravimétriques sur des alliages à base de cobalt [37]

Alliage (% massique)	Type de carbures	Kp × 10^{12} à 1050°C ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Kp × 10^{12} à 1200°C ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)
REF 1 : Co-30Cr-9Ni-6W-3Ta-0,35C	TaC + $(Cr,W)_{23}C_6$	6,80	44,8
CO1* : Co-30Cr-9Ni-6W-3Ta-0,20C	TaC	3,38	/
CO2* : Co-30Cr-9Ni-6W-6Ta-0,35C	2 fois plus de TaC	11,9	127
REF 2 : Co-30Cr-9Ni-6Ta-0,35C	TaC	4,74	73,4
CO2 : Co-30Cr-9Ni-6W-6Ta-0,35C**	TaC	11,9	127
CO3 : Co-30Cr-9Ni-6Ta-1,00C**	TaC plus dense + M_7C_3	25,7	/
CO4 : Co-30Cr-9Ni-9Ta-0,50C**	Réseau TaC plus dense	14,8	/

*** à comparer avec l'alliage REF 1 ** à comparer avec l'alliage REF 2**

La première série d'essais a permis de mettre en évidence que la suppression des carbures de type $(Cr,W)_{23}C_6$ par une diminution de la teneur en carbone (tous les autres éléments étant constants) réduit d'un facteur 4 la cinétique d'oxydation à 1050°C pour une même quantité de TaC (3,38 contre 6,80 × 10^{-12} $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$). A l'inverse, l'augmentation de la densité du réseau de carbures est néfaste à la tenue à l'oxydation quelle que soit la température. Les causes de cette dégradation sont l'addition d'une quantité trop importante d'éléments lourds (Ta et W) ou un réseau de carbures interdendritiques trop développé. La seconde série permet de confirmer qu'une augmentation de la densité des carbures TaC et que la présence de carbures M_7C_3 peuvent être nuisibles à la résistance à l'oxydation de l'alliage.

La seconde étude s'est focalisée sur l'oxydation à 1000 et/ou 1200°C d'alliages à base de cobalt renforcés par des carbures MC avec M = Ta, Nb, Hf, ou Zr.

Tableau II-4 : Résumé des microstructures et des essais thermogravimétriques sur des alliages base Co [39]

Alliage (% massique)	Type de carbures	Kp × 10^{12} à 1000°C ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Kp × 10^{12} à 1200°C ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)
Co-NbC : Co-29,2Cr-8,3Ni-4,6Nb-0,39C	NbC	136 (100h)	Catastrophique (51h)
Co-HfC : Co-30,2Cr-8,5Ni-2,6Hf-0,46C	HfC	/	430 (100h)
Co-ZrC : Co-29,8Cr-8,7Ni-4,9Zr-0,21C	ZrC	/	8600 (76h)
Co-TaC : Co-29,5Cr-9,8Ni-7,2Ta-0,42C	TaC	/	30 (100h)

Les différentes compositions conduisent à des densités et des morphologies de carbures similaires entre eux. Comparée à l'oxydation de l'alliage Co-TaC qui présente une bonne résistance, l'oxydation des alliages renforcés par les autres types de carbures MC est mauvaise, voire catastrophique pour l'alliage Co-NbC. Il a été constaté que pour des carbures MC autres que les TaC et pour les mêmes température et durée, la teneur en chrome à la surface après essai était plus faible, expliquant la perte du caractère chromine-formeur en surface constatée pour ces alliages.

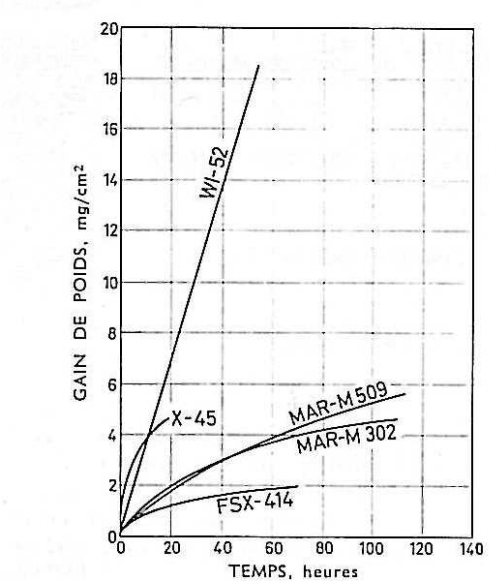
Enfin, Hou *et al.* [40] ont étudié des alliages renforcés par carbures de chrome et de tantale entre 900 et 1050°C. A 900 et 1000°C, les cinétiques sont paraboliques avec la formation d'une couche d'oxyde. A 900°C, la chromine est observée en surface de l'alliage, surmontée du spinelle $CoCr_2O_4$. A 1000°C, la chromine a disparu au profit des oxydes CoO et du spinelle, conséquence d'une plus forte oxydation. A 1050°C, l'oxydation est parabolique dans un premier temps (environ 150h) puis devient linéaire. Deux oxydes se forment $CrTa_2O_6$ et $CoCr_2O_4$, non protecteurs conduisant à l'oxydation catastrophique de l'alliage.

3.1.1.3 Exemple de comportement d'alliage industriel à base de cobalt

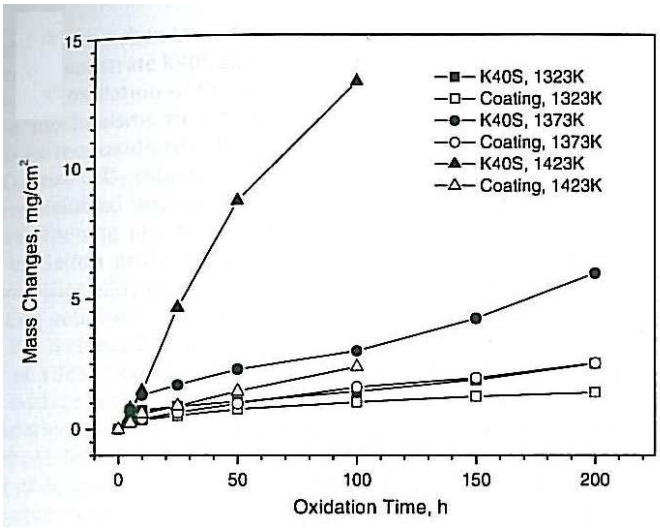
Pour terminer cette revue bibliographique et après avoir détaillé le comportement en oxydation des alliages relativement simples et servant de modèles, le comportement de quelques alliages industriels plus complexes vont être décrits. Le Tableau II-5 donne les compositions de quelques superalliages étudiés dans la littérature et la Figure II-8 présente les résultats obtenus.

Tableau II-5 : Compositions massiques de quelques superalliages testés en oxydation à haute température

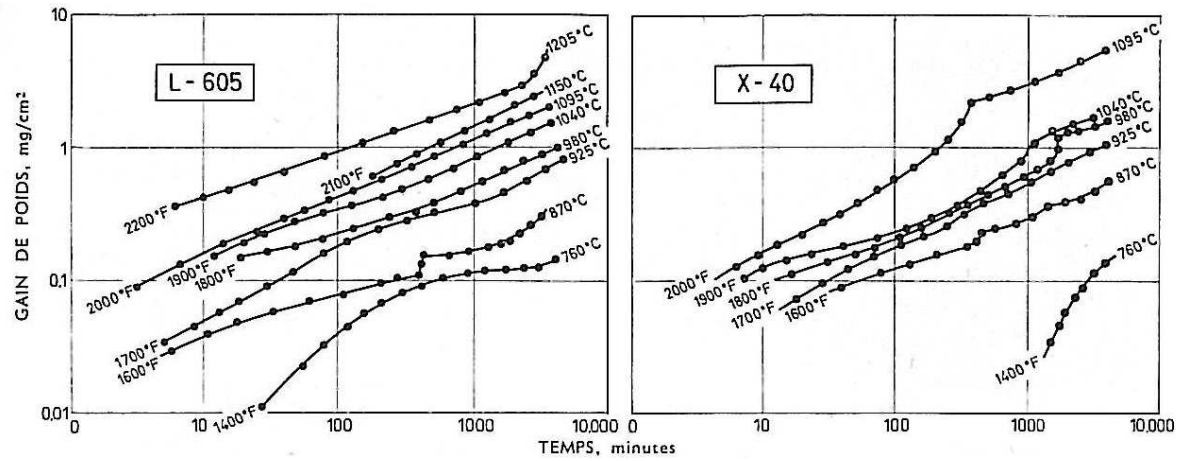
Alliage	Co	Cr	Ni	C	Ta	W	Autres
X-45 [41]	Base	25	10	0,25	/	7,5	/
FSX-414 [41,42]	Base	30	10	0,25	/	7	/
WI-52 [41]	Base	21	/	0,45	/	11	2 Nb
MAR-M302 [41,43]	Base	21,5	/	0,85	9,0	10	0,2 Zr
MAR-M509 [41]	Base	21,5	10	0,60	3,5	7	0,5 Zr – 0,2 Ti
X-40 [44]	Base	25	10	0,50	/	7,5	/
L-605 [42,44]	Base	20	10	0,10	/	15	/
DZ40M [45]	Base	25	11	0,45	0,25	7,5	0,8 Al – 0,2 Mo
Haynes 188 [46]	Base	21-23	20-24	0,05-0,15	/	13-15	3 Fe, 0,2-0,5 Si, 1,25 Mn, 0,02-0,12 La, 0,015 B
K40S [47,48]	Base	24,5-26,5	9,5-11,5	0,40-0,55	/	7-8	≤2,0 Fe, 0,5-1,5 Si, 0,5-1,0 Mn, 0,001-0,008 B



A - Courbes de prise de masse d'alliages à base de cobalt à 1095°C [41]



B - Courbes de prise de masse (symbole rempli) de l'alliage K40S à différentes températures [47]



C – Diagramme bi-logarithmique des gains de poids pour les alliages L-605 et X-40 à différentes températures

Figure II-8 : Exemples de résultats d'oxydation pour quelques alliages cités précédemment [42]

Beltran [41] a étudié le comportement en oxydation des cinq premiers alliages du Tableau II-5 à 1095°C. Les résultats correspondants sont donnés en Figure II-8A. L'alliage WI-52 présente une loi d'oxydation linéaire montrant que l'oxyde formé n'est pas protecteur et que le processus contrôlant la cinétique d'oxydation est la réaction superficielle d'oxydation des éléments métalliques. Les quatre autres alliages présentent des cinétiques d'oxydation paraboliques, conséquences d'un processus contrôlé par la diffusion au travers d'une couche protectrice de chromine. La différence de comportement est due à la composition chimique : l'alliage WI-52 contient 2% de Nb et beaucoup de W (11%), néfastes pour la tenue en oxydation alors que les 3,5% de Ta sont bénéfiques pour l'alliage MAR-M509 (cf. Tableau II-2 p35). La bonne résistance des alliages FSX-414 et MAR-M302 est vraisemblablement liée respectivement aux 30% de chrome et 9% de tantale. Ce dernier a fait l'objet d'une étude détaillée par Felton et Gregg [43]. Ils ont établi la loi suivante entre la prise de masse et le temps pour des températures comprises entre 850 et 1200°C :

$$\frac{\Delta m}{S}\left({}^{mg}/_{cm^2}\right) = k \times t^{0,37\ \pm 0,03}$$

Cette cinétique, d'ordre inférieur à celle d'une loi parabolique, ne peut pas s'expliquer uniquement par les théories classiques de la diffusion cationique (Cr^{3+} dans Cr_2O_3) limitant la vitesse du processus d'oxydation. L'hypothèse avancée est qu'il existe une diffusion des espèces dans le volume de l'alliage. L'analyse des oxydes de l'alliage MAR-M302 a montré une diminution des oxydes riches en chrome et en tantale protecteurs comme Cr_2O_3, $CrTaO_4$ et $CoTa_2O_4$ au profit d'oxydes riches en cobalt et en tungstène CoO et $CoWO_4$, non protecteurs quand la température d'oxydation est plus élevée. Pour des températures

supérieures à 1200°C, la chromine ne se forme plus en surface et la loi d'oxydation tend à devenir linéaire. Ceci montre l'efficacité de Cr_2O_3 jusqu'à 1200°C. Si les oxydes $CrTaO_4$ et $CoTa_2O_4$ jouent un rôle dans la résistance à l'oxydation, CoO et $CoWO_4$ ne permettent pas de protéger l'alliage. Leurs présences signifient généralement une cinétique d'oxydation très rapide.

Par la suite, Wlodek [44] a étudié deux autres alliages : X-40 et L-605. Sa conclusion est que la nature hétérogène du processus d'oxydation interdit l'établissement de la loi d'oxydation parabolique (Figure II-8C). Néanmoins, il existe de brèves périodes paraboliques qui coïncident avec l'apparition de l'oxyde Cr_2O_3. Le reste du temps, c'est le spinelle $CoCr_2O_4$ qui est observé. A partir de 1200°C, une pellicule d'oxyde non protectrice, constituée de CoO, $CoWO_4$, $CoCr_2O_4$, se forme entraînant une oxydation catastrophique.

Les oxydes Cr_2O_3 et $CoCr_2O_4$ protecteurs se forment en surface de l'alliage DZ40M, étudié par Liu *et al.* [45] pour des températures inférieures à 1000°C. Pour des températures supérieures, la couche d'oxyde contient majoritairement de l'oxyde CoO poreux entraînant une cinétique d'oxydation linéaire.

Levi *et al.* [46] ont étudié l'alliage Haynes 188 pour des températures comprises entre 1050 et 1200°C. A 1050 et 1100°C, la cinétique d'oxydation est paralinéaire avec la formation d'une couche de chromine à la surface de l'alliage surmontée d'oxyde de cobalt CoO et/ou de nickel NiO. A 1150°C, la loi d'oxydation tend à devenir parabolique mais avec une prise de masse importante vraisemblablement due à la formation d'un oxyde riche en cobalt et en tungstène, sans doute $CoWO_4$. Enfin, à 1200°C, la cinétique est parabolique mais très rapide. La chromine n'apparaît plus. Les oxydes NiO et CoO sont observés ainsi que les spinelles respectifs. Un oxyde riche en tungstène est aussi détecté.

Enfin, Zhang *et al* [47] ont étudié un alliage à base de cobalt K40S pour des températures de 1050 à 1150°C. Les cinétiques sont paralinéaires (Figure II-8B) et les oxydes formés Cr_2O_3 et $CoCr_2O_4$ poreux ne permettent pas de protéger l'alliage. Pour des températures supérieures à 1150°C, l'oxyde $CoCrO_4$ est détecté.

Certains de ces alliages ont aussi été testés en oxydation cyclique. C'est le cas des alliages DZ40M et K40S qui ont subi le cycle suivant : 45 minutes à 1000°C et 15 minutes à la température ambiante, répété plusieurs fois.

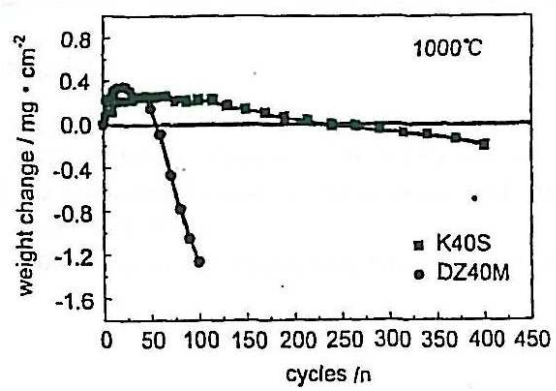


Figure II-9 : Comparaison des pertes de masses entre les alliages K40S [48,45] et DZ40M [45]

Pour l'alliage DZ40M, une couche de Cr_2O_3 permet une protection temporaire, car après quelques cycles, un fort écaillage entraîne une diminution rapide de la masse. Pour l'alliage K40S, la couche de chromine reste adhérente (pas ou peu de chromine se décroche lors de l'écaillage) et donc permet à l'alliage de résister en oxydation cyclique.

3.1.2 Les revêtements

3.1.2.1 Intérêt de protéger les alliages à base de cobalt

Les différents travaux présentés précédemment sur les alliages à base de cobalt montrent que le chrome est très souvent utilisé pour assurer la résistance à l'oxydation à haute température. Leur comportement en oxydation est correct jusqu'à des températures proches de 1000°C et au-delà il se dégrade. Ces comportements sont dus à la température élevée mais aussi à la présence d'autres éléments nécessaires à l'amélioration des propriétés de l'alliage. Si certains éléments (Y, Hf, Al, Ta) sont ajoutés dans le but d'améliorer la résistance à l'oxydation, le rôle des autres est avant tout d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage, comme par exemple les éléments lourds en solution solide. Ces éléments ont souvent tendance à dégrader la résistance à l'oxydation. De plus, les alliages à base de cobalt possèdent généralement un moins bon comportement en oxydation que les alliages à base de nickel.

Une possibilité pour protéger ces alliages contre cette dégradation à haute température est de déposer un revêtement en surface de l'alliage, de composition étudiée pour bien résister à l'oxydation et à la corrosion à haute température, et auquel il n'est pas demandé d'opposer une grande résistance au fluage. L'objet de la présente étude étant l'assiette de fibrage, toutes

les techniques de revêtement ne peuvent être retenues. Comme le procédé de pack-cémentation est l'une des rares techniques permettant de revêtir des pièces aussi complexes (pièce de révolution, surface extérieure convexe et intérieure concave, très grand nombre de trous), l'étude bibliographique suivante portera essentiellement sur ce procédé.

3.1.2.2 Aspect thermodynamique

La réaction de pack-cémentation est un processus thermiquement activé basé sur deux réactions : d'une part, celle entre l'agent activant et l'élément donneur permettant de former une phase gazeuse contenant l'élément à déposer, et d'autre part, celle entre la phase gazeuse et le substrat permettant de créer le revêtement. La formation du revêtement est possible grâce à la différence d'activité de l'élément à déposer entre la phase gazeuse et le substrat.

Cependant, d'autres réactions chimiques sont susceptibles de se produire comme la dismutation, la décomposition, la réduction ou l'oxydation, ou le déplacement [49]. Elles sont décrites ci-dessous :

- La dismutation : un sous-halogénure métallique se transforme en un autre plus substitué en halogène et entraîne le dépôt de l'élément métallique :
  - $3\ CrCl_{2(g)} = 2\ CrCl_{3(g)} + Cr$
- La décomposition : les halogénures métalliques instables à haute température peuvent subir une décomposition thermique :
  - $SiCl_{2(g)} + 2\ Na_{(g)} = Si + 2\ NaCl_{(l)}$
- La réduction (ou l'oxydation) : elle nécessite la présence de réducteurs (ou oxydants) :
  - $AlCl_{(g)} + 0{,}5\ H_2 = HCl_{(g)} + Al$
  - $CrCl_{2(g)} + Fe(s) = Cr + FeCl_{2(g)}$
- Le déplacement : il consiste en la volatilisation d'atomes du substrat suivie de leur remplacement par des atomes de la phase gazeuse.

Ces réactions entraînent l'apparition d'équilibres locaux permettant de fixer la concentration en métal d'apport à la surface du substrat. Simultanément, la diffusion solide permet l'incorporation de l'élément à déposer dans le substrat.

De fait, la réalisation du revêtement est liée à plusieurs conditions :

- La phase vapeur doit présenter un gradient de composition entre la source (le cément) et le substrat pour que les espèces gazeuses assurant le transport des éléments puissent migrer par diffusion.
- La composition du cément doit être telle qu'il y ait un gradient d'activité négatif des éléments à transporter entre le cément et les composés susceptibles de se former à la surface du substrat.
- Pour la réalisation d'un co-dépôt, les pressions partielles des halogénures des éléments à transporter doivent être du même ordre de grandeur.

De ce fait, le choix du donneur et de l'activateur est donc essentiel dans le but d'obtenir un dépôt. Différentes études ont été réalisées sur ces deux constituants montrant l'importance du choix de ces derniers.

Cas du donneur

Les activités de l'halogénure gazeux dépendent des réactifs impliqués dans la formation des halogénures (réaction de décomposition ou réduction/oxydation) et du type de source métallique mélangée dans la poudre du cément. De fait, c'est le choix du donneur qui va imposer l'activité de la phase gazeuse et donc, la nature du revêtement formée.

Ce point a été étudié par Da Costa *et al.* [50,51] pour le cas du co-dépôt Al-Cr en fonction du processus (dépôt en haute ou basse activité). Des alliages binaires comme Al-Cr ou Fe-Cr (avec d'une part l'élément donneur et d'autre part, un élément constituant le substrat) peuvent permettre de diminuer l'activité de la source métallique. Les éléments Al ou Fe agissent en tant que "neutralisants" pour produire des pressions partielles d'halogénures de chrome plus basses [52].

Exemple sur le choix de l'activateur

L'activateur est l'élément principal dans la réaction de pack-cémentation. En effet, il est déterminant dans la formation des composés en phase gazeuse (halogénures métalliques). Kung *et al.* [53] ont comparé l'efficacité des activateurs de NaCl, $AlCl_3$, NaF, AlF_3 et Na_3AlF_6.

Les sels fluorés entraînent la formation d'halogénures avec des pressions partielles plus élevées que leurs homologues chlorurés, et cette diminution continue avec les sels de bromures et d'iodures [54]. Ainsi, lorsque l'on veut réaliser un co-dépôt comme Cr-Al, il est nécessaire d'utiliser les chlorures. En effet, les fluorures ne permettent pas d'obtenir des pressions partielles comparables pour les deux éléments donneurs, conditions obligatoires pour réaliser un co-dépôt [55].

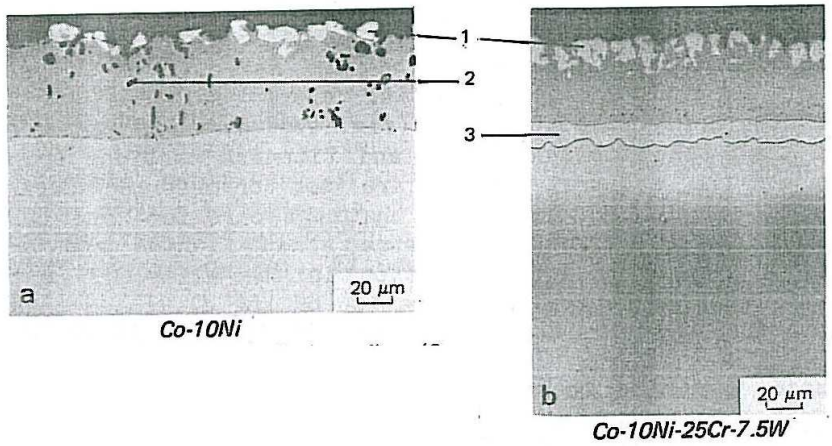
Rapp *et al.* [56] ont étudié le co-dépôt de Cr-Si. Pour réaliser ce co-dépôt, il ne faut pas que les pressions partielles de leurs halogénures diffèrent d'un ou deux ordres de grandeur. En calculant la composition de la phase gazeuse, ils ont étudié les alliages binaires $Cr_xSi_{(1-x)}$ où $0 < x < 1$ avec NaCl et NaF comme activateurs pour trouver les conditions optimales. Le résultat montre que le co-dépôt Cr-Si ne dépend que de l'agent activant pour un type d'alliage. En effet, l'alliage binaire CrSi-$CrSi_2$ permet d'obtenir un co-dépôt avec NaCl alors que le substrat est uniquement silicuré avec NaF.

Ces différentes études montrent l'importance du choix de donneur et de l'activateur halogéné pour obtenir le dépôt ou le co-dépôt souhaité.

Nous allons maintenant nous intéresser aux revêtements réalisés sur des alliages à base de cobalt au sein de la littérature.

3.1.2.3 Revêtements par pack-cémentation pour les alliages à base de cobalt

La très grande majorité des revêtements réalisés par pack-cémentation sur des alliages à base de cobalt concerne le dépôt d'aluminium. Duret *et al.* [57] ont réalisé des revêtements d'aluminium par pack-cémentation sur les alliages suivants (teneur en pourcentage massique) : Co-10Ni, Co-10Ni-25Cr-7,5W, Co-10Ni-25Cr-7,5W-0,25C et le MAR-M509 (Co-10Ni-21,5Cr-7W-3,5Ta-0,6C-0,5Zr-0,2Ti). Le pack utilisé était constitué de 49% massiques de cément Cr-15%Al, 1% d'activateur NH_4Cl et 50% de diluant Al_2O_3. Ils ont réalisé la cémentation pendant 16h à 1120°C. Les conditions étaient légèrement modifiées pour l'alliage MAR-M509 puisque le cément était légèrement plus riche en aluminium (Cr-20%Al) et les conditions de cémentation étaient de 25h à 1085°C. Ces conditions ont permis de conserver les carbures de tantale et de titane dans leur morphologie d'origine. La Figure II-10 rassemble les surfaces des différents alliages après cémentation.

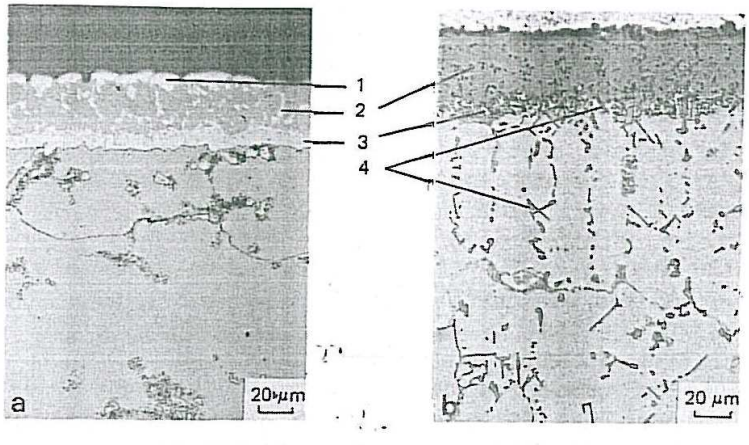


1 – Particules riches en Cr

2 – Al_2O_3

3 – Couche riche en Cr et W

Co-10Ni-25Cr-7,5W-0,25C MAR-M509



1 – Particules riches en Cr

2 – Carbures de Cr

3 – Carbures de Cr et de W

4 – Carbures de Ta et de Ti

Figure II-10 : Etats de surface des quatre alliages après cémentation

L'observation des surfaces permet de différencier les alliages avec et sans carbone. En effet, sans carbone, la cémentation permet de former une couche de (Co,Ni)Al en surface de l'alliage binaire Co-10Ni grâce à la diffusion du cobalt et du nickel. Une phase riche en chrome, vraisemblablement du cément, est présente à l'extrême surface du revêtement et des particules de diluant sont piégées dans la couche de CoAl. Dans l'alliage Co-10Ni-25Cr-7,5W, la même couche de (Co,Ni)Al est présente mais les atomes de chrome et de tungstène ont aussi diffusé dans cette couche mais avec une vitesse plus faible que le cobalt et le nickel. De ce fait, une couche riche en chrome et en tungstène s'est formée sous (Co,Ni)Al.

Pour les alliages avec du carbone, la couche de (Co,Ni)Al est toujours observée mais des carbures de chrome sont présents à l'intérieur. La couche riche en chrome et en tungstène, présente dans les alliages sans carbone, devient ici une couche de carbures mixte. Dans le cas

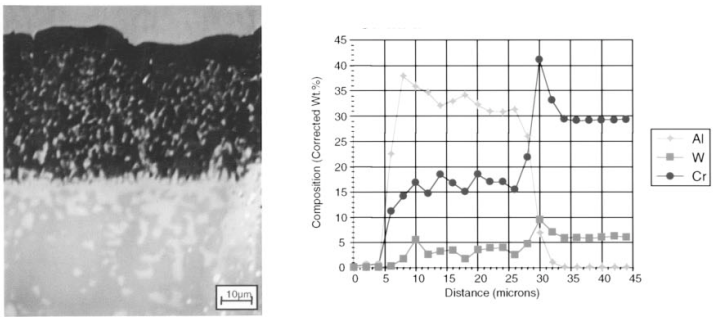
du MAR-M509, des carbures (Ta,Ti)C se forment au niveau de la couche de carbures mixtes en plus de ceux présents à cœur.

Plus récemment, le dépôt d'aluminium a été réalisé par pack-cémentation puis caractérisé sur les alliages FSX-414 [58] (Co-30Cr-10Ni-7W-0,25C) et AMS 5608 (Co-22Cr-22Ni-14W-3Fe-1,25Mn-0,35Si-0,1C) [59].

Pour l'alliage FSX-414, deux types de revêtements ont été élaborés : soit uniquement avec de l'aluminium, soit avec un mélange platine-aluminium. Le pack utilisé est constitué de 5 à 40% massiques de cément (Al pur ou un alliage riche en Al), 2% d'activateur NH_4Cl et le reste de diluant Al_2O_3. Dans le cas des revêtements avec le Al-Pt, le platine est déposé par électrodépôt à la surface, suivi d'un recuit permettant d'obtenir entre 9 et 11 mg Pt/cm². Quatre revêtements ont été obtenus :

- Deux revêtements à base d'aluminium (Figure II-11): le MDC-51 (aluminisation) et le PWA-252 (chromisation suivi d'une aluminisation).
- Deux revêtements platine-aluminium (Figure II-12) : le LDC-2E (dépôt de Pt suivi d'une aluminisation) et le SS-82C (chromisation avec un activateur fluoré suivie d'un dépôt de Pt puis d'une aluminisation).

MDC-51



PWA-252

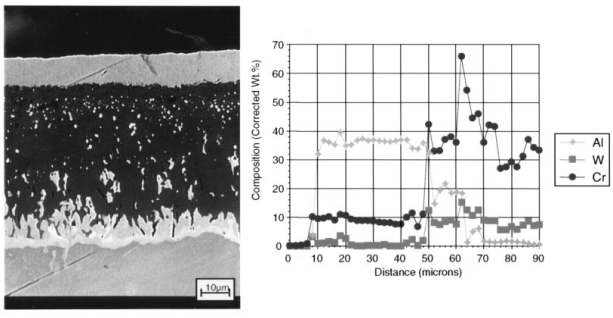


Figure II-11 : Etats de surface de l'alliage FSX-414 après aluminisations

Dans ce cas, un revêtement CoAl se forme à la surface de l'alliage, revêtement à l'intérieur duquel les teneurs en chrome et en tungstène sont respectivement d'environ 12 et 1% massiques. A l'interface revêtement-substrat, une couche riche en chrome et en tungstène (intermétalliques ou carbures) est visible avec des teneurs respectives en chrome et en tungstène de 40% et 10% massiques pour le revêtement MDC-51. Si une chromisation (PWA-252) est réalisée préalablement, ceci provoque l'augmentation de l'épaisseur de la couche riche en chrome et en tungstène, et augmente les teneurs respectives de ces éléments à 60% et 15% massiques.

LDC-2E

SS-82C

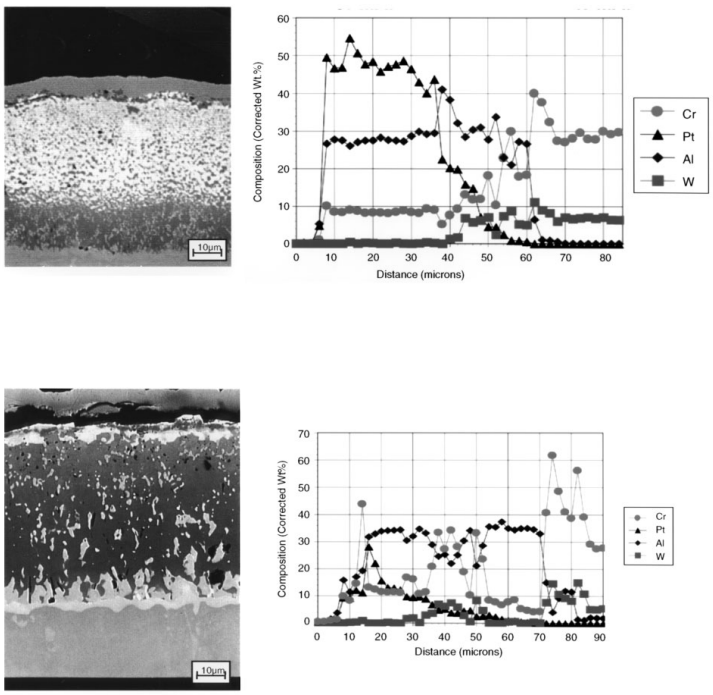


Figure II-12 : Etats de surface de l'alliage FSX-414 après dépôt de Pt et aluminisation

L'ajout de platine par dépôt électrolytique entraîne la formation d'un revêtement (Co,Pt)Al à la surface de l'alliage. Les teneurs en chrome et en tungstène à l'intérieur sont toujours de 12 et 1% massiques. A l'interface revêtement-substrat, la couche riche en chrome et en tungstène (intermétalliques ou carbures) est aussi visible et comme précédemment, une chromisation préalable entraîne une augmentation de l'épaisseur et des teneurs dans cette couche.

L'aluminisation de l'alliage AMS 5608 a été réalisée à l'aide du pack (en massique) : 30% de cément Al-30Cr, 3% NH_4Cl et 67% de diluant Al_2O_3. Elle a conduit à l'obtention d'un revêtement en surface (Co,Ni)Al.

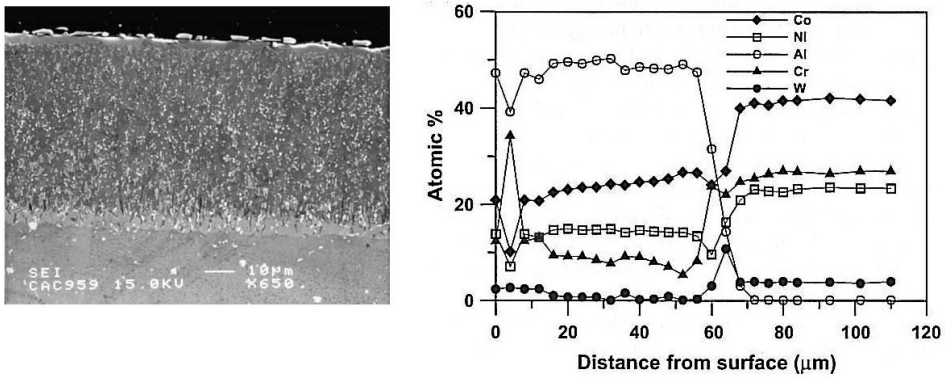


Figure II-13 : Etats de surface de l'alliage AMS 5608 après aluminisation

Comme pour les alliages précédemment aluminisés, du chrome et du tungstène sont présents en solution solide dans le revêtement. Une couche riche en chrome et en tungstène est aussi présente entre le revêtement et le substrat.

Il est donc possible de réaliser des revêtements en surface des alliages à base de cobalt par pack-cémentation comme illustrés par les travaux précédents. Les essais n'ont par contre concerné que l'aluminium. Aucun article n'a en fait été trouvé au sujet d'une incorporation de chrome en surface d'un alliage de cobalt, un sujet semblant resté vierge d'exploitation en termes de faisabilité et de réalisation.

3.1.3 Propriétés mécaniques

Après avoir présenté quelques données de la littérature sur le comportement en oxydation des alliages à base de cobalt, nous allons maintenant présenter quelques données bibliographiques sur les comportements mécaniques de ces mêmes alliages qui sont également de grande importance dans le cadre de cette thèse.

Rappelons que d'une façon générale, les superalliages à base de cobalt sont soit renforcés en solution solide (présence d'éléments lourds en solution solide de substitution, etc.) soit par les carbures primaires apparus à la solidification, ou secondaires apparus à l'aide d'un traitement thermique spécifique, ou simultanément par les deux types de renforts.

Certains alliages présentés dans ce paragraphe l'ont déjà été dans celui sur la résistance à l'oxydation.

3.1.3.1 Résistance en traction

Quelques données sur les propriétés en traction des alliages à base de cobalt sont disponibles dans la littérature. Des essais sur des superalliages de fonderie à base de cobalt ont été réalisés et les résultats sont présentés dans Figure II-14 (compositions des alliages déjà données dans le Tableau II-5).

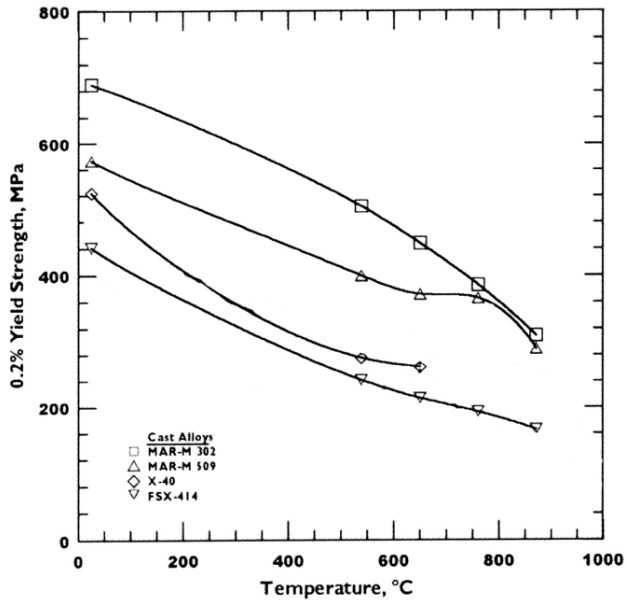


Figure II-14 : Limite élastique de superalliages à base de cobalt en fonction de la température [60]

La Figure II-14 illustre la meilleure tenue mécanique des alliages contenant des carbures de tantale et des carbures de chrome-tungstène (cas des alliages MAR-M302 et MAR-M509) comparés aux alliages ne contenant que des carbures de chrome-tungstène (X-40 et FSX-414). La proportion de carbures semble jouer un rôle sur ces propriétés car plus elle est importante, plus la résistance de l'alliage est grande. En effet, les alliages les plus riches en carbures X-40 et MAR-M302 ont une meilleure résistance en traction que les alliages FSX-414 et le MAR-M509.

Cahoon *et al.* [61] ont aussi étudié les propriétés mécaniques en traction à haute température d'alliages renforcés exclusivement par des carbures TaC dont les compositions sont présentées ci-dessous :

Tableau II-6: Compositions massiques de superalliages testés en traction

Alliage	Co	Cr	Ni	Ta	C
CoTaC#4	Base	16,0	10,0	12,7	0,64
CoTaC#6	Base	16,0	10,0	9,7	1,07
CoTaC#16	Base	16,5	10,62	13,04	0,88
CoTaC#17	Base	16,0	10,9	11,40	0,73
CoTaC#20	Base	15,6	10,8	10,96	0,73

La Figure II-15 révèle l'importance de la présence de carbures TaC sur les propriétés mécaniques par rapport aux propriétés de la matrice seule. En effet, en comparant les résistances (élastique ou maximale) des alliages "Co-TaC" à celles de la matrice Co-17,3Cr, un gain sur les propriétés mécaniques est observé avec la présence de carbures TaC. Mais dans ce cas, ils ont montré que la quantité de TaC au sein de la matrice ne semblait pas avoir une grande influence sur la résistance mécanique de cette dernière. Enfin, il semble qu'une vitesse lente de solidification soit favorable à la résistance mécanique.

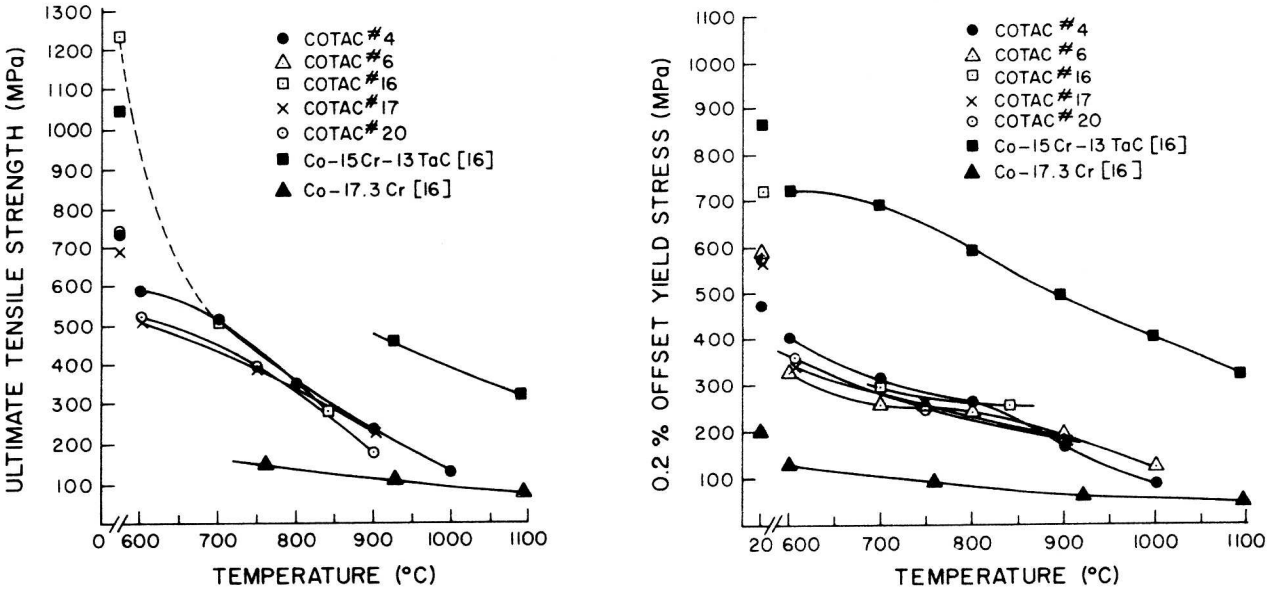


Figure II-15 : Evolution en fonction de la température des limites élastiques (à gauche) et des résistances maximales à rupture (à droite) d'alliages Co-TaC solidifiés unidirectionnellement à haute vitesse (500 mm.h^{-1}), d'un alliage Co-15Cr-13TaC unidirectionnel solidifié lentement (40 mm.h^{-1}) et de la matrice Co-17,3Cr

Ce type de sollicitation n'est pas comparable à celle subie par les alliages de fonderie utilisés pour le fibrage du verre. Toutefois, ces résultats permettent de mettre en évidence l'importance des carbures, et en particulier des carbures TaC, sur les propriétés mécaniques des alliages à base de cobalt à haute température.

3.1.3.2 Résistance en fluage

Il existe aussi quelques résultats obtenus en fluage sur deux alliages : le MAR-M302 [62] et le L-605 [63]. Les compositions sont données dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 : Compositions massiques des alliages HS-21 et L-605

Alliage	Co	Cr	Ni	Ta	W	C	Mn	Fe	Si	P	S	Zr	B
MAR-M 302	Base	21,50	/	9,02	10,06	0,85	/	0,50	/	/	/	0,20	0,006
L-605	Base	19,82	9,83	/	14,37	0,07	1,46	2,22	0,19	<0,005	0,002	/	/

Les résultats sont rassemblés dans la Figure II-16 :

L-605

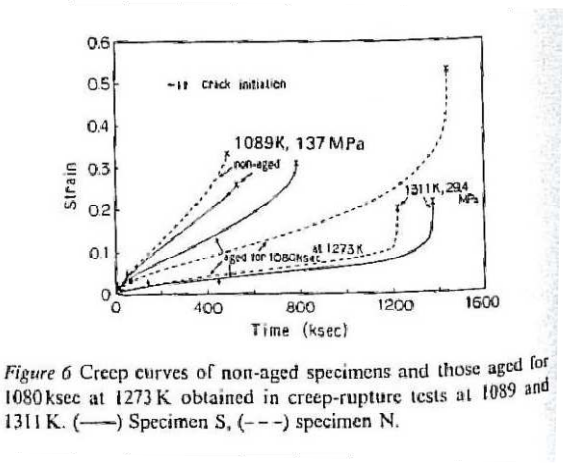


Figure 6 Creep curves of non-aged specimens and those aged for 1080 ksec at 1273 K obtained in creep-rupture tests at 1089 and 1311 K. (——) Specimen S, (– – –) specimen N.

MAR-M302

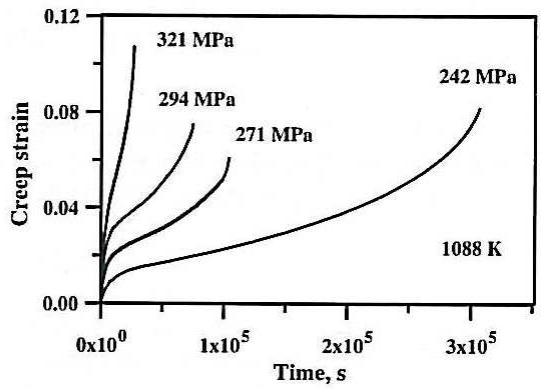


Fig. 3 Creep curves of MAR-M 302 samples at 1088 K

Figure II-16 : Résultats obtenus sur la rupture d'alliage (MAR-M302 et L-605) sous contrainte (alliages N : joint de grain droit - alliages S : joint de grain aléatoire)

En ce qui concerne l'alliage L-605, le traitement thermique (1080ksec à 1273K) permet d'améliorer les propriétés mécaniques de cet alliage à 1089K avec des durées avant rupture plus importantes pour les alliages traités thermiquement comme le montre la Figure II-16. Cependant, les différentes conditions d'expérimentation utilisées, en particulier sur les

contraintes appliquées lors de la réalisation du fluage, ne permettent pas de pouvoir comparer les résultats à 1089K entre l'alliage L-605 et l'alliage MAR-M302.

On notera toute de même que les températures d'étude sont assez éloignées de celles utilisées pour le fibrage du verre.

3.2 Cas des alliages à base nickel-fer

La seconde série d'alliages susceptibles de répondre au « cahier des charges matériau » pour la réalisation d'assiettes de fibrage sont ceux basés sur les éléments nickel et fer.

3.2.1 Oxydation à haute température

3.2.1.1 Etude du ternaire Ni-Fe-Cr

Les éléments purs : le fer et le nickel

L'oxydation du fer [64,65] et du nickel [64,66,67] suivent des lois paraboliques, sauf pour le nickel au-delà de 1000°C où la cinétique devient purement linéaire. Quelques valeurs de constantes d'oxydation sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau II-8 : Valeurs de Kp pour le fer pur et le nickel pur sous 0,21 atm d'oxygène entre 600 et 1000°C

Température (°C)	600	700	800	900	1000
Ni 10^{12} Kp ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$) [66]	1,5	7,1	17	43	290 [64] 141
Fe 10^{12} Kp ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	/	/	/	/	480 000 [64]

Dans le cas du nickel, les constantes suivent une loi d'Arrhenius. L'oxydation provoque la formation d'une couche de NiO à la surface des alliages.

Dans le cas du fer, ce sont trois oxydes qui se forment en surface de l'alliage selon l'ordre suivant : Fe_2O_3, Fe_3O_4 et FeO. Quelle que soit la température, l'épaisseur relative des couches est toujours la même : 1% de Fe_2O_3, 4% de Fe_2O_3 et 95% de FeO.

Les systèmes binaires Fe-Cr et Ni-Cr

Le système Ni-xCr a fait l'objet de nombreuses études [64,66,68]. L'ajout de chrome a une forte influence sur la cinétique d'oxydation. Comme pour le binaire Co-xCr, l'influence du Cr dépend de la teneur dans l'alliage :

Entre 0 et 10% massiques de chrome, la cinétique d'oxydation est supérieure à celle du nickel pur. Une couche duplex de NiO se forme : en surface une couche compacte, suivie d'une couche poreuse contenant des inclusions de spinelle $NiCr_2O_4$. Le chrome s'oxyde en Cr_2O_3 à l'interface métal-oxyde sous la forme d'îlots. L'addition de chrome augmente la concentration de lacunes métalliques qui favorisent la diffusion du nickel vers la surface, entraînant une augmentation de la cinétique.

Pour les teneurs comprises entre 10 et 25%, la cinétique diminue avec l'augmentation de la teneur en chrome. Dans un premier temps, une couche de NiO se développe en surface et l'oxyde Cr_2O_3 apparaît aux joints de grain. Par la suite, les grains de Cr_2O_3 se développent sous la couche de NiO pour former le spinelle $NiCr_2O_4$. Enfin, pour les températures inférieures à 800°C, la cinétique est liée à la diffusion du chrome dans le spinelle tandis qu'à des températures supérieures, la couche de chromine se développe au détriment du spinelle et la diffusion des lacunes cationiques régit la cinétique d'oxydation.

Enfin, pour des teneurs massiques en chrome supérieures à 25%, une couche de chromine apparaît surmontée d'îlots de NiO et de spinelle (reste des premiers temps de l'oxydation). La cinétique est liée à la diffusion cationique.

De plus, Moulin *et al.* [68] ont montré l'influence de la taille de grains sur les cinétiques d'oxydation d'alliages Ni-xCr avec x=20, 30 et 40% massiques. En effet, à basse température et pour l'alliage à 20% Cr, la vitesse d'oxydation augmente avec la taille des grains. Cette différence est due à la formation de l'oxyde NiO et du spinelle $NiCr_2O_4$ en plus de Cr_2O_3 à l'interface métal-oxyde lors du premier stade d'oxydation. En présence de gros grains, il se forme moins d'îlots de chromine aux joints entraînant la formation majoritaire d'oxyde non protecteur comme NiO dans les premiers temps d'oxydation. Cette différence disparaît à haute température, vraisemblablement du fait de l'oxydation et de la formation plus rapide de la couche de chromine. Dans les deux autres cas, seul l'oxyde Cr_2O_3 se forme.

L'étude du système binaire Fe-xCr est quelque peu différent des systèmes binaires précédents. Premièrement, le fer ne forme pas qu'un seul oxyde stable à haute température (T>1000°C) comme le nickel (NiO) ou le cobalt (CoO) mais trois oxydes : l'oxyde ferreux FeO, l'oxyde magnétique (Fe_3O_4) et l'oxyde ferrique (Fe_2O_3). Ensuite, l'ajout de chrome, même en faible quantité, diminue la cinétique d'oxydation comme le montrent les Figure II-17 et Figure II-18 contrairement aux binaires systèmes Ni-xCr et Co-xCr où l'ajout de chrome en faible quantité (0-10%) entraîne une augmentation quelle que soit la température.

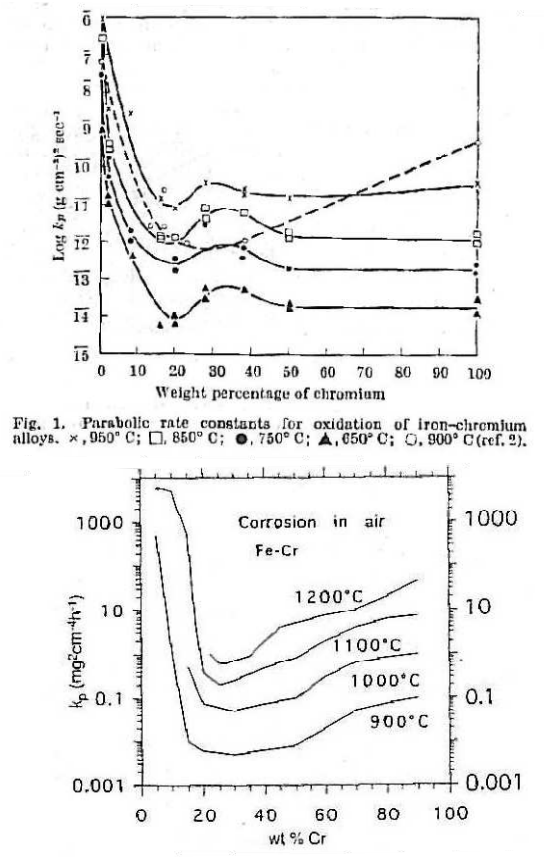


Fig. 1. Parabolic rate constants for oxidation of iron–chromium alloys. ×, 950° C; □, 850° C; ●, 750° C; ▲, 650° C; ○, 900° C (ref. 2).

Figure II-17 : Constante parabolique d'oxydation des alliages Fe-Cr en fonction de la température sous 1 atm [69,70]

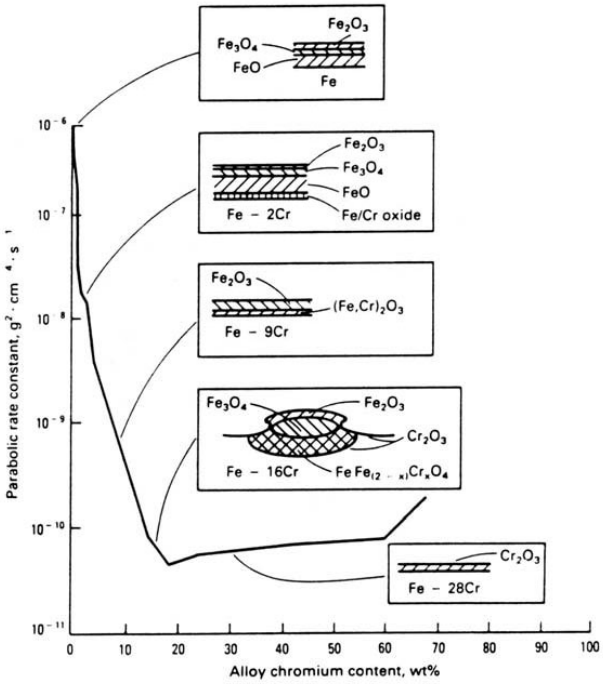


Figure II-18 : Description des oxydes qui se forment sur un binaire Fe-Cr en fonction de la teneur en chrome à 1000°C sous 1 atm [71]

Cette différence s'explique par le fait que le fer peut former ces trois oxydes [12,64,71,72] :

- Entre 0 et 2% de chrome, les trois oxydes se forment successivement : en surface Fe_2O_3, suivi de Fe_3O_4 puis FeO.
- A partir d'environ 2% massiques, l'oxyde FeO disparaît. A l'interface métal-oxyde, l'oxyde mixte $(Cr,Fe)_2O_3$ peut apparaître ainsi que le spinelle $Fe(Fe_{2-x}Cr_x)O_4$. C'est cet oxyde qui permet de ralentir la diffusion des cations et donc de réduire la cinétique d'oxydation.
- Pour des teneurs supérieures à 9%, une couche de chromine se forme permettant une réduction de la cinétique d'oxydation. Cependant, les oxydes de fer (Fe_3O_4 et Fe_2O_3) sont toujours présents en surface (restes des premiers temps d'oxydation) et la couche de chromine est dopée au fer (~15%), ce qui est néfaste pour le caractère protecteur de la chromine. Le spinelle $Fe(Fe_{2-x}Cr_x)O_4$ est présent à l'interface chromine-oxyde de fer.
- C'est à partir d'une quantité supérieure à 20% massiques en chrome que seule la chromine (légèrement dopée ~1%) est observée en surface et permet au binaire Fe-xCr d'avoir la cinétique d'oxydation la plus lente et donc la meilleure tenue à l'oxydation.

L'analyse de l'oxyde de chrome (son adhésion à l'alliage, son dopage par le fer) a été réalisée par Footner *et al.* [69] ainsi que par Whittle *et al.* [73]. C'est pour des teneurs comprises entre 23 et 40% que l'on obtient un seul oxyde Cr_2O_3 avec la meilleure adhésion. Pour des teneurs inférieures, on obtient des couches d'oxydes stratifiées (Figure II-18) et pour des teneurs supérieures, des multicouches d'oxydes. Pour les fortes teneurs en chrome, l'oxydation plus importante s'explique par l'influence du fer sur la stœchiométrie de l'oxyde. En effet, l'apport de Fe^{2+} provoque une diminution des lacunes entraînant une diminution de la diffusion des cations Cr^{3+} vers la surface servant à former la chromine, oxyde protecteur. En parallèle, la substitution du Cr^{3+} peut se faire par du Fe^{3+} entrainant une modification du type de diffusion car Cr_2O_3 est un oxyde déficitaire en métal (diffusion cationique) tandis que Fe_2O_3 est un oxyde déficitaire en oxygène (diffusion anionique), ce qui permet alors à l'oxygène de diffuser dans l'oxyde. De fait, une faible teneur en fer dans la chromine est néfaste au caractère protecteur de cet oxyde et provoque une augmentation de la cinétique d'oxydation de l'alliage.

La comparaison entre ces deux binaires a été développée par Wood *et al.* [74] et résumée dans la Figure II-19. Dans les deux cas, on note la présence des oxydes mixtes.

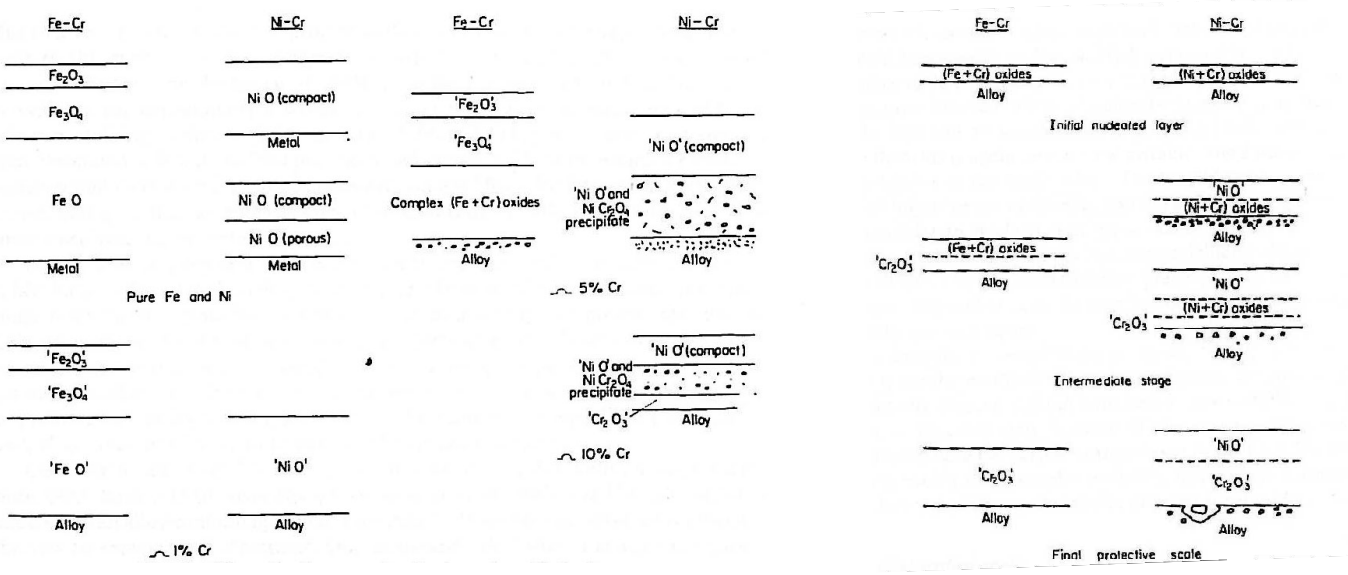


Figure II-19 : Comparaison des mécanismes d'oxydation pour les binaires Fe-Cr et Ni-Cr pauvres (à gauche) et riches (à droite) en chrome

Les trois systèmes binaires Co-Cr, Fe-Cr et Ni-Cr ont été comparés en oxydation à 1000°C par Wood *et al.* [12]. Pour les faibles teneurs en chrome, l'oxydation est importante quel que soit le binaire. En revanche, à partir de la teneur de 20% pour Fe-Cr et Ni-Cr et 25% pour Co-Cr, les cinétiques d'oxydation sont beaucoup plus faibles et un ordre de résistance à l'oxydation peut être défini : Co-Cr>Ni-Cr>Fe-Cr (Figure II-3 p32).

Le système ternaire Ni-Fe-Cr

Les alliages Ni-Fe-Cr peuvent être constitués de plusieurs phases comme le montre la Figure II-20. Ces alliages sont généralement constitués de matrices austénitiques Ni-Fe où le chrome en faible quantité se trouve en solution solide.

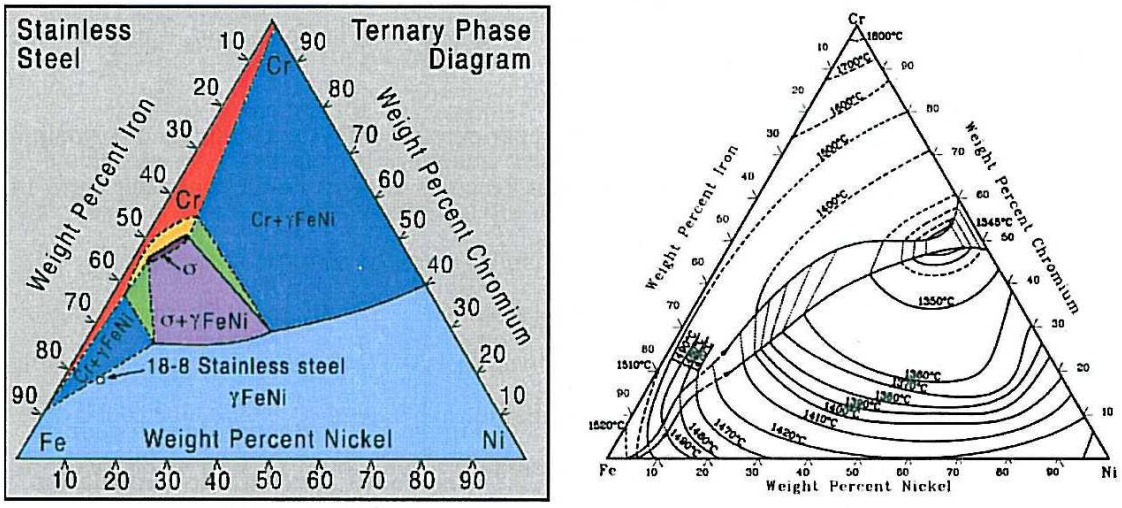


Figure II-20 : Diagramme de phase à 900°C et projection du solidus du système ternaire Ni-Fe-Cr

En oxydation, l'influence du chrome a été étudiée à 1000°C par Croll et Wallwork [75] et celui du nickel par Hobby et Wood [76].

Pour les alliages riches en fer et avec moins de 10% de chrome, une double couche d'oxyde se forme à la surface : Fe_2O_3, suivie du spinelle $Ni_xFe_{3-x}O_4$ (avec 1% Cr max et de 1,5 à 20% Ni). La quantité de nickel au sein du spinelle dépend fortement de la teneur en cet élément au sein de l'alliage. Quand la teneur en chrome est comprise entre 10 et 20%, une couche de chromine se développe, en plus des oxydes cités précédemment, à l'interface métal-oxyde. Ces oxydes, majoritairement constitués de fer et de chrome entraînent une concentration élevée en nickel à la surface des alliages (de l'ordre de 80%).

Quand on augmente la teneur en nickel, la cinétique d'oxydation diminue progressivement pour une teneur en chrome équivalente (Figure II-21). Cette modification de comportement provient du changement d'oxyde en surface. A environ 40% en nickel, $Ni_xFe_{3-x}O_4$ devient un spinelle stœchiométrique $NiFe_2O_4$, qui permet un ralentissement de la diffusion cationique, et la couche d'oxyde ferrique disparaît pour laisser place à de petits îlots qui disparaissent totalement avec l'augmentation de la quantité de nickel et/ou la durée d'oxydation. Quand la teneur en nickel dépasse les 50%, l'oxyde NiO se forme en couche

externe. L'augmentation de la teneur en chrome (à partir de 10%) permet la formation d'une couche de chromine à l'interface métal-oxyde.

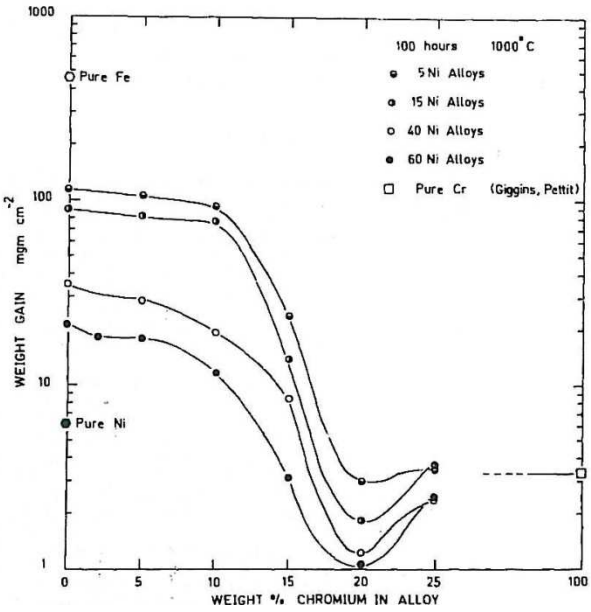


Figure II-21 : Influence des teneurs en chrome et en nickel sur l'oxydation (100h à 1000°C) du système ternaire Ni-Fe-Cr [75]

A partir d'une teneur de 20% en chrome, la cinétique d'oxydation est fortement diminuée pour atteindre les valeurs du chrome pur. Les couches d'oxydes formées sont beaucoup moins complexes que précédemment et dépendent énormément des teneurs en fer et en nickel. La couche de chromine est toujours observée et contient peu ou pas de nickel et au maximum 2% de fer (teneur qui décroît avec l'augmentation de la teneur en chrome dans l'alliage). Seule une couche de Fe_2O_3 ou NiO peut être observée si l'alliage est respectivement plus riche en fer ou en nickel.

3.2.1.2 Exemple de comportement d'alliage industriel

La littérature est très fournie dans le domaine de l'oxydation des alliages nickel-fer-chrome. Le Tableau II-9 rassemble quelques compositions d'alliages.

Tableau II-9 : Compositions massiques d'alliages base nickel-fer testés en oxydation (* : teneur maximale)

Alliage	Ni	Fe	Cr	Mo	W	C	Autres
	Base Ni						
Haynes 230 [77]	57,0	3,0*	22,0	2,0	14,0	0,1	5Co* – 0,5Mn – 0,4Si – 0,3Al – 0,02La – 0,015B
Hastelloy X [77]	47,0	18,0	22,0	9,0	0,6	0,1	1,5Co – 1Mn* – 1Si* – 0,008B*
Inconel 601 [78]	60,5	14,1	23,0	/	/	0,1*	0,5Mn – 0,5*Si – 1,4Al – 1Cu*– 0,05B
	Base Ni-Fe						
800H [77]	32,5	44,4	21,0	/	/	/	0,8Mn – 0,5Si – 0,4Al – 0,4Ti
Haynes 556 [77]	20,0	31,0	22,0	3,0	2,5	0,1	18Co – 0,6Ta – 1Mn – 0,4Si – 0,2Al – 0,2N – 0,02La – 0,02Zr
HR-120 [77]	37,0	33,0	25,0	2,5*	2,5*	0,05	3Co* – 0,7Nb* – 0,7Mn – 0,6Si – 0,2N – 0,1Al – 0,004B
RA 330 [79]	36,0	42,3	18,5	/	/	/	2Mn – 1,2Si
	Base Fe						
304 [80]	8,05	72,1	18,2	/	/	0,05	1,1Mn – 0,5Si
316 L [80]	10,3	68,8	16,8	2,10	/	0,03*	1,5Mn – 0,5Si

L'industriel Haynes [77] a réalisé des études d'oxydation sur ces différents alliages. Les essais réalisés à 980°C, 1095°C, 1150°C et 1205°C ont duré 1008h sous un flux d'air d'environ 210 $cm.min^{-1}$ et avec un retour à la température ambiante une fois par semaine. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II-10 : Epaisseur moyenne (en µm) affecté par l'oxydation (* forte oxydation interne) [77]

Alliage	Sous flux d'air			
	980°C	1095°C	1150°C	1205°C
	Base Ni			
Haynes 230 [81]	18	33	86	201
Hastelloy X	25	70	/	/
Inco 601	33	66	135	191*
	Base Ni-Fe			
800H	46	188	226	289
Haynes 556	30	65	/	/
HR-120	94	190	/	/
RA 330	109	170	221	/
	Base Fe			
316 L	365	Consommé	/	/

Les alliages à base de nickel semblent mieux résister à l'oxydation que ceux à bases de nickel-fer qui eux-mêmes résistent mieux que les alliages à base de fer.

Au sein de la littérature, certains de ces alliages ont été étudiés en oxydation isotherme et/ou cyclique permettant de définir la cinétique d'oxydation et de connaître la nature des oxydes formés.

C'est le cas de l'alliage Haynes 230 [81,82]. Il présente une cinétique d'oxydation parabolique à haute température avec la formation deux couches d'oxydes : en surface, le spinelle $MnCr_2O_4$ et à l'interface du métal, l'oxyde Cr_2O_3. Dans les premiers temps d'oxydation, la présence du lanthane permet l'oxydation sélective du chrome et du manganèse jusqu'à la formation des oxydes précédemment cités. Par la suite, la diffusion de l'oxygène à travers le spinelle entraîne l'oxydation du lanthane en $LaCrO_3$ au niveau des joints de grain créant une barrière entre le métal et l'oxygène. Du fait de la faible solubilité du La dans la chromine, le lanthane en excès ségrége aux joints de grain sous la chromine permettant d'avoir de petits grains avec des longs temps d'exposition. Une fois la couche de chromine continue et adhérente, l'oxydation est gérée par un transport diffusionnel.

Pour l'oxydation cyclique (30 minutes à haute température et 5 minutes à température ambiante), réalisée à 871 et 982°C, la prise de masse de l'alliage augmente avec des « sauts

de prise de masse », conséquences de la fissuration et de la reformation locale de la couche d'oxyde.

Seule une couche de chromine avec des petites cavités se forme à 871°C qui dans les premiers temps s'enrichit en nickel et en tungstène. A 972°C, la couche d'oxyde est plus épaisse et non uniforme. Des oxydes d'aluminium en très faibles quantités apparaissent aux joints de grains. A 1093°C, l'oxydation est différente car lors des premiers cycles (~24h), la masse augmente fortement puis diminue par fissuration et écaillage de l'oxyde pour revenir à la masse initiale (~130h). Ensuite, une nouvelle couche se forme pour permettre à l'alliage de résister comme le montre la Figure II-22. Après 24h, il n'y a pas d'oxyde adhérent à la surface de l'alliage. Celui-ci présente de nombreuses cavités, conséquences d'un fort écaillage. Des oxydes d'aluminium sont présents en grande quantité aux joints de grain. A 70h, la fissuration de la couche d'oxyde entraîne la mise à nu du métal et provoque la formation d'une nouvelle couche d'oxyde mixte (NiO, Cr_2O_3, WO_3). Une zone déchromisée (~50µm) apparaît à la surface et la teneur en chrome est d'environ 14% massiques. Ceci est responsable du fort écaillage. Les oxydes d'aluminium sont toujours présents aux joints de grain et empêchent la diffusion du chrome vers la surface et l'alliage ne peut donc pas former de couche de chromine protectrice en surface.

Au final (300h), l'état de surface est quasi similaire à celui après 70h. La disparition de l'oxyde d'aluminium permet la formation d'une couche de chromine, adhérente et protectrice. La teneur en chrome à la surface est un peu plus élevée (16%) mais la zone déchromisée est plus importante (~95µm).

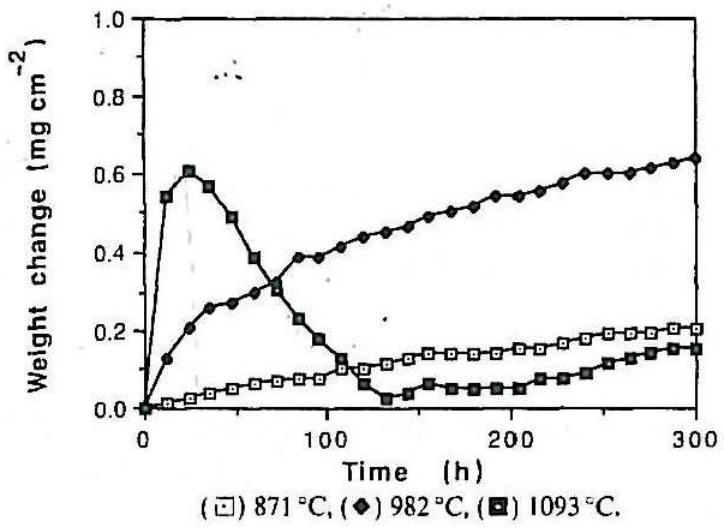


Figure II-22 : Courbes de prise de masse en oxydation cyclique pendant 300h de l'alliage Haynes 230 à 871, 982 et 1093°C

3.2.2 Propriétés mécaniques

Comme pour les résultats en oxydation, la majorité des données proviennent des industriels (Haynes [77], Special metals [78] ou Arcelor-Mittal [80]). Les résultats obtenus, synthétisés par Haynes (dans la brochure de l'alliage HR-120), sont résumés dans les tableaux suivants :

Tableau II-11 : Résistance maximale Rm et limite élastique $R_{0.2}$ (en MPa) des différents alliages (* Donnée limite)

Rm T (°C)	Base Ni			Base Ni-Fe				Base Fe	
	Haynes 230	Hastelloy X	Inconel 601	Haynes HR-120	Haynes 556	RA 330	800H	Acier 304	Acier 316
20	864,6	741,2	703,2	734,3	802,5	586,0	565,4	568,0	716,3
649	673,6	541,2	510,2	503,3	572,9	384,0	406,8	296,5	417,1
760	604,7	459,2	296,5	441,9	472,3	234,4	268,9	190,3	268,9
871	435,1	341,3	151,7	327,5	339,9	128,9	144,8	120,6	169,6
982	242,7	214,4	89,6	192,4	211,7	73,8	75,8	51,0*	96,5
1093	134,4	113,8	44,8	104,1	111,0	/	34,5	/	48,9
1204	64,8	/	35,8*	33,8	/	/	/	/	/

$R_{0,2}$ T (°C)	Base Ni			Base Ni-Fe				Base Fe	
	Haynes 230	Hastelloy X	Inconel 601	Haynes HR-120	Haynes 556	RA 330	800H	Acier 304	Acier 316
20	395,8	340,6	241,3	314,4	376,4	289,6	241,3	192,4	253,0
649	272,3	208,9	175,1	171,7	210,9	148,2	116,5	75,8	141,3
760	293,0	213,7	184,8	175,1	202,0	129,6	127,5	72,4	123,4
871	257,2	188,9	132,3	186,1	192,4	109,6	127,5	51,0	73,1
982	145,5	123,2	75,1	133,7	127,5	62,0	55,8	/	/
1093	74,5	62,7	35,2	62,7	59,9	/	22,8	/	/
1204	29,6	/	13,8*	26,9	/	/	/	/	/

En traction (Tableau II-11), les alliages à base de nickel et certains à base de nickel-fer (Haynes 556 et HR-120) possèdent de bonnes propriétés mécaniques pour des températures comprises entre 500°C et 900°C. Cependant, les valeurs sont plus faibles que celles obtenues sur des alliages à base de cobalt (~400-600 MPa pour les limites élastiques). Au-delà, les

résistances maximales et les limites élastiques se détériorent très vite. Pour les autres alliages à base de nickel-fer (RA 330 et 800H) et ceux à bases de fer, les valeurs sont bien plus faibles.

Tableau II-12 : Temps (en h) avant la rupture en fluage pour différents alliages sous des conditions fixées

Température et contraintes	Base Ni			Base Ni-Fe			Base Fe	
	Haynes 230	Hastelloy X	Inconel 601	Haynes HR-120	RA 330	800H	Acier 304	Acier 316
760°C / 103MPa	8200	900	50	1700	30	130	10	100
871°C / 31MPa	65000	500	1200	38500	230	1200	100	240
982°C / 14 MPa	5000	2100	1000	10000	130	920	72	130

Ces données sont confirmées par la contrainte à appliquer pour entraîner la rupture après 1000h. En effet, à l'exception de l'inconel 601, les alliages à base de Ni et les alliages Haynes 556 et HR-120 (base nickel-fer) résistent mieux que les autres alliages.

3.3 Conclusions

L'étude bibliographique menée ci-dessus nous a permis de caractériser le comportement en oxydation et les propriétés mécaniques à haute température des alliages à base de cobalt et à base de nickel-fer.

En ce qui concerne **les alliages à base de cobalt**, il a été montré :

- qu'il est nécessaire d'avoir un teneur minimale en chrome d'environ 25% pour que l'alliage puisse avoir un comportement correct en oxydation à haute température avec le développement d'une couche de chromine protectrice en surface.
- que l'addition de certains éléments, nécessaire à l'obtention de propriétés recherchées (par exemple, l'addition d'éléments lourds comme Mo, Nb ou W, pour les propriétés mécaniques) peut entraîner la dégradation de la cinétique d'oxydation. Au contraire, certains éléments, comme l'yttrium ou le tantale, sont ajoutés dans le but d'améliorer le comportement en oxydation.
- que la cinétique d'oxydation peut aussi être influencée par la présence de phase précipitée au sein de la matrice, tels que des carbures qui facilitent la diffusion du chrome vers la surface.

- que la création d'un revêtement à base d'aluminium est possible en surface de ces alliages. Cependant, la chromisation des alliages à base de cobalt, ou tout du moins les résultats de telles études, ne semble pas avoir été étudiée ou publiée.
- enfin que de bonnes propriétés mécaniques sont observées pour les alliages contenant des carbures TaC. Cependant, les compositions des alliages et les températures d'études sont différentes de celles utilisées pour le fibrage.

Dans le cas des **alliages à base de nickel-fer**, les principales conclusions sont :

- que ce soit pour les systèmes binaires Fe-Cr ou Ni-Cr ou pour le système ternaire Ni-Fe-Cr, la teneur minimale en chrome est d'environ 20% afin de former en surface une couche protectrice et continue de chromine, et d'éviter la formation de spinelles comme $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ou d'oxydes, FeO ou NiO par exemple, qui sont tous deux non protecteurs.
- que parmi les différents types d'alliages industriels à base de nickel-fer, un ordre de résistance à l'oxydation peut être déterminé. En effet, les alliages majoritairement à base de nickel résistent mieux que ceux à base de nickel et de fer. Les alliages majoritairement à base de fer sont ceux qui résistent le moins bien.
- que l'addition d'éléments lourds, servant de renforts mécaniques à haute température, semble moins néfaste sur le comportement en oxydation par rapport aux alliages à base de cobalt.
- que les propriétés mécaniques de ces alliages sont correctes jusqu'à environ 900°C avec des bonnes propriétés pour les alliages à base de nickel comme les alliages Haynes 230 et Hastelloy X ou certains alliages à base de nickel-fer comme les alliages Haynes 556 et HR-120. Cependant, ces propriétés se dégradent très rapidement au-delà de 900°C.

---

[1] P. KOFSTAD, "High Temperature Corrosion", *Elsevier applied science*, **1988**
[2] P. BERTHOD, "Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy", *Oxidation of Metals*, 64*(3/4), p235-252*, **2005**
[3] J. DI MARTINO, "Oxydation à haute température et corrosion par le verre C3 de superalliages base Cobalt", *Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I,* **2002**
[4] B. GAILLARD-ALLEMAND, "Etude de la corrosion de matériaux métalliques et céramiques par le verre de confinement des déchets nucléaires fondus", *Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I,* **2001**
[5] S. DILIBERTO, C. RAPIN, P. STEINMETZ, M. VILASI, P. BERTHOD, "Oxidation of chromia forming molybdenum-tungsten based alloys", *Journal of Materials Science, 38(9), p2063-2072*, **2003**
[6] P. BERTHOD, "Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy", *Oxidation of Metals, 64(3-4), p235-252*, **2005**

[7] C.T. SIMS, W.C. HAGEL, "The superalloys" *John Wiley & sons, New York*, **1972**
[8] E.R. BRADLEY, "Superalloys A technical Guide", *ASM International*, **1988**
[9] F. MORIN, M. RIGAUD, "Contribution à l'étude de l'oxydation du cobalt – mesure de l'énergie d'activation entre 475 et 1325°C", *Canadian metallurgical quarterly, 9(4), p521-523*, **1970**
[10] J.A. SNIDE, J.R. MYERS, R.K. SAXER, "Oxydation du cobalt de très haute pureté entre 950 et 1250°C sous diverses pressions d'oxygène", *Cobalt, 36, p157-161*, **1967**
[11] C.A. PHALNIKAR, E.B. EVANS, W.M. BALDWIN Jr, "High Temperature Scaling ", *Journal of the electrochemical society, 108(8), p429-438*, **1956**
[12] G.C. WOOD, I.G. WRIGHT, T. HODGKIESS, D.P. WHITTLE, "A comparison of the oxidation of Fe-Cr, Ni-Cr ans Co-Cr alloys in oxygen and water vapour", *Werkstoffe und corrosion, 11, p900-910*, **1970**
[13] D. DAVIN, D. COUTSOURADIS, L. HABRAKEN, "Corrosion sèche d'alliage cobalt-chrome à haute température – influence d'additions ternaires", *Cobalt, 35, p69-77*, **1967**
[14] F.H. STOTT, G.C. WOOD, J. STRINGER, "The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales", *Oxidation of Metals, 44,(1-2)*, **1995**
[15] P. KOFSTAD, "Oxydation des alliages à haute température", *Sciences et Techniques, 16, p35-47*, **1974**
[16] M.E. EL DAHSAN, J. STRINGER, D.P. WHITTLE, "Oxydation des alliages cobalt-chrome-carbone", *Cobalt, 4, p86-91*, **1974**
[17] R. DURHAM, B. GLEESON, D.J. YOUNG, "Silicon contamination effects in the oxidation of carbide-containing cobalt-chromium alloys", *Materials and Corrosion, 49, p855-863*, **1998**
[18] P. BERTHOD, "influence de l'élément de base et de la densité des carbures sur l'oxydation à haute température d'alliage M-30Cr-xC (M = Co, Ni, Fe) Partie 1 et 2", *Annales de chimie : sciences des matériaux, 33 (3), p225-265*, **2008**
[19] D. DAVIN, D. COUTSOURADIS, L. HABRAKEN, "Corrosion des alliages Fe-Cr, Ni-Cr, Co-Cr a haute température", *l'industrie chimique belge, 32, p446-450*, **1967**
[20] G.C. WOOD, F.H. STOTT, "The influence of aluminum additions on the oxidation of Co-Cr Alloys at 1000 and 1200°C", *Oxidation of Metals, 3(4), p365-398*, **1971**
[21] G.R. WALLWORK, A.Z. HED, "Mapping of the oxidation products in the ternary Co-Cr-Al System", *Oxidation of Metals, 3(3), p213-227*, **1971**
[22] S. ESPEVIK, R.A. RAPP, P.L. DANIEL, J.P. HIRTH, "Oxidation of ternary Co-Cr-W Alloys", *Oxidation of Metals, 20, p37-65*, **1983**
[23] J. STRINGER, L.M. ALLAM, D.P. WHITTLE, "The high temperature oxidation of Co-Cr-Al alloys containing Y or Hf addition", *Thin Solid Films, 45, p377-384*, **1977**
[24] F.H. STOTT, G.C. WOOD, J. STRINGER, "The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales", *Oxidation of Metals, 44(1-2), p113-145*, **1995**
[25] A.M. HUNTZ, *Colloque "The role of active elements in the oxidation behaviour of high-temperature metal and alloys" PETTEN*, **12-13/12/1988**
[26] M.J. BENNET, D.P. MOOM, *Colloque "The role of active elements in the oxidation behaviour of high-temperature metal and alloys" PETTEN*, **12-13/12/1988**
[27] J.G SMEGGIL, *Colloque "The role of active elements in the oxidation behaviour of high-temperature metal and alloys" PETTEN*, **12-13/12/1988**
[28] A.B. ANDERSON, S.P. MEHANDRU, J.L. SMIALEK, "Dopant Effect of Yttrium and the Growth and Adherence of Alumina on Nickel-Aluminum Alloys", *J. Electrochem. Soc, 132(7), p1695-1701*, **1985**
[29] A.M. HUNTZ, G. BEN ABDERRAZIK, G. MOULIN, E. WA. YOUNG, J.H.W DE WIT, "Yttrium influence on the alumina growth mechanism on an FeCr23Al5 alloy", *Applied Surface Science, 28(4) , p345-366* **1987**
[30] K. PRZYBYLSKI, G.J. YUREK, "The Influence of implanted Yttrium on the microstructures of chromia scales formed on a Co-45 weight percent Cr alloy ", *J. Electrochem. Soc, 135(2), p517-522*, **1988**
[31] T.A. RAMANARAYANAN, M. RAGHAVAN, R. PETKOVIC-LUTON, "The Characteristics of Alumina Scales Formed on Fe-Based Yttria-Dispersed Alloys", J. *Electrochem. Soc, 131(4), p923-931*, **1988**
[32] J.L. SMIALEK, "Adherent Al_2O_3 scales formed on undoped NiCrAl alloys", *Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science, 18A(1), p164-167*, **1987**
[33] D.R. SIGLER, "The influence of sulfur on adherence of Al2O3 grown on Fe-Cr-Al alloys", *Oxidation of Metals, 29(1-2), p23-*, **1988**
[34] K. PRZYBYLSKI, A.J. GARRATT-REED , G.J. YUREK, "Grain Boundary segregation of yttrium in chromia scales The Influence of implanted Yttrium on the microstructures of chromia scales formed on a Co-45 weight percent Cr alloy", *J. Electrochem. Soc, 135(2), p509-516*, **1988**
[35] J. HUIMING, F.A. CONGRADO, M.H. AROYAVA, "Rare earth effect of yttrium on formation and property of Cr2O3 oxide film formed on Co-Cr binary alloy", *Progress in natural science, 16(1), p72-77*, **2006**
[36] A. PREECE, G. LUCAS, "The high temperature oxidation of some cobalt-base and nickel-base alloys", *journal of the institute of metals, 81, p219-227*, **1952-1953**

[37] J. DI MARTINO, S. MICHON, L. ARANDA, P. BERTHOD, R. PODOR, C. RAPIN, "Oxydation a haute température et corrosion par le verre fondu de superalliages base cobalt", *Annales de chimie : sciences des matériaux, 28 (1), p231-238*, **2003**

[38] S. MICHON, "Optimisation métallurgique et mécanique de superalliages base cobalt pour usage verrier à 1200°C", *Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I*, **2004**

[39] P. BERTHOD, "Oxydation a haute température d'alliage base cobalt de fonderie renforcés par différents types de carbures MC (M = Ta, Nb, Hf, ou Zr)", *Annales de chimie : sciences des matériaux, 34 (5), p275-287*, **2009**

[40] G. HOU, Z. LIU, H. WEI, Q. ZHENG, X. SUN, H. GUAN, Z. HU, "Oxidation of a Co-base superalloy", *Journal of Materials Science and Technology, 24-(6), p883-890*, **2008**

[41] A.M. BELTRAN, "La résistance des superalliages de cobalt à l'oxydation et à la corrosion à chaud", *Cobalt, 46, p3-14*, **1970**

[42] M.R JAHANGIRI, A.A. FALLAH, "Effects of welding defects on reducing lifetimes of first stage nozzles of a 123 MW gas turbine made of FSX-414 alloys ", *Materials and design, 32, p424-432*, **2011**

[43] R. KOSAK, A. LOMBARD, "Oxidation Characteristics of Cast and Extruded Cobalt-Base Superalloy SM-302", *Sampe Journal*, **Oct-Nov 1967**

[44] S.T. WLODEK, "Oxidation of Cobalt-Base Alloys L-605 and X-40".

[45] P.S. LIU, K.M. LIANG, "High-Temperature Oxidation Behavior of the Co-Base Superalloy DZ40M in Air", *Oxidation of Metals, 53(3-4), p 351-360*, **2000**

[46] T.P. LEVI, K.J. STEVENS, "Oxidation behavior of LM 6000 gas turbine engine substrate cobalt-base alloy 188", *materials at high temperature*", *24(3), p173-185*, **2007**

[47] K. ZHANG, Q.M. WANG, C. SUN, F.H. WANG, "Preparation and oxidation behavior of NiCrAlYSi coating on a cobalt-base superalloys K40S", *Corrosion science, 50, p1707-1715*, **2008**

[48] F. YUAN, X. SUN, H. GUAN, Z. ZU, "Cyclic oxidation behavior of a cobalt - base superalloy", *Journal of Chinese society for corrosion and protection, 22(2), p115-117*, **2002**

[49] S. AUDISIO, M. CAILLET, A. GALERIE, H. MAZILLE, *Ecole d'été, Aussois, Chap.9(1,2,3,4)*, **1987**

[50] W. DA COSTA, B. GLEESON, D.J. YOUNG, *Journal of the Electrochemical Society, 141(6),* p*1464-1471*, **1994**.

[51] W. DA COSTA, B. GLEESON, D.J. YOUNG, *Journal of the Electrochemical Society, 141(10), p2690-2697*, **1994**.

[52] R.L. WACHTELL, *Science and Technology of Surface Coating, B.N. Chapman and J.C. Anderson (eds.), Academic Press London, NY, p105-118*, **1974**

[53] S.C. KUNG, R.A. RAPP, *Oxidation of Metals, 32 (1-2), p89-109*, **1989**

[54] S.R. LEVINE, R.M. CAVES, *Journal of the Electrochemical Society, 121(8), p1051-1064*, **1974**

[55] V.A. RAVI, P.A. CHOQUET, R.A. RAPP, *Journal de Physique, Colloque, (C5, Proc. Eur. Conf. Chem. Vap. Deposition, 7th), p127-145*, **1989**

[56] M.A. HARPER, R.A. RAPP, *Oxidation of Metals*, **1994**

[57] C. DURET, R. MEVREL, R. PICHOIR, "Aluminide coatings on superalloys ", *NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, 85, p452-468*, **1984**

[58] B. M. WARNES, N. S. DUSHANE, J.E COCKERILL, "Cyclic oxidation of diffusion aluminide coatings on cobalt base superalloys", *Surface & Coatings technology, 148, p163-170*, **2001**

[59] J.W. LEE, Y. C. KUO, "Cyclic oxidation behavior of a cobalt aluminide coating on Co-base superalloy AMS 5608", *Surface & Coatings technology, 200, p1225-1230*, **2005**

[60] D. KLARSTROM, P. CROOK, *Encyclopedia of materials : Science and technology, p1282-1288*, **2001**

[61] J.R. CAHOON, W.W. TENNESE, "The tensile and creep properties of directionally solidified Co-Cr-Ni-TaC castings", *Canadian metallurgical quarterly, 23(4), p459-470*, **1984**

[62] M. AGHAIE-KHAFRI, B. BINESH, "Creep-behavior of MAR-M 302 Co-base superalloy", *Journal of materials science, 45, p3990-3997*, **2010**

[63] M. TANAKA, H. IIZUKA, "Effects of high-temperature ageing on the creep-rupture properties of cobalt-base L-605 alloys", *Journal of materials science, 25, p5199-5206*, **1990**

[64] P. MAZARS, "Comportement en oxydation des alliages (Ni, Co, Fe)-Al-Cr", *Métaux Corrosion Industrie, vol 686, p 321-338*, **1982**

[65] J. PAIDASSI, "Sur la cinétique de l'oxydation du fer dans l'air dans l'intervalle 700-1250°C", *Acta metallurgica, 6, p184-194*, **1958**

[66] L. BERRY, J. PAIDASSI, "Sur Contribution à l'étude de l'oxydation du nickel aux températures élevées", *Mémoires scientifiques revue métallurgique, 9, p651-664*, **1968**

[67] D.L. DOUGLASS, "The oxidation mechanism of dilute Ni-Cr alloys", *corrosion science, 8, p665-678*, **1968**

[68] P. MOULIN, A.M. HUNTZ, P. LACOMBE, "Influence des phénomènes diffusionnels sur le mécanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr", *Acta metallurgica, 28, p745-756*, **1980**

[69] P.K. FOOTNER, D.R. HOLMES, D. MORTIMER, "Oxidation of Iron-Chromium binary alloys", *Nature, 216, p54-56*, **1967**
[70] J.C. COLSON, J.P. LARPIN, "High-temperature oxidation of stainless Steels", *MRS Bulletin, 19(10), p23-25*, **1994**
[71] D. MONCEAU, communication personnelle
[72] V.V. KHOKHLOV, A.G. RAKOCH, E.S. DEMENT'EVA, O.A. LYZLOV, "Theoretical analysis of anomalies in high temperature oxidation of Fe-Cr, Fe-Ni and Fe-Ni-Cr Alloys", *Protection of Metals, 40(1), p62-66*, **2004**
[73] D.P. WHITTLE, G.C. WOOD, "Chromium oxide scale growth on iron-chromium alloys", *J. Electrochem. Soc*, 11*5(2), p133-142*, **1968**
[74] G.C. WOOD, T. HODGKIESS, D.P. WHITTLE, "A comparison of the scaling behavior of pure iron-chromium and nickel-chromium alloys in oxygen", *corrosion science*, 6, *p129-147*, **1966**
[75] J.E. CROLL, G.R. WALLWORK, "The high-temperature oxidation of iron-chromium-nickel alloys containing 0-30% chromium", *Oxidation of metals, 4(3), p121-140*, **1972**
[76] M.G. HOBBY, G.C. WOOD, "The role of nickel in high temperature oxidation of Fe-Cr-Ni alloys in oxygen", *Oxidation of metals, 1(1), p23-53*, **1969**
[77] http://www.haynesintl.com
[78] http://www.specialmetals.com
[79] http://www.rolledalloys.com
[80] http://www.arcelormittal.com
[81] H.M. TAWANCY, "High-temperature oxidation behavior of a wrought Ni-Cr-W-Mn-Si-La Alloy ", *Oxidation of metals, 45(3-4), p323-348*, **1996**
[82] F. CHIEN, R. BROWN, "Cyclic oxidation of Haynes 230 alloy", *Journal of materials science, 27, p1514-1520*, **1992**

Chapitre III : Matériels et techniques expérimentales

Ce chapitre présente les différents matériaux et techniques expérimentales utilisés au cours de cette thèse. Dans un premier temps, les outils de simulation, les matériaux et les techniques d'élaboration (IJL ou Saint-Gobain SEVA) seront décrits. Par la suite, les méthodes de caractérisations thermiques et microstructurales seront présentées. Les moyens d'étude du comportement en oxydation (isotherme ou cyclique) seront détaillés, suivis de la description du procédé de pack-cémentation. La dernière partie concernera la présentation de la machine de fluage utilisée pour réaliser les essais mécaniques.

1. Etude thermodynamique : le logiciel Thermo-Calc

1.1 Description et intérêt du logiciel

Thermo-calc est un logiciel de calcul d'équilibre thermodynamique. Il peut être utilisé pour tout système thermodynamique de la chimie, de la géochimie, de la métallurgie, des sciences des matériaux ainsi que pour le développement de nouveaux alliages et semi-conducteurs.

Ce logiciel a été développé par le « Royal Institute of Technology of Stockholm » et plus particulièrement par Bo Sundman qui a sorti la première version en 1981. La dernière version disponible (version S) date de 2008.

C'est un outil important pour l'interprétation des microstructures des alliages car il permet de prévoir les phases et de savoir comment obtenir les phases désirées comme les carbures eutectiques renforçateurs mécaniquement. Il peut également permettre de déterminer comment éviter la formation de phases néfastes pour un alliage comme des phases intermétalliques (phase σ, phase de Laves) qui peuvent nuire aux propriétés mécaniques. Il permet aussi de simuler le chemin de cristallisation d'un alliage et de renseigner sur l'évolution des activités des éléments au cours de la solidification. Les métallurgistes peuvent déterminer les températures de coulées ou le point de "brûlure" (point de fusion).

Grâce à toutes ces caractéristiques, il contribue à la mise au point d'alliages plus performants, d'optimiser une composition existante ou encore de prévoir des gammes de traitement thermique.

1.2 Les bases de données

Le logiciel travaille en exploitant les données thermodynamiques présentes dans des bases de données. Il existe de nombreuses bases de données en fonction de ce qui est étudié et des modèles utilisés. De ce fait, il est nécessaire de choisir la base la plus adaptée à nos alliages à base de cobalt. Ici, la base SSOL, créée par SGTE (Scientic Group Thermodata Europe) va être utilisée. A partir de cette base et de la littérature, une base contenant les éléments suivants a été créée [1]:

C – Co – Cr – Fe – Nb – Ni – Ta – Ti – W – Zr

Cette base contient toutes les informations nécessaires à la réalisation des alliages binaires et des ternaires issus de la combinaison des éléments cités précédemment (voir plus de précisions dans l'Annexe 1).

La base de données inclut les données thermodynamiques associées aux phases suivantes :

- Liquide
- Matrice (cubique faces centrées, hexagonale compacte, cubique centrée)
- Carbures (MC, M_2C, $M_{23}C_6$, M_6C, M_7C_3)
- Graphite
- Phase λ, μ, σ
- Composés définis (Co_7Ta_2, $CoTi_2$, $Co_{11}Zr_2$, $Co_{23}Zr_6$, $CoZr_2$, …)

Grâce à cet outil, nous pourrons prévoir la microstructure, la température de fusion, la proportion des différentes phases en fonction de la température, fixer les fourchettes de composition pour éviter la formation d'une phase nuisible et donc, d'optimiser la composition des alliages à élaborer.

2. Elaboration des alliages

2.1 Matières premières utilisées

Le Tableau III-1 rassemble les différentes matières premières (provenances et puretés) utilisées pour l'élaboration des différents alliages à l'IJL ou à Saint-Gobain SEVA.

Tableau III-1 : Pureté et provenance des matières premières utilisées lors des élaborations à l'IJL et à Saint-Gobain SEVA

Elément	IJL		SEVA	
	Provenance	Pureté	Provenance	Pureté
Co	CRPAM*	>99%	Ampere alloys	99,9%
Cr	CRPAM*	>99%	Delachaux	99,7%
Ni	CRPAM*	>99%	ERAMET	99,97%
Ta	CRPAM*	>99%	Aerometal	99,95%
Ti	Alfa Aesar	99,7%	/	/
C	IJL**	100%	Ampere alloys	99,8%
Fe	Alfa Aesar	99,97+%	/	/
Si	Alfa Aesar	99,9999%	/	/
W	Alfa Aesar	99,97%	/	/
Al	Alfa Aesar	99,9%	/	/
Nb	Alfa Aesar	99,8%	/	/

* : Matières premières antérieurement achetées par le CRPAM (Centre de Recherches de Pont-à-Mousson) puis transmises au LCSM/IJL

** : Graphite récupéré sur d'anciennes matrices de four de pressage à chaud de l'IJL

Toutes les matières utilisées sont de très grande pureté (> 99%) pour éviter l'ajout d'élément indésirable au sein de nos alliages pouvant venir modifier les propriétés recherchées.

2.2 Les moyens de fusion

2.2.1 Au laboratoire

Toutes les fusions ont été réalisées dans des fours à induction à haute fréquence. Un générateur alimente le four à des fréquences allant de 80 à 300 kHz avec une puissance d'environ 40 à 60 kW. Les éléments sont placés dans un creuset segmenté, refroidi à l'eau et isolé de l'extérieur par un tube de silice. L'ensemble est relié à une pompe primaire et une

source d'argon (<6 ppm d'impureté) qui permet, en alternant les cycles {vide primaire - balayages d'argon}, d'obtenir une atmosphère inerte dans l'enceinte. Pour l'élaboration, la pression d'argon est d'environ 300 mbar pour éviter au maximum la volatilisation et le courant parcourt une spire en cuivre refroidie à l'eau (Figure III-1). Ensuite, la puissance est rapidement montée jusqu'à la fusion de la charge. Une fois l'alliage liquide obtenu, un maintien d'environ 5 minutes est pratiqué pour assurer l'homogénéité. Pour finir, une descente progressive est effectuée. Dès l'interruption du courant dans la spire, le lingot se fige instantanément. Deux fusions sont réalisées pour diminuer le risque d'obtention d'infondus au sein de l'alliage.

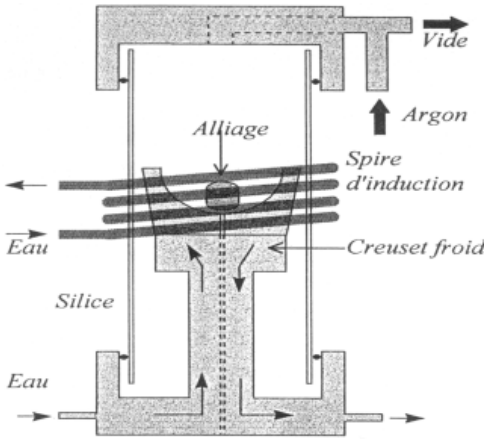


Figure III-1 : Schéma du dispositif du four à induction à haute fréquence

Les alliages peuvent être élaborés sous plusieurs formes (lingots ou barreaux) comme le résume le schéma de la Figure III-2.

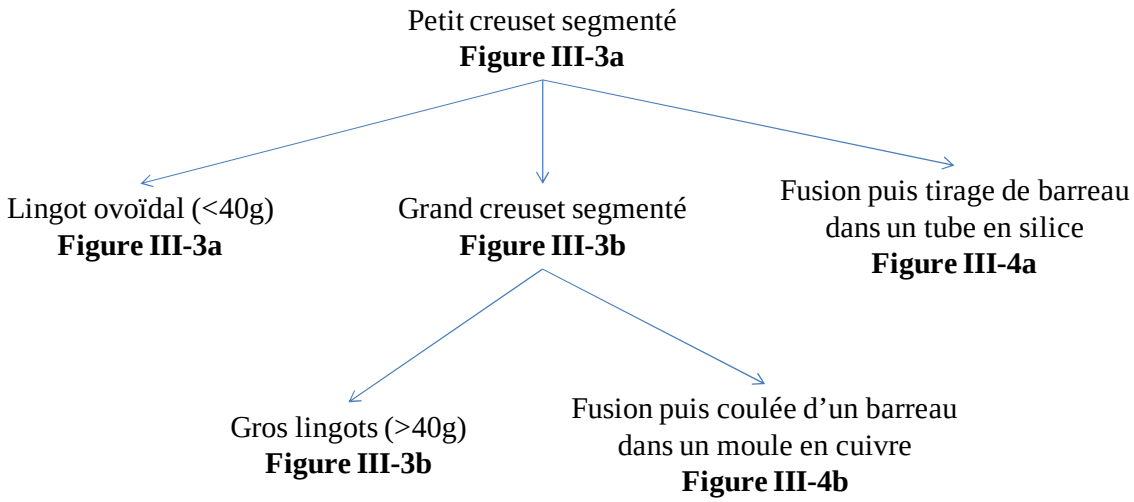


Figure III-2 : Schéma du dispositif du four à induction à hautes fréquences

Il existe deux solutions pour obtenir des lingots : si la masse est inférieure à 40 g, le four à induction classique est utilisé (Figure III-3a). Les métaux sont mis dans le creuset et sont fondus. Ce type d'élaboration conduit à l'obtention d'un lingot ovoïdal d'environ 25 mm de diamètre. Pour les lingots de masse supérieure à 40 g, la lingotière est utilisée (Figure III-3b). Le principe est le même que ci-dessus, seule la taille du creuset diffère. Etant plus grand, il permet de réaliser des quantités plus importantes.

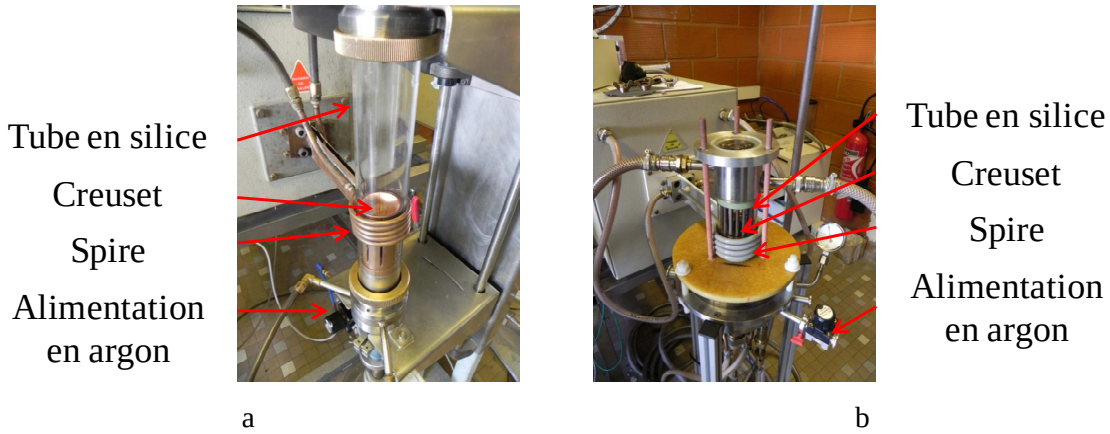
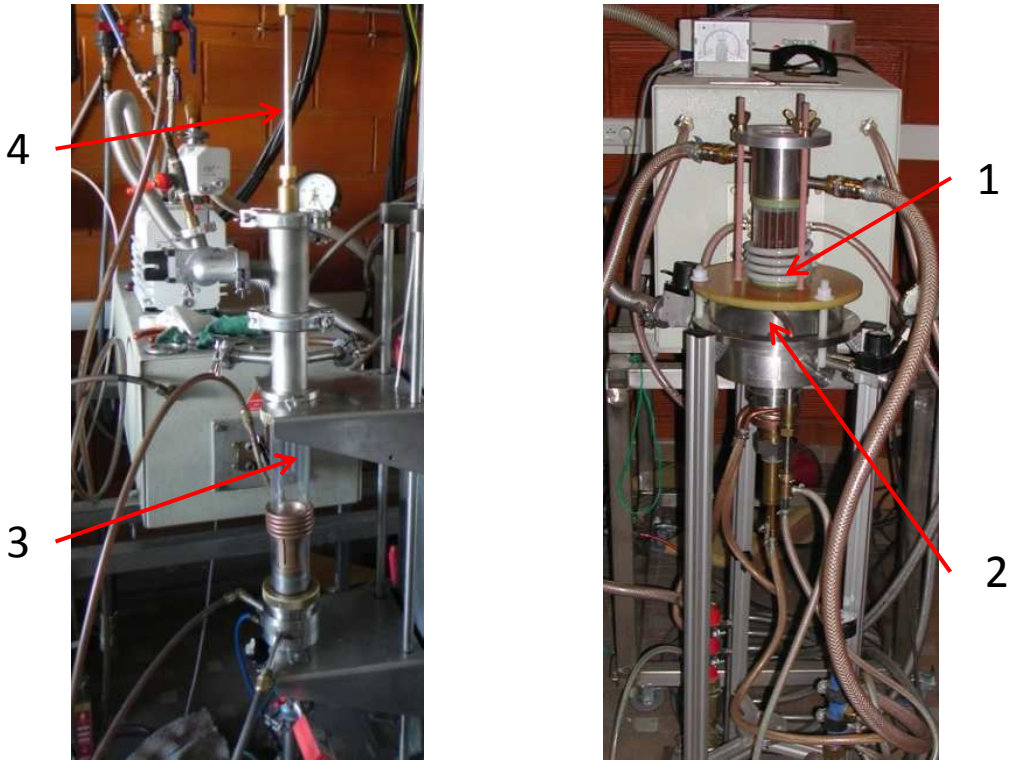


Figure III-3 : a – Petit creuset du four à induction classique / b – Grand creuset de la lingotière

Il existe aussi deux techniques pour obtenir des barreaux. La première technique utilisée est la coulée gravitaire réalisée dans la lingotière (Figure III-4b). Après avoir effectué deux lingots de 40 g dans le four classique, comme précédemment cité, les deux lingots sont amenés à l'état liquide dans le grand creuset. Ensuite, le "doigt" (1) est retiré sous le creuset et l'alliage coule dans un moule cylindrique de diamètre 10 mm en cuivre (2), non refroidi à l'eau. L'inconvénient de cette technique est la présence de retassures dispersées le long de l'axe du cylindre d'alliage solidifié.

La seconde technique est appelée "tirage de barreau" réalisée dans le four classique (Figure III-4a). Comme pour la première technique, deux lingots de 40 g sont placés dans le creuset puis fondus. Un tube de silice (3), de diamètre intérieur 11 mm et relié à une pompe primaire (4), est plongé dans l'alliage liquide. A l'aide de la pompe, l'alliage est tiré dans le tube pour obtenir un barreau.



a b

Figure III-4 : a – Tirage de barreau dans le four à induction classique / b – Coulée de barreau dans la lingotière

2.2.2 A Saint-Gobain SEVA

C'est dans un four d'une capacité de 600 kg (Figure III-5) que les élaborations d'alliage ont été réalisées. La charge minimale de fonctionnement est de 300 kg.

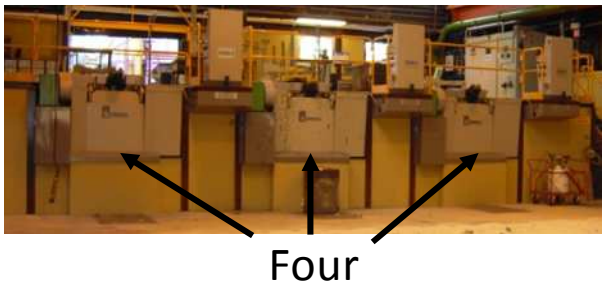


Figure III-5 : Fours présents à Saint-Gobain SEVA

Le métal liquide (1600°C environ) est déversé à l'aide d'une louche dans des moules en sable.

Les alliages obtenus sont parallélépipédiques de dimensions 10x10x2,5 cm^3 et ont une masse d'environ 2,5 kg

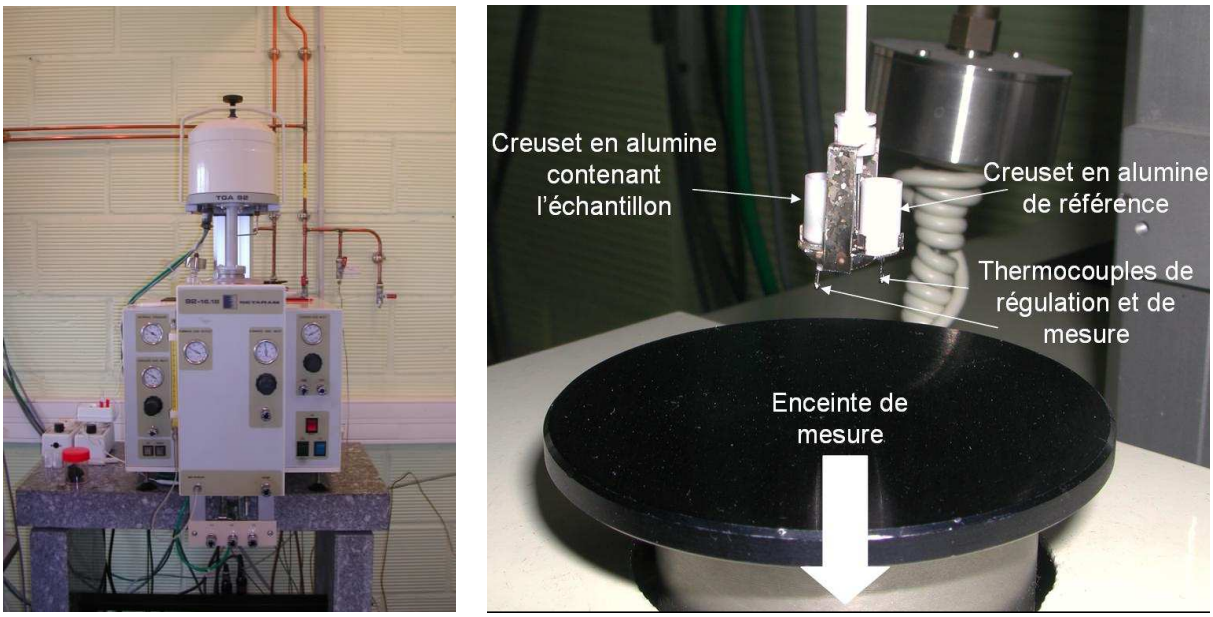
2.2.3 Traitement thermique

Un traitement thermique pourra être appliqué sur les alliages au cours de l'étude. Ce traitement thermique est issu du brevet [2] concernant l'alliage BCo19 et est toujours appliqué aux alliages BCo69 et TaTiC4. Il comporte deux étapes :

- 2 heures à 1200°C : phase de "mise en solution", suivie d'une trempe à l'air
- 10 heures à 1000°C : phase de précipitation des carbures secondaires au sein de la matrice (renfort mécanique), suivie d'une trempe à l'air.

3. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle, ou ATD, permet de déterminer les températures de transformation de phases des alliages grâce aux effets thermiques. La principale température recherchée est la température de début de fusion des alliages. L'appareillage utilisé est de type TG/ATD SETARAM 92 (Figure III-6a). Les effets thermiques sont mesurés par deux thermocouples situés sous les creusets en alumine de volume 100 µL (un de référence et l'autre avec l'alliage) comme le montre la Figure III-6b.

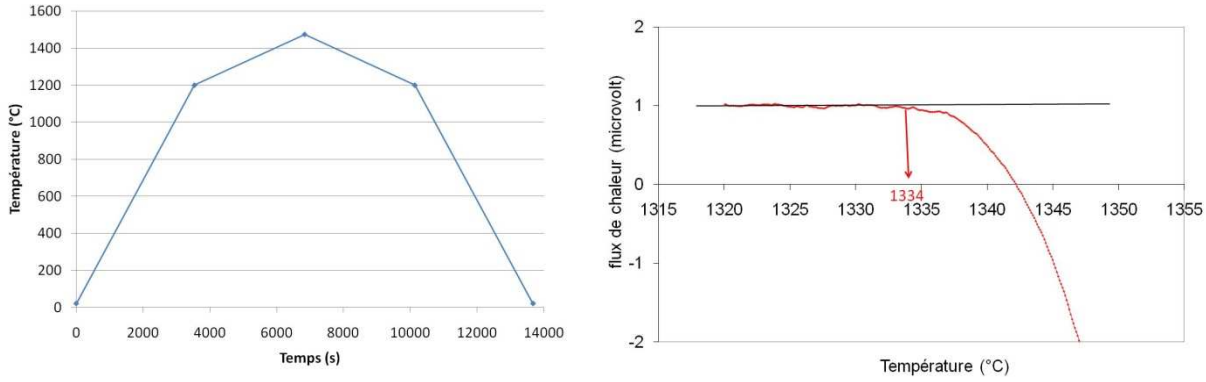


a b

Figure III-6 : ATD SETARAM-92 ; Mise en position de l'échantillon

La Figure III-7 représente le cycle thermique appliqué par la machine à l'alliage pour déterminer les températures. Jusqu'à 1000°C, la montée en température est rapide (20°C/min)

car il n'y a pas de transformation particulière sur les alliages étudiés. Au delà de 1200°C, la vitesse de montée est plus faible (5°C/min) permettant d'avoir une meilleure précision pour la détermination des températures recherchées.



a b

Figure III-7 : a – Cycle thermique appliqué lors des ATD ; b – Détermination de la température de début de fusion

La valeur de la température de début de fusion est obtenue quand la courbe de flux de chaleur se détache de la ligne de base (Figure III-7).

4. Caractérisations microstructurales

4.1 Préparation des sections polies

Les échantillons, ayant subi une modification de la surface (oxydation, enrichissement, …), sont métallisés à l'or puis recouverts d'une couche de nickel d'une épaisseur d'environ 50 µm obtenue par électrodéposition sous 15 mA/cm². Ils sont ensuite enrobés à froid à l'aide d'un mélange de résine (Escil CY230) et de durcisseur (Escil HY956). Le polissage des résines est réalisé sur du papier SiC jusqu'à la granulométrie 4000. La finition est obtenue par un polissage avec un feutre enrichi de particules diamantées de granulométrie 1 µm. Les échantillons sont ensuite rincés alternativement à l'eau puis à l'éthanol, et placés 1 minute dans une cuve à ultrasons. Pour finir, ils sont rincés à l'éthanol absolu puis séchés sous air.

4.2 Microscope optique

Pour vérifier la qualité du polissage et de la finition, les surfaces sont observées à l'aide d'un microscope optique Olympus Vanox AHMT.

4.3 Microscope électronique à balayage

Les examens de microstructures et d'états de surface sont réalisés à l'aide d'un microscope électronique (ou MEB) en mode électrons rétrodiffusés avec des tensions d'accélération de 15 ou 20 kV. Trois MEB ont été utilisés : PHILIPS XL30, HITACHI S-4800 et JEOL JSM-7600F, se trouvant au Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses X (SCMEM) à Nancy. Un dépôt de carbone en surface a été réalisé pour évacuer les charges induites et assurer la qualité des observations. Des analyses qualitatives et semi-quantitatives de composition chimique ont été réalisées à l'aide de spectromètres EDS de type KEVEX (HITACHI) et OXFORD SDD (JEOL).

4.4 Microsonde électronique de Castaing

Les analyses quantitatives de composition chimique sont effectuées au SCMEM sur les microsondes CAMECA SX50 et SX100 munies respectivement de 4 et 5 spectromètres à sélection de longueurs d'onde (WDS). Les concentrations de première approximation obtenues par cette technique sont corrigées à l'aide du programme X-PHI [3] (les standards sont des métaux purs pour l'analyse des alliages et le standard pour l'oxygène est pris sur Cr_2O_3). Les conditions d'utilisation sont les suivantes : une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 20 nA, ce qui permet d'analyser un volume de l'ordre de 1 μm^3, au vu des éléments dosés (Co,Cr, Ni, …). Le dépôt de carbone a été nécessaire pour les raisons que décrites ci-dessus.

4.5 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire ou SIMS

C'est une technique d'analyse de surface réalisée à l'aide d'un spectromètre CAMECA IMS 7F en bombardant la surface avec un faisceau d'ions, dans notre cas, il s'agit d'ions césium Cs^+ sous 5kV d'énergie avec un courant primaire de 65nA. L'échantillon est pulvérisé et une partie est alors ionisée sur une zone de 200 × 200 µm. Les ions formés sont alors accélérés vers un spectromètre de masse servant à identifier la composition. Il est aussi possible de reconstituer des profils en profondeur jusqu'à 10 µm. Cette spectrométrie permet de détecter des éléments à l'état de traces, de l'ordre 10^{12} et 10^{16} atomes/cm^3. Il est aussi possible de réaliser des quantifications à l'aide de standard.

5. Diffraction des rayons X

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro PANALYTICAL [4] de géométrie Bragg-Brentano en configuration θ-2θ où l'échantillon est fixe et horizontal alors que la source et le détecteur sont en mouvement. Ce diffractomètre est muni d'une anticathode en cuivre délivrant une radiation qui est filtrée ($\lambda_{K\alpha 1,2}$ = 1,5418 Å) ou monochromatisée à l'aide d'un miroir hybride ($\lambda_{K\alpha 1}$ = 1,54056 Å). Il est muni d'un four HTK 450 pouvant fonctionner sous vide (10^{-5} bar) et permettant les essais en température jusqu'à 1200°C. Le domaine angulaire est compris entre 4 et 120° par pas de 0,01671° et un temps de pose de 30 s pour chaque position. Le diffractomètre est piloté par le logiciel « X'Pert Data Collector ». La détection s'effectue avec le détecteur X'celerator utilisant la technologie STMS (Real Time Multiple Strip) ce qui permet de réduire d'une façon considérable la durée de la mesure et éviter la saturation du détecteur.

Le montage en réflexion est présenté en Figure III-8.



Figure III-8 : Le diffractomètre X'pert Pro (montage réflexion)

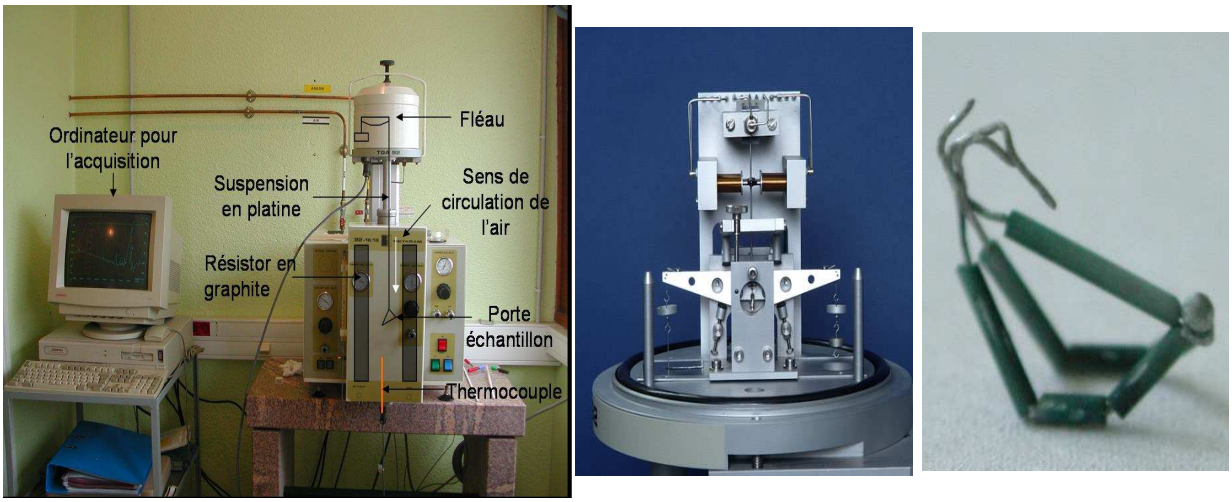
Les indexations des diffractogrammes obtenus ont été faites à l'aide du module EVA du logiciel Diffrac AT plus [5] en se servant des fiches JCPDS et de la compilation Pearson's [6].

6. Etude de la cinétique d'oxydation

6.1 Oxydation sèche isotherme

6.1.1 Matériels

La variation de la prise de masse en fonction du temps à une température donnée est mesurée à l'aide d'une thermobalance de type SETARAM TGA 92 (Figure III-9a). L'appareil est constitué d'un four, d'une balance de précision, d'un appareil d'acquisition et d'une source d'air. La sensibilité de mesure est de 10 µg environ pour une gamme de températures comprises entre 700 et 1750°C.



a b c

Figure III-9 : (a) TGA SETARAM-92 ; (b) Balance de précision ; (c) Araignée

L'échantillon est maintenu dans une "araignée" (Figure III-9c) en platine, gainée par de l'alumine pour éviter le contact entre le platine et l'alliage. Le tout est accroché à la suspension en platine. Un flux d'air de 1,5l/h circule en permanence dans le four du haut vers le bas.

6.1.2 Protocole expérimental

Durant ces travaux, les échantillons ont pu prendre deux formes suivant leur provenance : soit des parallélépipèdes de dimensions 2x5x5 mm^3, soit des disques de diamètre 10 mm et d'épaisseur 2 mm. La surface des échantillons est généralement comprise entre 1,0 et 2,5 cm^2. Tous les échantillons ont été préalablement polis au papier SiC jusqu'à la

granulométrie 1200 et les arêtes vives ont été adoucies. Après polissage, les éprouvettes sont nettoyées aux ultrasons, rincées à l'éthanol puis séchées et pesées.

L'échantillon est introduit dans le four à température ambiante et le cycle thermique est appliqué (Figure III-10).

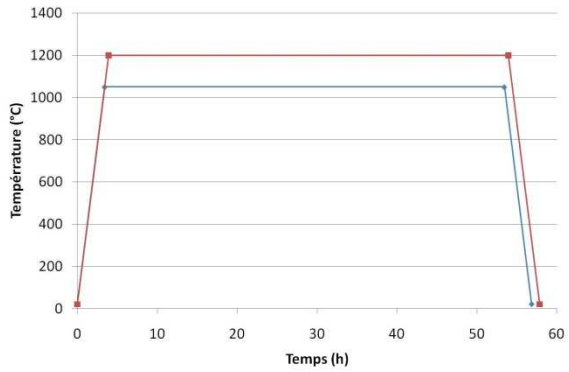


Figure III-10 : Cycle thermique à 1050°C et 1200°C

La vitesse de descente a été choisie relativement lente pour conserver le maximum d'oxydes en surface de nos éprouvettes.

Par convention, les origines des temps et des masses sont prises au moment où la température est stable sur le palier. Pour chaque température (1050 et 1200°C), des essais à blanc ont permis de quantifier la volatilisation des oxydes de platines qui est de $1{,}12 \times 10^{-3}$ $mg.h^{-1}$ à 1050°C et de $1{,}10 \times 10^{-2}$ $mg.h^{-1}$ à 1200°C. Toutes les courbes seront corrigées par ces valeurs dont la non-prise en compte mènerait à une sous-estimation de la cinétique d'oxydation.

La cinétique d'oxydation de nos alliages est généralement parabolique (constante Kp) et la loi de Wagner (voir détails Chapitre II) sera utilisée pour modéliser la volatilisation de la Cr_2O_3 sous forme de CrO_3 (constante Kv) à l'aide du travail réalisé par P. Berthod [7].

$$m\frac{dm}{dt} = K_p - K_v \times m$$

Certains alliages ont subi une oxydation catastrophique avec une prise de masse linéaire et la modélisation ne peut être appliquée. Pour ces cas, la comparaison se fera à l'aide des prises de masse finale après les 50 heures de maintien.

6.2 Oxydation cyclique

Généralement, une assiette subit plusieurs refroidissements jusqu'à la température ambiante lors d'arrêts de production ou pour des opérations de maintenance entraînant de fortes contraintes thermomécaniques. De ce fait, en complément des essais d'oxydations isothermes, des essais d'oxydation cyclique ont été menés pour se rapprocher de la réalité industrielle à 1050°C ou 1200°C selon l'alliage étudié.

Les éprouvettes ont les mêmes dimensions que pour l'oxydation isotherme avec un état de surface polie similaire. Pour juger de la reproductibilité des résultats obtenus, chaque essai sera réalisé sur quatre plaquettes.

Le cycle thermique consiste en une succession de mises en four de 23h à 1200°C suivies d'une trempe à l'air permettant la pesée des échantillons. Les échantillons seront classés en fonction de leur vitesse de perte de masse surfacique et du nombre de cycles.

Il faut noter que ces conditions de refroidissement sont particulièrement dures. En effet, la vitesse de refroidissement moyenne d'une assiette de quelques dizaines de kilogrammes est bien inférieure à celle des éprouvettes de quelques grammes ici testées. Nos conditions correspondent à des cas extrêmes que l'on peut localement rencontrer sur une assiette. Il nous paraît cependant raisonnable de penser que le classement relatif entre nuances d'alliages obtenus par ces essais sera extrapolable à des conditions moins sévères.

7. La pack-cémentation

La pack-cémentation est une technique qui permet de déposer un élément métallique à la surface d'un substrat. C'est une technique basée sur la méthode CVD (Chemical Vapor Deposition). Elle se réalise au sein d'une enceinte sous vide secondaire dans laquelle le substrat à revêtir est mis au sein d'un mélange de poudre appelé cément. Le cément est constitué par :

- Un donneur métallique (Al, Cr, Si, …) dont la composition influe sur la nature du revêtement obtenu.
- Un agent activant qui permet le transport du donneur sous forme gazeuse. Il s'agit généralement d'un halogénure introduit en faible quantité.
- Un diluant inerte qui a pour but d'éviter au maximum le frittage de la poudre. Les diluants Al_2O_3 et SiO_2 peuvent être utilisés.

Dans notre cas, le donneur métallique est du chrome pur (Alfa Aesar, 99%, -325 mesh), l'activant halogéné est du $CrCl_3$ (Chempur, 97%) et le diluant inerte sera généralement de l'alumine.

L'enceinte et son contenu sont ensuite portés à la température désirée pour activer le processus dont le principe est présenté dans la Figure III-11.

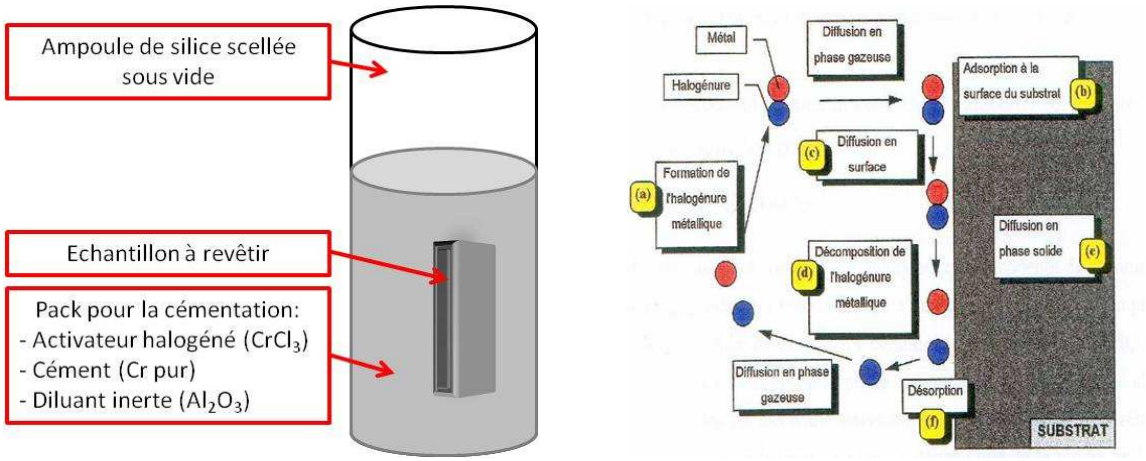
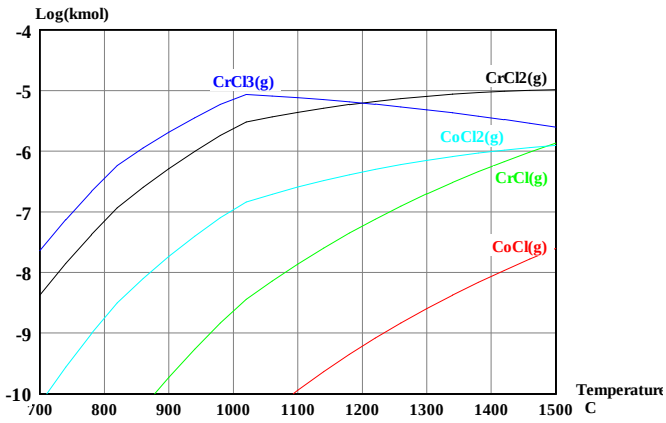


Figure III-11 : Technique et principe de la pack-cémentation

La force motrice de la réaction de pack-cémentation est la différence d'activité de l'élément à déposer entre la phase gazeuse et la surface du substrat. De fait, la température a un lien direct avec la formation et le type des halogénures formés. A l'aide du logiciel HSC, les différentes pressions partielles au sein de l'enceinte peuvent être calculées et ainsi, la température optimale peut être choisie pour réaliser le dépôt. Un exemple est donné à la Figure III-12 sur un alliage Co-30Cr.

Figure III-12 : Pressions partielles à l'équilibre des différents halogénures formés dans une chromisation à l'aide de l'activateur $CrCl_3$ sur un alliage Co-30Cr

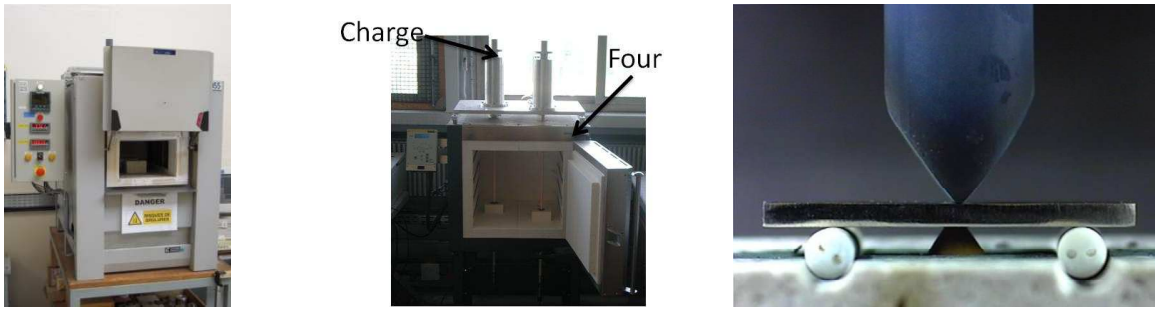


La température a une grande influence sur les différents halogénures formés. Le trichlorure de chrome est majoritaire jusqu'à 1200°C où le dichlorure devient alors majoritaire. Il est possible de former le dichlorure de cobalt, dont la quantité augmente avec la température. Il risque alors d'y avoir une dégradation possible du substrat par volatilisation du cobalt en $CoCl_2$. De ce fait, il faut se placer à une température où les chlorures de chrome sont majoritaires et ceux de cobalt relativement faibles. C'est possible pour des températures de l'ordre de 1000-1200°C car la quantité de chlorure de chrome gazeux, due à la présence couplée de $CrCl_3$ et $CrCl_2$, est supérieure à la quantité de chlorure de cobalt ($CoCl_2$).

8. Les essais mécaniques

Des essais mécaniques de fluage 3 points à haute température ont été réalisés sur les alliages soit au laboratoire (Figure III-13a), soit à la SEVA (Figure III-13b).

Les éprouvettes sont de forme parallélépipédique de dimensions 30x8x2 mm^3.



a b c

Figure III-13 : Machine de fluage : a – à Saint-Gobain SEVA / b – Du laboratoire / c – Eprouvette en position

Le fluage consiste à appliquer une force *F* constante à l'aide d'une tige en alumine surmontée de poids sur la partie centrale de l'éprouvette (d'épaisseur *h* et de largeur *b*) pour obtenir la contrainte désirée. Les deux extrémités de l'éprouvette reposent sur deux rondins en alumine séparés de la longueur *L* constante et égale à 20 mm (Figure III-13b). La contrainte σ est alors donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{3}{2} \times \left(\frac{F \times L}{b \times h^2} \right)$$

Deux valeurs de contraintes ont été utilisées lors de ces essais : 31 et 45MPa

Au laboratoire, la charge est appliquée à température ambiante, tandis qu'à la SEVA, les éprouvettes sont chauffées à la température désirée. Une fois sur le palier en température, la charge est appliquée.

---

[1] S. MICHON, "Optimisation métallurgique et mécanique de superalliages base cobalt pour usage verrier à 1200°C", *Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I*, **2004**

[2] Brevet d'invention FR 97/12088, P. BERTHOD, C. LIEBAUT, J.L. BERNARD, Isover Saint-Gobain

[3] C. MERLET, "An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis" *Mikrochimica Acta, 114-115(1), p. 363-376*, **1994**

[4] http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=368. [cité 2008 3/09].

[5] P. CAUSSIN, J. NUSINOVICI, D.W. BEARD, Programme version 3.2, *Advances in X-Ray Analyses, 31 42*, **1988**

[6] P. VILLARS, K. CENZUAL, Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM), Version 1.0, **Release 2007/8**, *ASM International®, Materials Park, Ohio, USA.*

[7] P. BERTHOD, "Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy", *Oxidation of Metals, 64 (3-4), p235-252*, **2005**

Chapitre IV : Les alliages de référence

Ce chapitre se focalisera sur les alliages servant de référence pour les études réalisées dans cette thèse. La problématique, présentée dans le chapitre 1, a permis de montrer que les alliages, quels qu'ils soient, évoluent dans le temps à la température de travail. A partir de cette remarque, on s'intéressera d'abord à la microstructure et à son évolution avec le temps. Par la suite, l'exposition à l'atmosphère oxydante ainsi que les arrêts de production nous ont conduit à étudier les matériaux en oxydation isotherme et cyclique. Enfin, la tenue mécanique de ces alliages sera décrite. Les différentes modifications ou la réalisation de nouveaux alliages, exposés dans les chapitres 5 à 7, seront comparées aux résultats présentés ici.

Dans un premier temps, la présentation de l'alliage BCo19 servant au procédé de fibrage à 1000-1050°C sera détaillée, suivie dans un second temps, des alliages BCo69 et TaTiC4 pour le fibrage à 1200°C.

1. L'alliage BCo19

1.1 Généralités

L'alliage BCo19, dont la mise au point a été décrite dans le chapitre 1, est un superalliage à base de cobalt dont la composition est rappelée dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Compositions massiques de l'alliage BCo19

Alliage	Co	Cr	Ni	Ta	W	C	Fe	Si
BCo19	Base	29,0	8,5	3,0	5,8	0,40	2,5-3,5	0,2-0,4

La microstructure, présentée sur la Figure IV-1, permet de mettre en évidence trois phases : la matrice composée de Co, Cr, Ni, Ta, W, Fe, Si et deux types de carbures : les carbures de tantale TaC (phase blanche) et les carbures de chrome et de tungstène $(Cr,W)_{23}C_6$ (phase sombre)

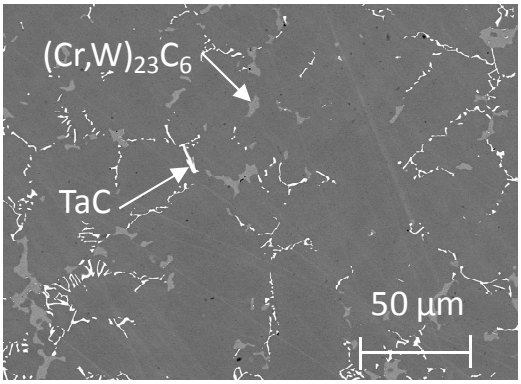


Figure IV-1 : Microstructure brute de l'alliage BCo19

La température de début de fusion, déterminée par analyse thermique différentielle, permet de confirmer la présence des trois phases ou de composés.

La Figure IV-2 montre que la température de solidus est de 1280°C et correspond à la fusion de l'eutectique « carbures mixtes $(Cr,W)_{23}C_6$ + matrice ». Avec l'augmentation de la température, c'est au tour de l'eutectique « carbures TaC + matrice » de passer à l'état liquide à une température avoisinant 1287°C. Enfin, la matrice fond autour d'une température d'environ 1340°C.

A la solidification, la matrice, l'eutectique « carbures TaC + matrice » et l'eutectique « carbures $(Cr,W)_{23}C_6$ + matrice » précipitent successivement, accompagnés par des dégagements de chaleur.

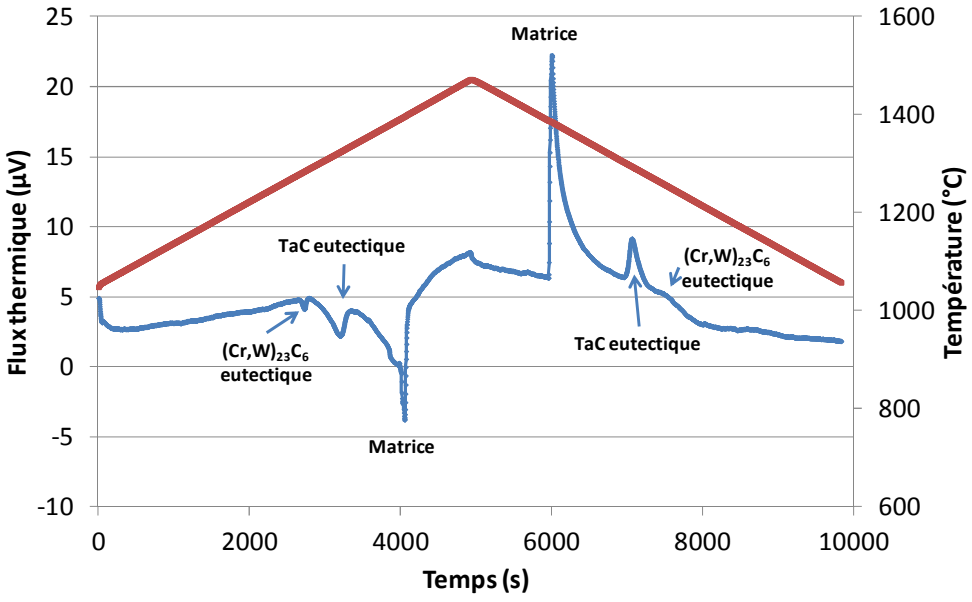


Figure IV-2 : Courbes d'analyse thermique différentielle et de température pour l'alliage BCo19

1.2 Comportement en oxydation

Lorsque l'assiette est en fonctionnement, elle se trouve la plupart du temps à la température de fibrage (1050°C). Toutefois, pour diverses raisons (maintenance, modification de la composition du verre), le processus de fibrage est arrêté et l'assiette est brusquement refroidie.

L'étude du comportement en oxydation de l'alliage BCo19 a été réalisée non seulement avec des essais thermogravimétriques isothermes, mais aussi avec des essais en oxydation cyclique, afin de caractériser complètement l'oxydation à haute température.

1.2.1 Oxydation isotherme

La Figure IV-3 présente la courbe de la prise de masse en fonction du temps pour l'alliage BCo19 à 1050°C.

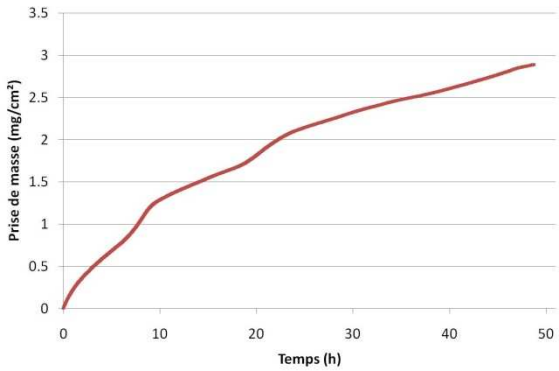


Figure IV-3 : Courbe thermogravimétrique de l'alliage BCo19 à 1050°C

Les constantes d'oxydation parabolique Kp et de la volatilisation de la chromine Kv ainsi que les prises de masse finales sont présentées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Constantes d'oxydations parabolique Kp et de volatilisation Kv et prises de masse finales pour l'alliage BCo19, avec rappel des résultats obtenus par J. Di Martino

Alliage et température		10^{12} Kp ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	10^{10} Kv ($g.cm^{-2}.s^{-1}$)	Δm/S ($mg.cm^{-2}$)
BCo19 1050°C	Présente étude	21,5	18,8	2,94 (50h)
	J. Di Martino [1] *	12,1	12,2	1,74 (100h)

* obtenue à l'aide de la formule $\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{Kp \times t} + Kv \times t$

La Figure IV-3 montre la présence de nombreux sauts de prise de masse responsables de la cinétique globale plus importante que celle obtenue par Di Martino [1]. Cette différence au niveau de la prise de masse peut s'expliquer par exemple par la vitesse de montée en température qui était de 20°C/min pour Di Martino contre 5°C/min dans cette étude. De ce fait, les étapes transitoires sont plus longues et vraisemblablement différentes. Cependant, malgré la présence de ces sauts et une détermination des constantes Kp et Kv par des méthodes différentes, il y a un bon accord sur ces valeurs.

La Figure IV-4 montre qu'après 50h à 1050°C, les carbures ont coalescés et pris une forme sphérique. Celles-ci sont thermodynamiquement plus stables car elles correspondent à un minimum d'énergie interfaciale entre le carbure et la matrice en raison du rapport surface/volume qui est minimale.

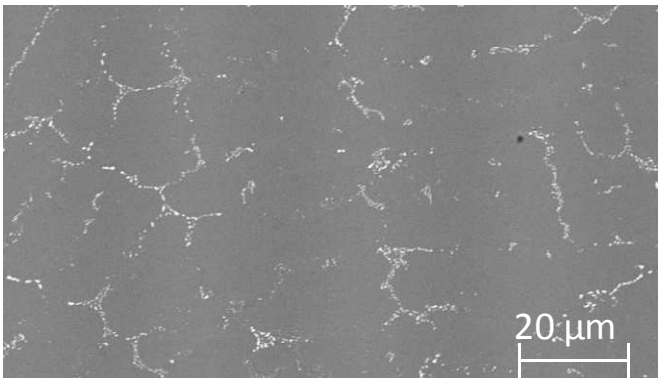


Figure IV-4 : Microstructure à cœur de l'alliage BCo19 après 50h d'exposition à 1050°C

L'état de surface ainsi que les profils de concentration en chrome, en tantale et en tungstène sont présentés dans la Figure IV-5.

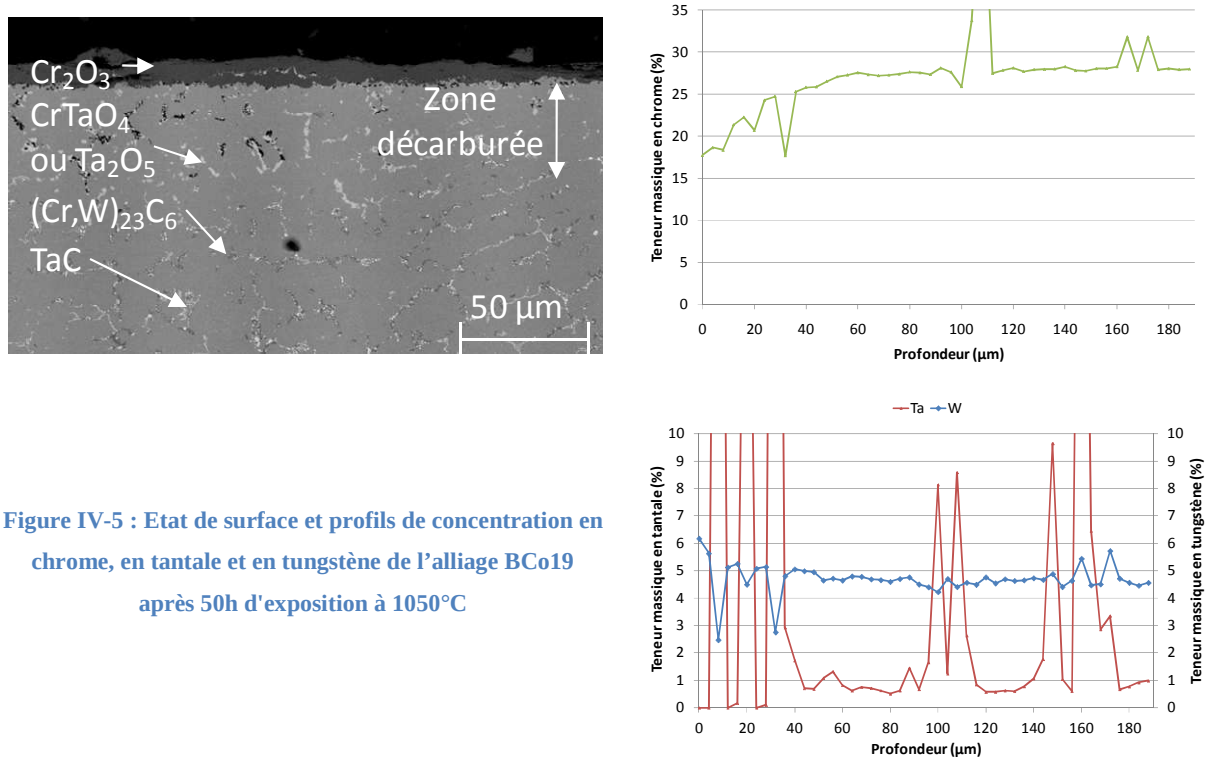


Figure IV-5 : Etat de surface et profils de concentration en chrome, en tantale et en tungstène de l'alliage BCo19 après 50h d'exposition à 1050°C

La Figure IV-5 révèle la présence d'une couche de chromine d'environ 10 µm en surface de l'alliage malgré l'écaillage constaté au refroidissement. Le profil de concentration en chrome montre la présence d'une zone déchromisée (~50 µm) avec une teneur en chrome minimale à la surface de 18% massiques. En considérant que l'oxyde formé est uniquement de la chromine, le calcul de la quantité de chrome perdu sur les premiers micromètres de l'alliage permet de faire une estimation de l'épaisseur de la couche de chromine en prenant ρCr_2O_3=5,21g.cm^{-3}. Le résultat de ce calcul donne 13,7 µm, valeur en accord avec l'épaisseur visible sur l'image MEB de la Figure IV-5. Les résultats, présentés ci-dessus, sont en accord avec les résultats de la thèse de J. Di Martino (13,1 µm).

Au cours de sa thèse [1], J. Di Martino a montré que les carbures de chrome présents à la surface jouent le rôle de « réservoir de chrome ». Ils se dissolvent dans la matrice quand celle-ci est très appauvrie en chrome et permet alors à l'alliage de pouvoir continuer à assurer correctement une bonne résistance à l'oxydation.

Le profil de concentration en tungstène montre une teneur d'environ 6% à la surface puis celle-ci diminue le long de la zone décarburée (40 µm) pour se stabiliser aux alentours de 5%, teneur généralement observée à cœur. Sur cette même profondeur, le profil en tantale montre la présence d'une zone détantalisée en surface, puis sa teneur en tantale augmente progressivement pour atteindre la teneur habituellement rencontrée dans la matrice (~ 1%)

Une hypothèse nous permet d'expliquer la différence entre les profils en tantale et en tungstène. Lors de l'oxydation, les carbures TaC et $(Cr,W)_{23}C_6$ disparaissent en surface, créant une zone décarburée. Les atomes constitutifs se retrouvent donc dans la matrice. augmentant alors les teneurs en ces éléments dans la matrice. Le diagramme d'Ellingham nou permet d'expliquer ces deux profils de concentration (Ta et W). A l'aide du logiciel HSC, le diagramme de formation des oxydes CoO, Cr_2O_3, Ta_2O_5 et WO_3 a été tracé (Figure IV-6).

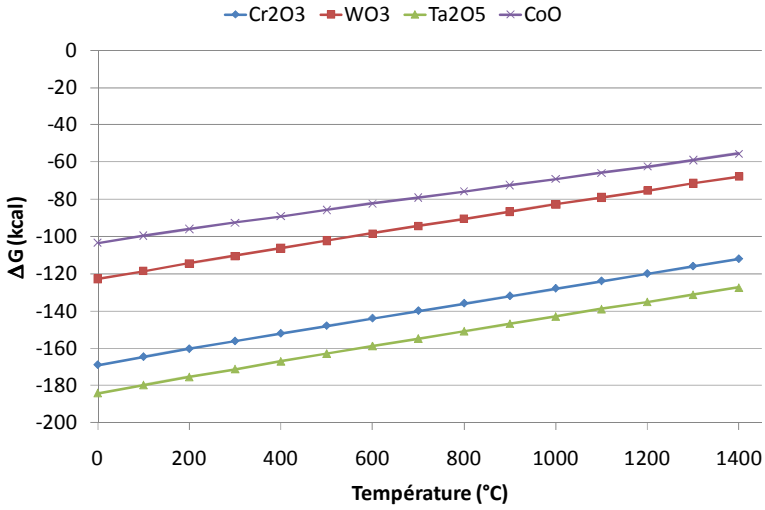


Figure IV-6 : Diagramme d'Ellingham pour la formation des oxydes CoO, Cr_2O_3, Ta_2O_5 et WO_3

Ce diagramme permet de constater que malgré la formation d'une couche de chromine en surface, il est toujours possible d'oxyder le tantale et donc de former des oxydes simples comme Ta_2O_5 mais vraisemblablement aussi des oxydes mixtes comme $CrTaO_4$, visibles sur les images. Par contre, une fois ces oxydes formés, la pression partielle en oxygène est alors trop faible pour permettre la formation d'oxyde de tungstène ou de cobalt. De fait, le tungstène libéré par les carbures reste en surface de l'alliage, expliquant la forte concentration sur le profil en surface de l'alliage tandis que le tantale diffuse et s'oxyde, appauvrissant donc la surface en cet élément.

1.2.2 Oxydation cyclique

La Figure IV-7 rassemble les résultats d'oxydation cyclique obtenus sur quatre plaquettes en fonction du nombre de cycles. Chaque plaquette a subi 10 cycles {23h à 1050°C et 1h a température ambiante}, avec pesée de l'échantillon à l'issue de chaque cycle.

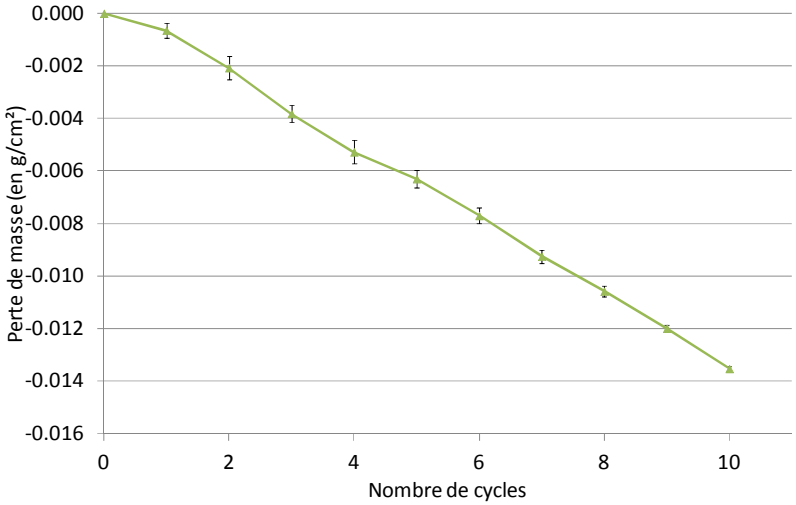


Figure IV-7 : Courbe d'oxydation cyclique de l'alliage BCo19 à 1050°C

Les variations de masse entre les plaquettes sont très proches comme en témoignent les barres d'erreurs très courtes. La perte de masse finale est du même ordre que celle obtenue par J. Di Martino [1] (~ -9 mg/cm²).

L'étude de la microstructure et du faciès d'oxydation permettent de compléter la description du comportement en oxydation cyclique de l'alliage.

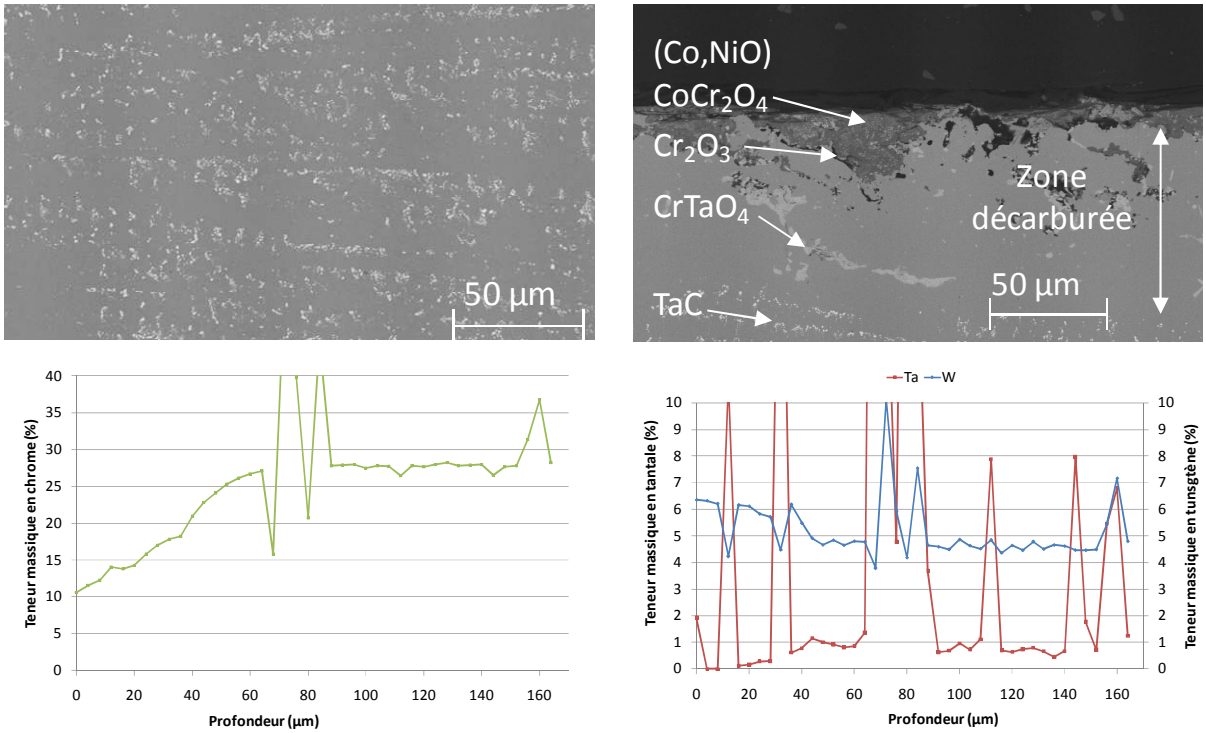


Figure IV-8 : Microstructure à cœur, état de surface et profils de concentration en chrome, en tantale et en tungstène en surface de l'alliage BCo19 après 10 cycles thermiques

La Figure IV-8 montre que les carbures se sont fragmentés et ont coalescé pour former de petits amas de forme arrondie, comme après l'oxydation isotherme. Ils semblent cependant avoir beaucoup plus souffert du cyclage thermique car le réseau est beaucoup moins continu et la taille des carbures paraît plus petite en comparaison avec la microstructure observée après l'oxydation isotherme (Figure IV-4).

L'oxyde à la surface de l'alliage est constitué de Cr_2O_3. De la chromine est aussi observée au voisinage de la surface dans la matrice. Elle provient de l'oxydation des carbures de chrome. Ceci entraîne la formation d'une zone déchromisée à la surface sur une profondeur d'environ 50-60 µm. Cette distance est similaire à celle obtenue lors du maintien isotherme de 50h à 1050°C. Néanmoins, les contraintes thermiques et l'important écaillage provoquent un besoin en chrome plus important qu'en oxydation isotherme. Il en résulte une quantité de chrome plus faible en surface après essai (11% Cr pour l'oxydation cyclique contre 18% en oxydation isotherme).

L'observation au microscope électronique à balayage du faciès d'oxydation (Figure IV-8) révèle aussi la présence d'une zone décarburée d'une profondeur d'environ 70 µm. Les profils en tantale et en tungstène sont similaires à ceux observés après une oxydation isotherme. En effet, la teneur en tungstène est proche de 6% en surface pour atteindre des teneurs proches de 5% sur une profondeur de 50 µm. Concernant le tantale, la teneur en cet élément est proche de 0% pour ensuite arriver à des teneurs d'environ 1% sur la même profondeur. Comme pour l'oxydation isotherme, ceci peut s'expliquer grâce au diagramme d'Ellingham de la Figure IV-6 avec la formation d'oxyde de tantale, ici $CrTaO_4$ tandis que les oxydes de tungstène sont beaucoup moins stables. Ces derniers ne se forment que pendant les premiers temps de l'oxydation, et une fois la couche de chromine protectrice formée, ils ne se forment plus, entraînant alors un enrichissement de la surface en tungstène. Au-delà de la zone sans carbures, des carbures de tantale et de chrome-tungstène sont observés.

L'analyse en diffraction des rayons X des oxydes détachés lors de l'écaillage sur l'alliage BCo19 (Figure IV-9) montre la présence des oxydes Cr_2O_3, $CrTaO_4$ et $CoCr_2O_4$. La présence de l'oxyde $CrTaO_4$ dans le diffractogramme permet d'expliquer sa faible quantité en sub-surface de l'alliage, contrairement au résultat obtenu après une oxydation isotherme de 50h à 1050°C où cet oxyde était présent à la sub-surface de l'alliage et absent du diffractogramme.

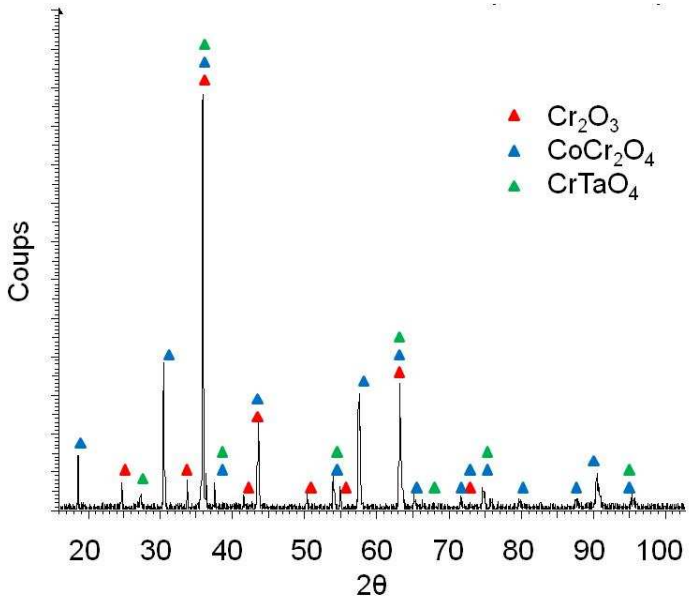


Figure IV-9 : Diffractogramme des oxydes perdus lors du refroidissement sur l'alliage BCo19

1.3 Propriétés mécaniques

Des essais de fluage 3 points ont été réalisés chez Saint-Gobain SEVA sur l'alliage BCo19D. Ce dernier sert de référence chez Saint-Gobain SEVA et présente des teneurs réduites en tantale et en tungstène (Chapitre I 2.1.2). Il a été préalablement traité 2 heures à 1200°C, suivies de 10 heures à 1000°C afin de précipiter des carbures secondaires. Les températures d'essai sont de 1025 et 1100°C avec des charges de 31 MPa et 45 MPa. Les vitesses de déformation sont données dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Vitesses de déformation pour l'alliage BCo19 à 1025 et 1100°C sous des charges de 31 et 45 MPa

Alliage	Température	Contrainte	Vitesses de fluage ($\mu m.h^{-1}$)
BCo19D	1025	31	0,27 – 0,30
		45	0,71 - 0,72
	1100	31	0,58 – 0,87
		45	2,80 – 5,34

Les courbes obtenues sont relativement bruitées du fait des faibles vitesses de déformation mais des valeurs de vitesses de déformation ont pu être déterminées.

L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de fluage de l'alliage BCo19D. Mais, celle-ci reste tout de même relativement faible à 1100°C pour une charge de 31 MPa. L'augmentation est plus importante avec une charge de 45 MPa.

1.4 Conclusions sur l'alliage BCo19

L'alliage BCo19 possède une microstructure composée d'une matrice et deux sortes de carbures : $(Cr,W)_{23}C_6$ et TaC. Sa vitesse d'oxydation isotherme est assez lente du fait de la formation d'une couche de chromine en surface, aidée par les carbures $(Cr,W)_{23}C_6$ qui jouent le rôle de réservoir de chrome. En oxydation cyclique, la perte de masse semble linéaire avec une perte d'environ 1,4 mg/cm² par cycle. Dans les deux cas, il se forme une zone décarburée au sein de laquelle deux oxydes sont présents : Cr_2O_3 en couche externe continue et $CrTaO_4$ sous la forme d'un liseré disjoint. La zone déchromisée apparaît être de même profondeur

dans les deux cas, mais la teneur en surface est plus faible dans le cas de l'oxydation cyclique due aux conditions plus sérères.

La vitesse de déformation reste relativement faible jusqu'à 1100°C, ce qui reflète un bon comportement mécanique de l'alliage, grâce à la présence couplée des carbures de tantale TaC et des carbures mixtes de chrome et de tungstène.

Comme présentée dans le Chapitre I, la tenue à l'oxydation de cet alliage Bco19 est le facteur limitant de la durée de vie des assiettes. Les présents travaux ont consisté essentiellement à améliorer cette tenue à l'oxydation en tâchant de préserver la bonne tenue mécanique.

2. BCo69-TaTiC4

2.1 Généralités

Au cours des dernières années, la nécessité de fibrer certains verres à plus haute température a entraîné le développement de nouveaux alliages. Ces travaux ont conduit aux alliages BCo69 et TaTiC4. Les compositions sont rassemblées dans le Tableau IV-4 et les microstructures sont présentées dans la Figure IV-10.

Tableau IV-4 : Compositions massiques des alliages BCo69 et TaTiC4

Alliage	Co	Cr	Ni	Ta	Ti	C
BCo69	Base	28,4	8,7	5,8	/	0,37
TaTiC4	Base	28,4	8,7	3,0	1,5	0,40

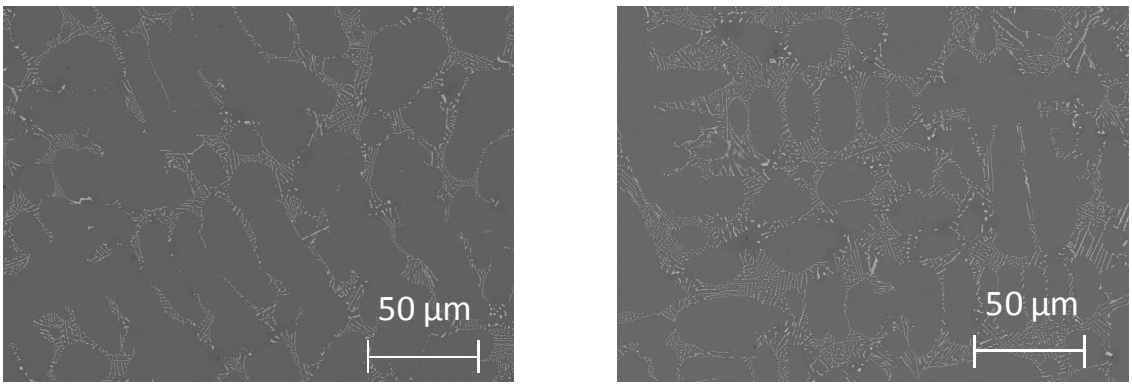


Figure IV-10 : Microstructures de alliages BCo69 et TaTiC4 à l'état brut

Dans les deux alliages, deux phases sont présentes :

- La matrice (Co, Cr, Ni, Ta et/ou Ti)
- Les carbures MC : TaC ou (Ta,Ti)C (phase blanche).

La Figure IV-11 présente les différentes microstructures obtenues sur l'alliage BCo69 en fonction du moyen d'élaboration : creuset froid (laboratoire) et four industriel (Saint-Gobain).

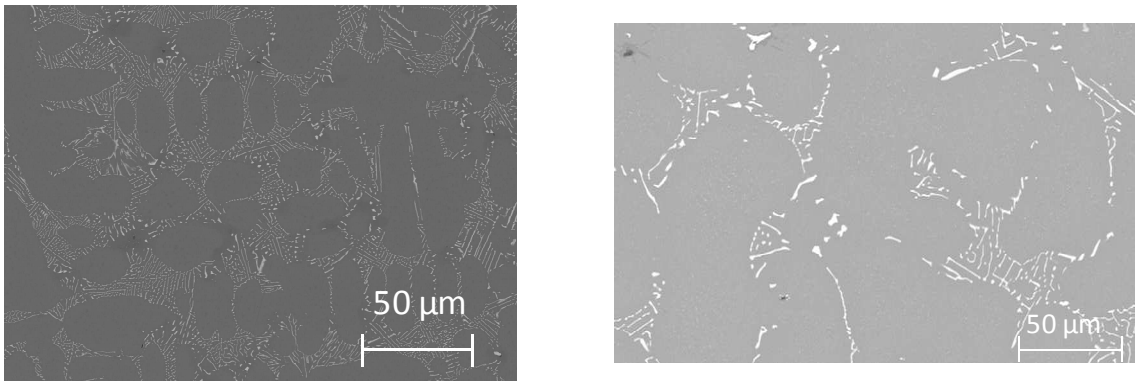
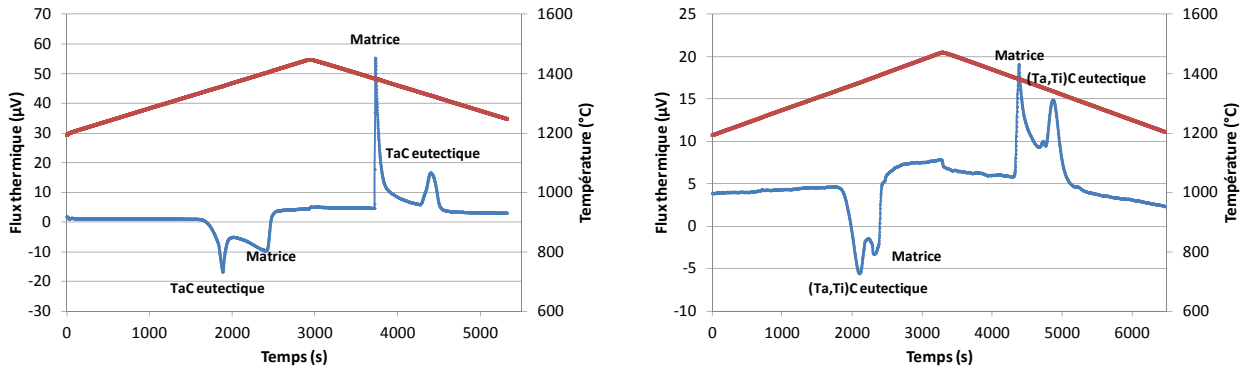


Figure IV-11 : Microstructures de BCo69 élaborés au four HF du laboratoire (à gauche) et à Saint-Gobain (à droite), à l'état brut de coulée

La méthode d'élaboration a manifestement une influence sur la microstructure. Plus la solidification est rapide, plus la microstructure est fine, c'est-à-dire que la distance entre les bras dendritiques secondaires est faible. Il apparaît donc que le refroidissement est plus rapide au laboratoire et qu'il conduit à un espace entre deux bras d'environ 20 µm contre 50 µm dans le cas de l'élaboration industrielle.

Les températures de début de fusion des deux alliages, obtenues par analyse thermique différentielle, sont présentées dans la Figure IV-12.



Alliage BCo69 Alliage TaTiC4

Figure IV-12 : Courbes d'analyse thermique différentielle obtenues pour les alliages BCo69 et TaTiC4

Les courbes sont similaires et permettent de dégager les solidus. Pour les deux alliages, la température de début de fusion (Tableau IV-5) correspond à la fusion de l'eutectique « matrice + carbures TaC » à 1334°C (BCo69) ou « matrice + carbures (Ta,Ti)C » à 1346°C (TaTiC4).

Au-delà de la fusion de l'eutectique, les carbures TaC ont totalement disparu (vérifié par Thermo-Calc) et un équilibre liquide-solide s'installe. Avec l'augmentation de la température, la matrice fond à son tour et devient totalement liquide à 1416°C dans le cas de l'alliage BCo69 et 1419°C dans le cas de l'alliage TaTiC4.

Tableau IV-5 : Températures de début de fusion des différents alliages calculées par Thermo-Calc et mesurées par analyse thermique différentielle

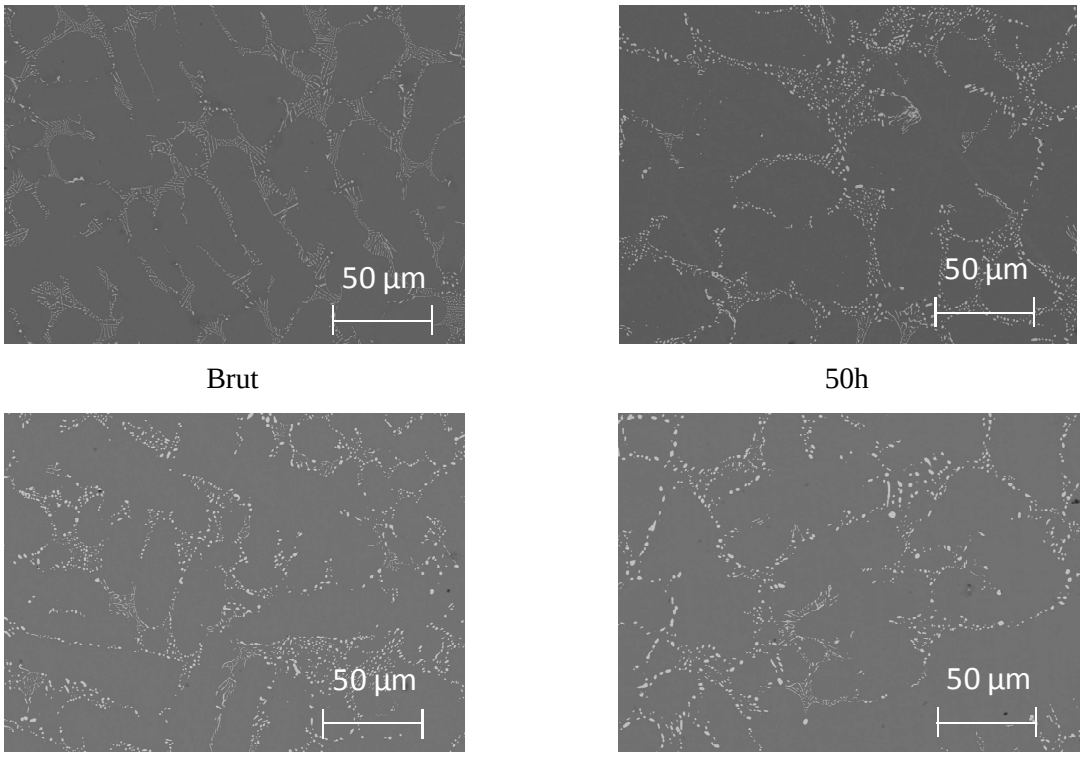
Alliage	Solidus	
	Calculée	Mesurée
BCo69	1359	1334
TaTiC4	1332	1348

La différence entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales provient vraisemblablement d'un manque d'optimisation de la base de données exploitée par le logiciel.

2.2 Stabilité microstructurale à 1200°C

Les alliages, élaborés au laboratoire au moyen du four à induction à haute fréquence ont été exposés à 1200°C pendant différentes durées (0, 50, 100 et 200h) puis refroidis par une trempe à l'air.

Ceci a permis d'observer le comportement des carbures à haute température pendant différentes durées d'exposition. Les principaux phénomènes visibles sont la fragmentation et la coalescence des carbures MC. Les Figure IV-13 et Figure IV-14 rassemblent respectivement les micrographies à cœur des alliages BCo69 et TaTiC4 après les différents temps d'expositions.



Brut 50h

100h 200h

Figure IV-13 : Microstructures de l'alliage BCo69 après 0, 50, 100 et 200h à 1200°C

Les images, présentées dans la Figure IV-13, montrent que les carbures sont moyennement stables à 1200°C. Une fragmentation des carbures est visible dès 50h à 1200°C et leur morphologie change vers une forme sphérique. Cette géométrie est thermodynamiquement plus stable. Elle provient du passage en solution solide d'atomes de carbone et de tantale pour tendre vers un minimum d'énergie interfaciale entre le carbure et la matrice en raison du rapport surface/volume qui est minimal. Certains de ces carbures ont tout

de même conservé leur morphologie de départ. Avec l'augmentation du temps d'exposition, les carbures sont de plus en plus fragmentés et adoptent une forme sphérique.

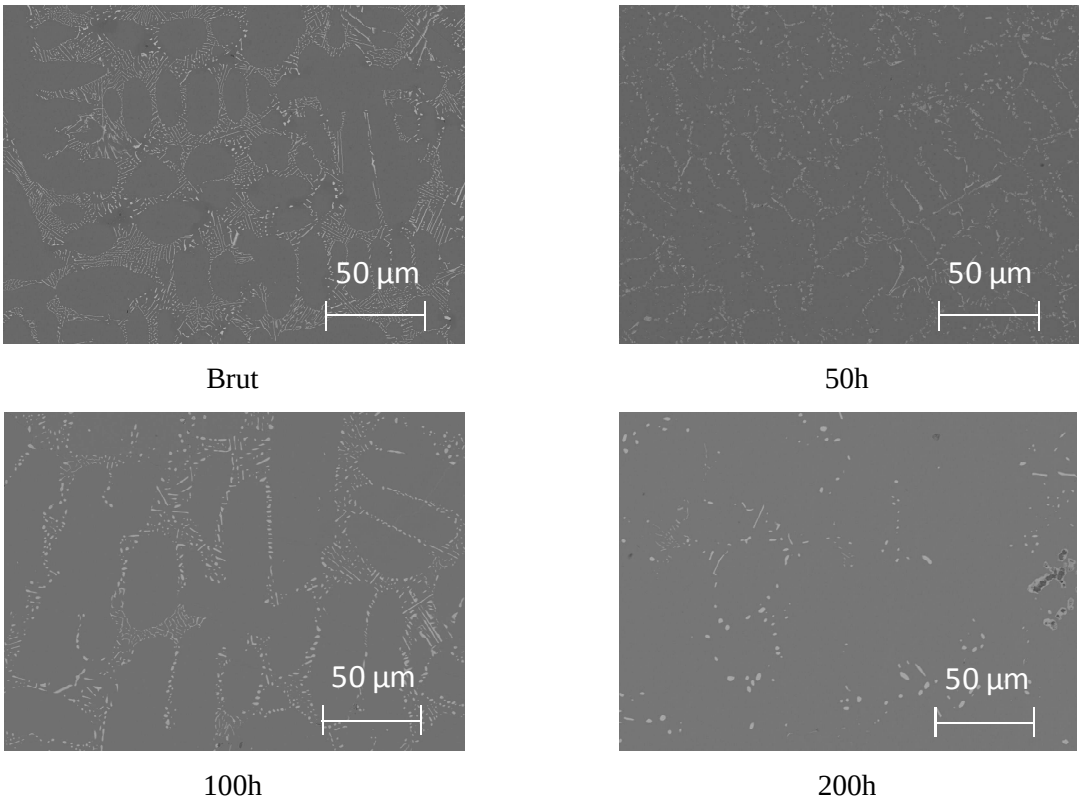


Figure IV-14 : Microstructures de l'alliage TaTiC4 après 0, 50, 100 et 200h à 1200°C

La dégénérescence du réseau de carbures (Ta,Ti)C est moins importante que pour l'alliage BCo69. La fragmentation est beaucoup plus faible et davantage de carbures conservent leur morphologie de départ après 50 et 100h d'exposition. Cependant, après 200h à 1200°C, la proportion de carbures diminue significativement et parmi les carbures restants, certains présentent encore la morphologie initiale.

L'estimation des fractions surfaciques, par analyse d'image, a été réalisée sur les images MEB présentées dans les Figure IV-13 et Figure IV-14 :

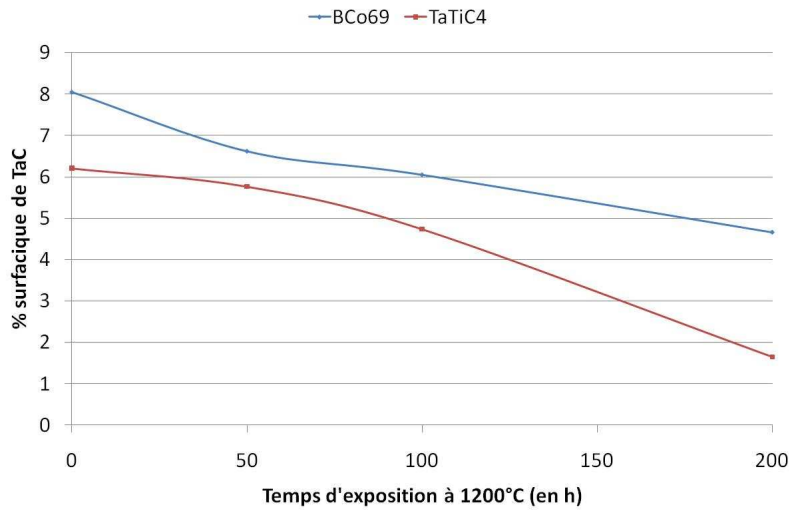


Figure IV-15 : Evolution du pourcentage surfacique de TaC ou (Ta,Ti)C en fonction du temps d'exposition à 1200°C pour les alliages BCo69 et TaTiC4 (moyenne sur 3 zones)

La Figure IV-15 met en évidence la disparition des carbures (Ta,Ti)C avec le temps d'exposition. Cette disparition s'accentue entre 100h et 200h d'exposition et le pourcentage surfacique de (Ta,Ti)C passe de 4,8 à 1,7%. Ce phénomène est beaucoup moins marqué avec l'alliage BCo69. La diminution la plus sensible est observée entre l'état brut et après 50h à 1200°C. Au-delà, l'exposition à haute température entraîne une diminution progressive du pourcentage surfacique de carbures.

2.3 Comportement en oxydation

Des essais thermogravimétriques isothermes et des essais en oxydation cyclique permettent de caractériser le comportement en oxydation à haute température.

2.3.1 Oxydation isotherme

La Figure IV-16 présente les courbes de prise de masse des deux alliages à 1200°C.

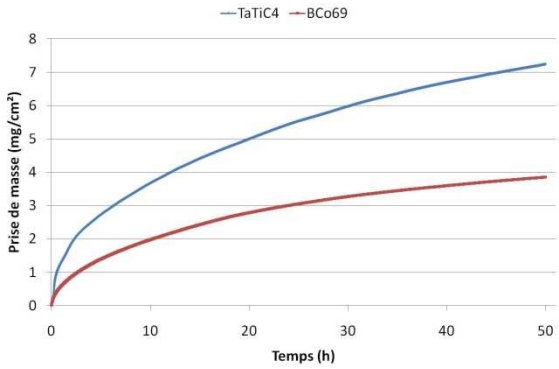


Figure IV-16 : Courbes thermogravimétriques des alliages BCo69 et TaTiC4 à 1200°C

La prise de masse des alliages semble suivre une loi parabolique. Les constantes d'oxydation parabolique Kp et de volatilisation de la chromine Kv sont présentées dans le Tableau IV-6. Pour comparaison, les valeurs calculées par S. Michon [2] pour les alliages BCo69 et TaTiC4 sont aussi données.

Tableau IV-6 : Constantes d'oxydation parabolique Kp et de volatilisation Kv ainsi que la prise de masse finale Δm/S pour l'alliage BCo19

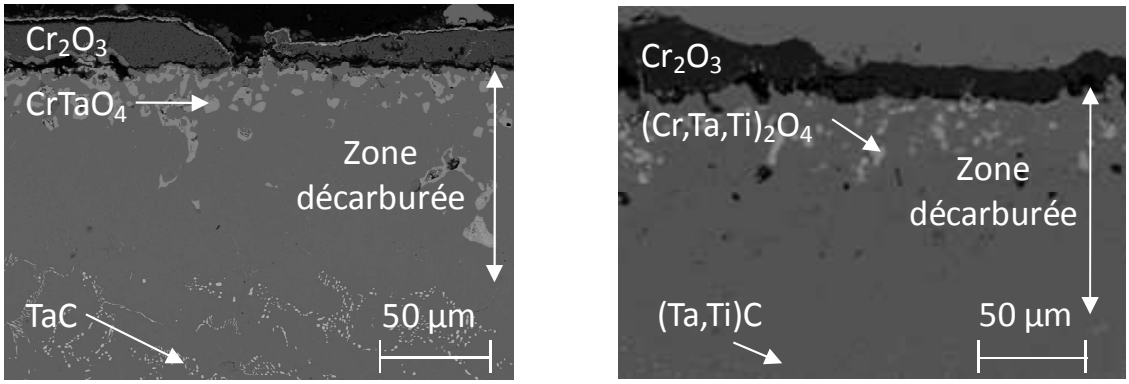
Alliage et température		10^{12} Kp ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	10^{10} Kv ($g.cm^{-2}.s^{-1}$)	Δm/S ($mg.cm^{-2}$)
BCo69	Présente étude	106	110	4,49 (50h)
1200°C	S. Michon*	83	17	4,84 (100h)
TaTiC4	Présente étude	291	184	7,85 (50h)
1200°C	S. Michon*	190	21	7,59 (100h)

* obtenue à l'aide de la formule $\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{Kp \times t} + Kv \times t$

Les valeurs de la constante Kp sont du même ordre de grandeur pour les deux alliages, quelle que soit la technique utilisée pour les déterminer. Ces dernières correspondent à la

formation d'une couche de chromine couvrante en surface, confirmée par l'examen métallographique présenté à la Figure IV-17.

Cependant, l'alliage TaTiC4 s'oxyde plus que le BCo69 avec une volatilisation qui est aussi plus importante pour l'alliage TaTiC4.



BCo69 TaTiC4

Figure IV-17 : Etats de surface des alliages après 50h d'exposition à 1200°C

Malgré l'écaillage important observé au refroidissement, quel que soit l'alliage, une couche d'oxyde est encore visible à la surface de l'alliage. Cet oxyde mesure en moyenne 18 µm pour l'alliage BCo69 et 15 µm pour le TaTiC4. Cet oxyde couvrant est très majoritairement constitué de chromine mais il est possible d'y trouver des traces d'oxyde de cobalt CoO ou du spinelle $CoCr_2O_4$ à l'interface Cr_2O_3-air.

Cependant, à ces températures, une partie de la chromine s'est oxydée en CrO_3 volatil. En tenant compte de cette volatilisation, il est possible d'obtenir une autre valeur de l'épaisseur d'oxyde formé : 25,3 µm pour l'alliage BCo69 et 27,3 µm pour l'alliage TaTiC4.

En négligeant la présence des oxydes CoO et $CoCr_2O_4$ et en considérant la chromine dense, il est possible de calculer approximativement une épaisseur de chromine formée, grâce à la quantité de chrome perdu (Figure IV-18). Les valeurs obtenues sont les suivantes : 33,0 µm pour l'alliage BCo69 et 29,8 µm pour le TaTiC4.

Pour les deux alliages, les deux valeurs obtenues pour l'épaisseur de couche de chromine sont relativement similaires. L'écart peut provenir du fait que l'on considère que seule la chromine se forme en surface et que le spinelle est négligé. D'autres raisons de cet écart peuvent provenir soit de la quantité d'oxyde perdue par écaillage, soit de la méthode utilisée pour la détermination des constantes Kp et Kv.

Les profils de concentration en chrome, en tantale, et en titane sont présentés dans la Figure IV-18.

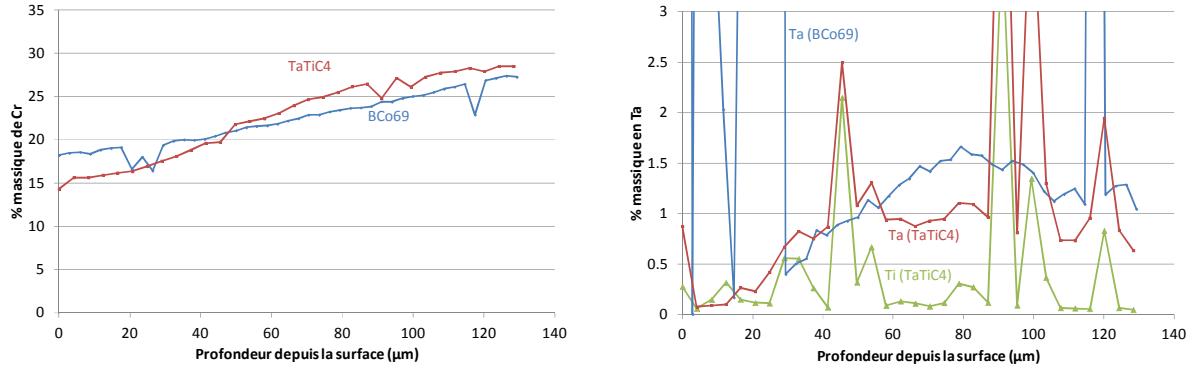


Figure IV-18 : Profils de concentration en chrome (à gauche), en tantale et en titane (à droite) en surface des alliages après 50h à 1200°C

Au voisinage de la surface des alliages, les carbures TaC (ou (Ta,Ti)C) ont entièrement disparu sur des profondeurs d'environ 70 et 65 µm pour les alliages BCo69 et TaTiC4. La Figure IV-18 montre l'absence de tantale proche de la surface sur environ 20 µm (les pics de fortes teneurs en tantale sont dus à l'oxyde décrit ci-dessous).

Dans cette zone décarburée, la Figure IV-17 révèle la présence d'un autre oxyde : $CrTaO_4$ (ou $(Cr,Ta,Ti)O_4$ dans le cas de l'alliage TaTiC4). Cet oxyde est la conséquence de l'oxydation du tantale présent d'une part dans la matrice et d'autre part dans les carbures TaC. Il forme alors un liseré à l'interface alliage-oxyde. La forme et la densité du liseré ou des oxydes dispersés de $CrTaO_4$ (ou $(Cr,Ta,Ti)O_4$) sont liées à la proportion de tantale initialement présent dans l'alliage car c'est dans l'alliage BCo69 que la quantité de Ta est la plus importante et que cet oxyde forme un liseré continu.

2.3.2 Oxydation cyclique

La Figure IV-19 rassemble les données en oxydation cyclique sur les deux alliages en fonction du nombre de cycles réalisés (23h à 1200°C et 1h à la température ambiante pour procéder à la pesée des échantillons). Chaque essai est réalisé sur quatre plaquettes.

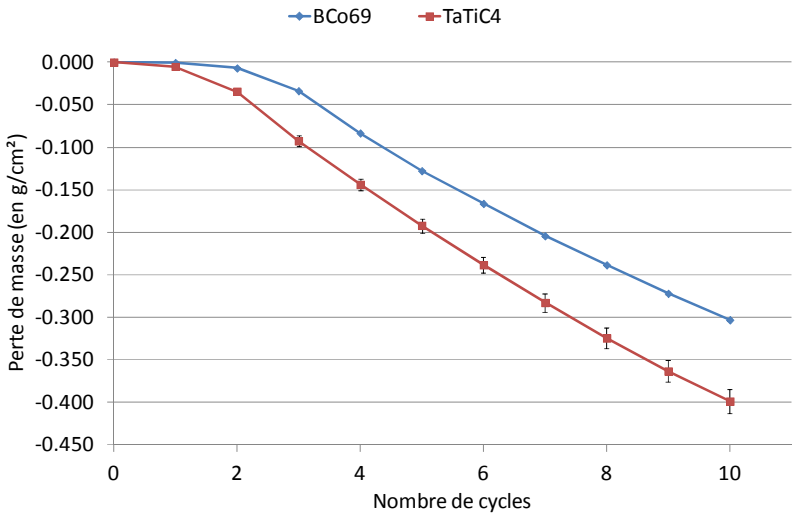


Figure IV-19 : Pertes de masse en oxydation cyclique pour les alliages BCo69 et TaTiC4 en fonction du nombre de cycles

La Figure IV-19 révèle que les variations de masse entre les quatre plaquettes sont assez similaires car les écarts-types sont faibles.

Les deux alliages ont un comportement perfectible en oxydation cyclique avec une perte de masse d'environ 300-350 mg au bout des 10 cycles. Cette perte de masse est provoquée par la desquamation de l'oxyde en surface, qui est due au choc thermique lors du passage de la température de travail à la température ambiante. Si la perte de masse est faible dans les premiers cycles, elle accélère à partir du cycle 2, (voire 3) suivant l'alliage, pour devenir plus régulière et plus importante.

L'étude des faciès d'oxydation des deux alliages BCo69 et TaTiC4 va nous permettre de mieux comprendre ce comportement (Figure IV-20).

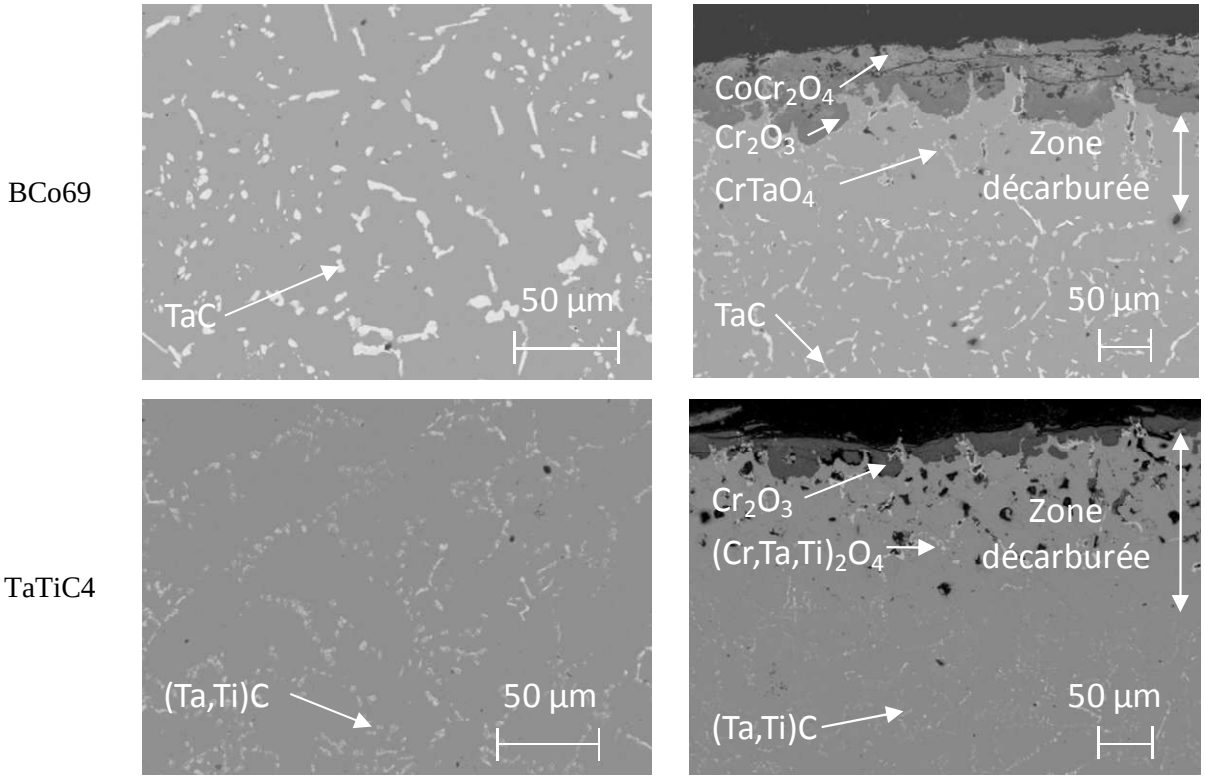


Figure IV-20 : Microstructures à cœur et états de surface des alliages BCo69 et TaTiC4 après 10 cycles

Le réseau de carbures a été beaucoup plus sollicité que lors de l'oxydation isotherme. Les carbures interdendritiques se sont énormément fragmentés. Les carbures restants ont pris une géométrie particulière sous forme de petites aiguilles pour l'alliage BCo69, différentes des formes arrondies observées après le maintien isotherme à 1200°C, tandis que pour l'alliage TaTiC4, la forme arrondie est retrouvée. Le cyclage semble donc avoir une influence sur la coalescence des carbures TaC.

Dans les deux cas, l'oxyde à la surface de l'alliage est constitué majoritairement de Cr_2O_3. Les oxydes, détachés lors de l'écaillage, ont été analysés par diffraction des rayons X et les diffractogrammes sont présentés dans la Figure IV-21.

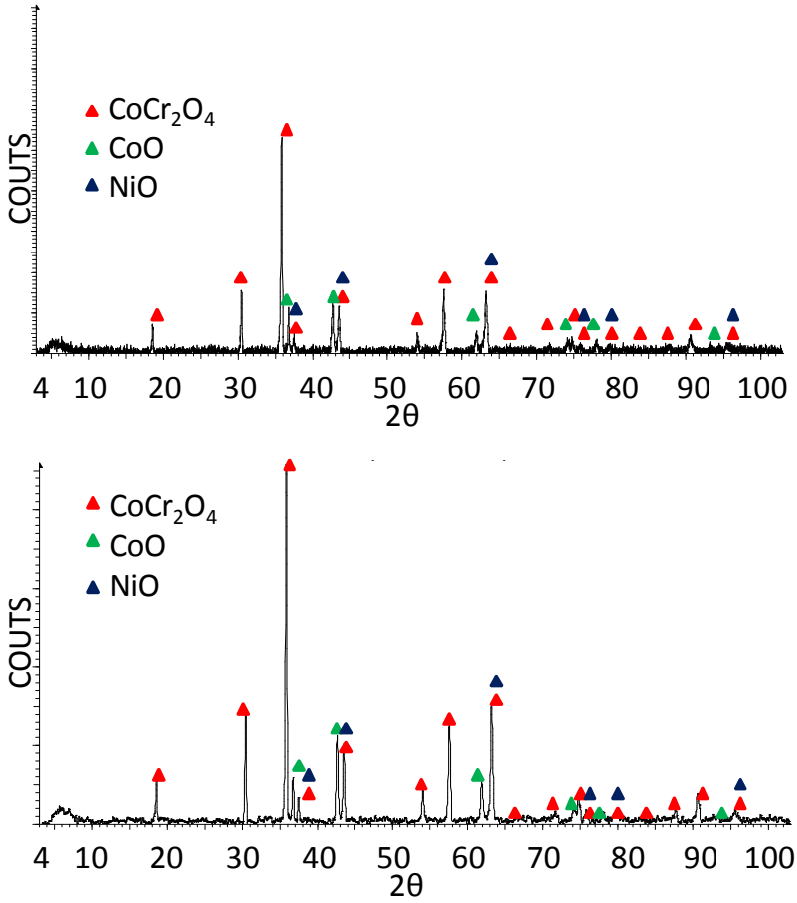


Figure IV-21 : Diffractogrammes des oxydes perdus lors de l'écaillage pour les alliages BCo69 (en haut) et TaTiC4 (en bas)

Les oxydes perdus par écaillage sont les mêmes pour les deux alliages. Dans les deux cas, la chromine ne s'est pas décrochée de la surface par écaillage lors du refroidissement et reste donc en surface de l'alliage.

Les profils en chrome, en tantale et en titane ont été réalisés (Figure IV-22).

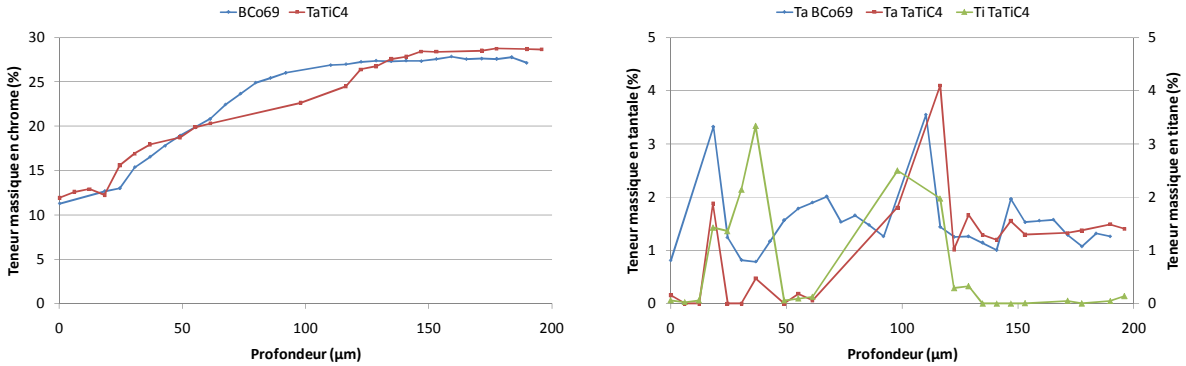


Figure IV-22 : Profils de concentration en chrome, en tantale et en titane des alliages après 10 cycles à 1200°C

Les teneurs en chrome à la surface sont bien plus faibles que celles obtenues après l'oxydation isotherme (12% massiques). Néanmoins, la profondeur déchromisée semble être la même qu'après oxydation isotherme : 150 µm. L'irrégularité de la surface et les plus faibles teneurs en chrome à la surface sont les conséquences de la plus grande sévérité des conditions de cyclage thermique en comparaison avec l'oxydation isotherme.

Les teneurs en tantale (et en titane), quasiment nulles dans les premiers micromètres de la surface, peuvent s'expliquer par l'oxydation du Ta (et du Ti) en $CrTaO_4$ (ou en $(Cr,Ta,Ti)_2O_4$).

2.4 Comportement mécanique

Tableau IV-7 présentent les résultats des essais de fluage 3 points réalisés au CRIR lors de la thèse de S. Michon [2]. Les conditions d'essais étaient les suivantes : 1200 ou 1250°C pour la température et 31 MPa pour la charge appliquée.

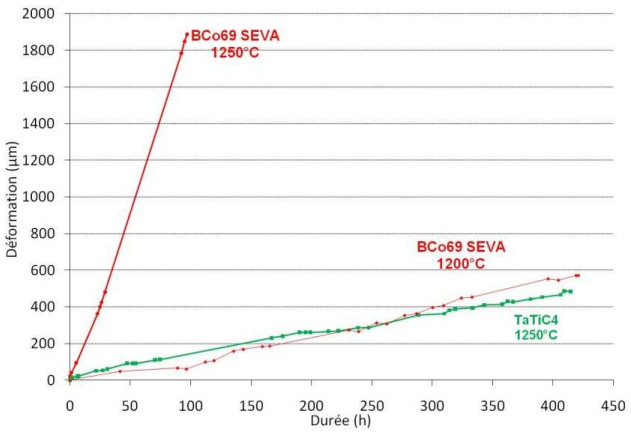


Figure IV-23 : Courbes de fluage 3 points à 1200°C pour l'alliage BCo69 et à 1250°C pour les alliages BCo69 et TaTiC4 sous une charge de 31 MPa [I]

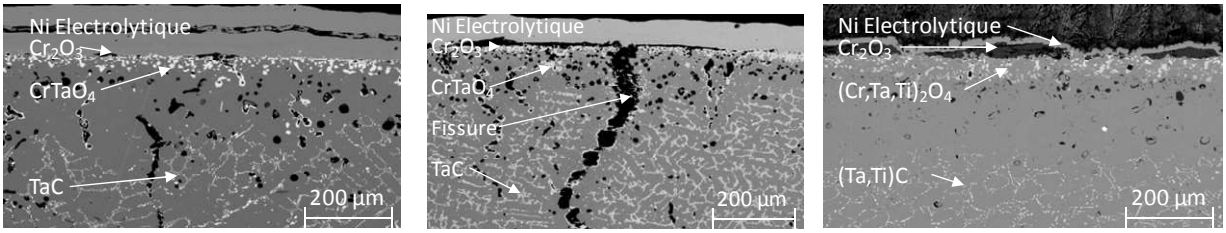
Tableau IV-7 : Vitesse de déformation pour les alliages BCo69 et TaTiC4 lors des essais de fluage 3 points réalisés à 1200 ou 1250°C sous une charge de 31 MPa

Alliage	Température	Vitesse de fluage (µm.h^{-1})
BCo69	1200°C	1,54
BCo69	1250°C	20,7
TaTiC4	1250°C	1,04

Pour l'alliage BCo69, le passage de 1200°C à 1250°C entraîne une augmentation de la vitesse de déformation (de 1,54 à 20,7 µm.h^{-1}). Cette vitesse à 1250°C est assez honorable, sachant que la température de début de fusion de cet alliage est relativement proche (1334°C) de la température d'essai.

L'alliage TaTiC4 permet d'améliorer sensiblement le comportement mécanique à haute température avec une réduction de la vitesse de déformation à 1250°C : 1,04 µm.h^{-1} pour l'alliage TaTiC4 contre 20,7 µm.h^{-1} pour l'alliage BCo69. Cette valeur de 1,04 µm.h^{-1} est proche de la valeur obtenue pour l'alliage BCo69 à 1200°C.

La Figure IV-24 montre la présence de larges fissures pour l'alliage BCo69 à 1250°C, à l'endroit opposé à celui où la contrainte est appliquée (dans la zone de traction), jusqu'à des profondeurs d'environ 100 µm. Ces fissures peuvent se former à partir d'un défaut ou en suivant des carbures TaC oxydés. Les deux autres éprouvettes (BCo69 à 1200°C et TaTiC4 à 1250°C) ne présentent pas de fissures malgré des expositions quatre à cinq fois plus longues que pour l'alliage BCo69 à 1250°C.



BCo69 (1200°C) BCo69 (1250°C) TaTiC4 (1250°C)

Figure IV-24 : Etats de surface des éprouvettes des alliages BCo69 ou TaTiC4 après un essai de fluage à 1200°C ou 1250°C sous une charge de 31 MPa

2.5 Conclusions sur les alliages BCo69 et TaTiC4

La microstructure de ces deux alliages est composée de la matrice et de carbure MC (où M=Ta et Ta/Ti). La fragmentation des carbures est plus faible dans le cas de l'alliage TaTiC4. Leur tenue en oxydation isotherme est correcte avec la formation d'une couche de chromine en surface tandis que leur comportement en oxydation cyclique est perfectible avec une perte de masse importante et une forte dégradation de l'interface alliage-oxyde. Ces deux types d'oxydation conduisent à la formation d'une zone décarburée (oxydation des carbures) et d'une zone déchromisée (perte de chrome nécessaire à la formation de la chromine) à la surface des alliages.

La vitesse de déformation reste assez lente, compte tenu de la proximité de la température d'essai par rapport à celle de début de fusion de l'ordre de 100°C.

Les résultats présentés pour ces deux alliages vont nous servir de référence pour les nouveaux alliages qui seront étudiés dans les chapitres 5 et 6.

L'objectif des nouveaux alliages sera d'avoir une température de début de fusion plus élevée. Ce gain en réfractarité pourra vraisemblablement apporter une amélioration sur la tenue mécanique de l'alliage. Cette amélioration peut aussi passer par une modification de la composition : par exemple, l'ajout d'éléments lourds en solution solide à la place des carbures eutectiques.

Des vérifications de la microstructure et du comportement en oxydation, isotherme et cyclique à l'air et en fluage, seront effectuées.

[1] J. DI MARTINO, "Oxydation à haute température et corrosion par le verre C3 de superalliages base Cobalt", *Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I,* **2002**
[2] S. MICHON, "Optimisation métallurgique et mécanique de superalliages base cobalt pour usage verrier à 1200°C", *Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I,* **2004**

Chapitre V : Les essais d'amélioration de la résistance mécanique pour le fibrage à 1200°C

Au chapitre précédent, nous avons rappelé les caractéristiques des alliages BCo69 et TaTiC4, servant de référence pour ce chapitre.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques de ces alliages, dont le fluage est la principale cause de ruine des assiettes de fibrage à 1200°C, nous allons dans un premier temps réaliser des modifications sur la composition chimique des alliages de référence concernant les éléments suivants : le chrome, le nickel, le tantale et le carbone. La seconde partie du chapitre se concentrera sur une modification de la base de l'alliage et de ses renforts.

Nous allons caractériser ces alliages au niveau de leur stabilité microstructurale, de leur température de début de fusion, de leur comportement en oxydation et en fluage.

Par commodité, pour les alliages à base de cobalt, le nom des alliages sera composé du nom de l'alliage existant suivi de la modification effectuée. Pour les alliages avec la nouvelle base, le nom de l'alliage sera composé d'une partie des éléments qui le constituent.

1. Les alliages à base de cobalt renforcés par carbures

Dans ce paragraphe, le logiciel Thermo-Calc a été le point de départ de cette étude et a servi à la détermination des modifications à apporter sur les teneurs en chrome, en tantale et en carbone.

1.1 Les alliages à teneur réduite en chrome

1.1.1 Introduction

A l'aide du logiciel de modélisation Thermo-Calc, nous avons calculé les températures de début de fusion sur un domaine en chrome (5-28,4%), domaine plus important que lors des travaux réalisés par Hériche [1] au cours de son stage post-doctoral. La Figure V-1 montre l'influence de la teneur en chrome sur la réfractarité des alliages BCo69 et TaTiC4.

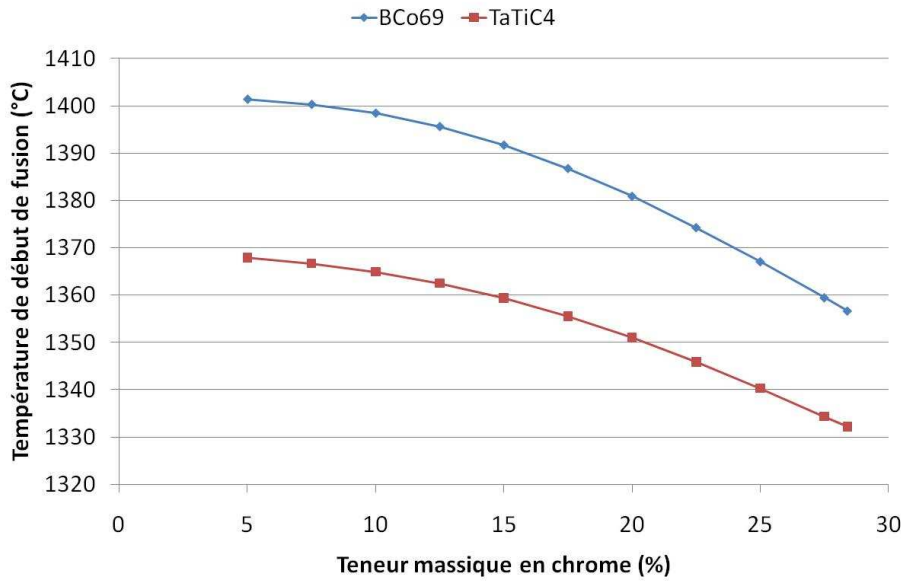


Figure V-1 : Influence de la diminution en chrome sur la réfractarité des alliages (calculs Thermo-Calc)

Les calculs confirment l'augmentation de la température de début de fusion pour les deux alliages lorsque les alliages sont appauvris en chrome. Cependant, l'augmentation n'est pas linéaire :

- Entre 28,4 et 15% massiques de chrome, la diminution d'un pourcent massique de chrome augmente la température de début de fusion d'environ 3°C pour l'alliage BCo69 et d'environ 2°C pour le TaTiC4.
- En-dessous de 15% massiques de chrome, la température augmente toujours mais à un rythme beaucoup plus faible.

Ces résultats permettent d'envisager une réduction de la teneur en chrome des alliages de référence afin d'augmenter leur réfractarité. Cette augmentation peut nous permettre d'améliorer la résistance au fluage.

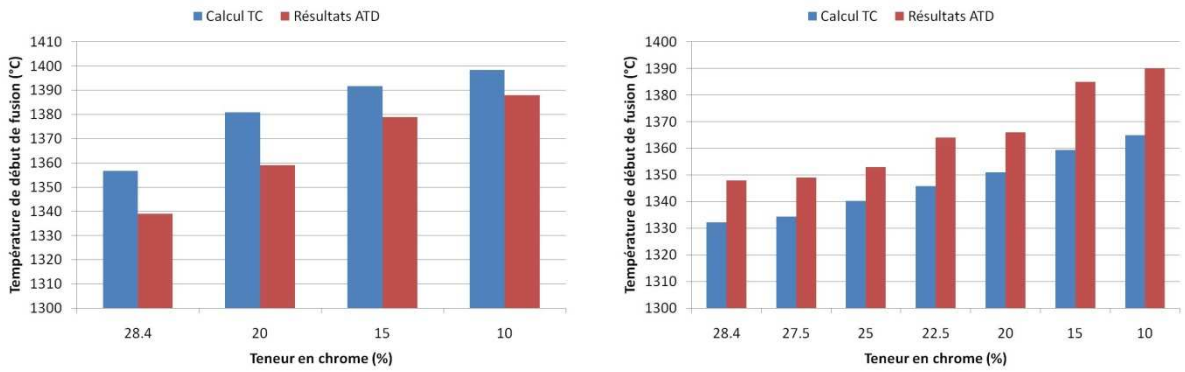
1.1.2 Compositions, températures de début de fusion et microstructures

Cette dépendance thermique de la réfractarité de l'alliage vis-à-vis de la teneur en chrome a conduit à synthétiser de nouveaux alliages à teneur réduite en chrome en vue d'estimer leurs températures de début de fusion réelles. Les différentes compositions ainsi testées sont données dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Compositions massiques des alliages étudiés

Alliages	Co	Cr	Ni	Ta	Ti	C
BCo69	Base	**28,40**	8,70	5,80	/	0,37
BCo69-20Cr	Base	**20,00**	8,70	5,80	/	0,37
BCo69-15Cr	Base	**15,00**	8,70	5,80	/	0,37
BCo69-10Cr	Base	**10,00**	8,70	5,80	/	0,37
TaTiC4	Base	**28,40**	8,70	3,00	1,50	0,40
TaTiC4-27Cr	Base	**27,00**	8,70	3,00	1,50	0,40
TaTiC4-25Cr	Base	**25,00**	8,70	3,00	1,50	0,40
TaTiC4-22,5Cr	Base	**22,40**	8,70	3,00	1,50	0,40
TaTiC4-20Cr	Base	**20,00**	8,70	3,00	1,50	0,40
TaTiC4-15Cr	Base	**15,00**	8,70	3,00	1,50	0,40
TaTiC4-10Cr	Base	**10,00**	8,70	3,00	1,50	0,40

Les alliages élaborés ont fait l'objet de mesures en analyse thermique différentielle afin de vérifier les prévisions du logiciel Thermo-Calc. Les résultats sont présentés dans les histogrammes de la Figure V-2.



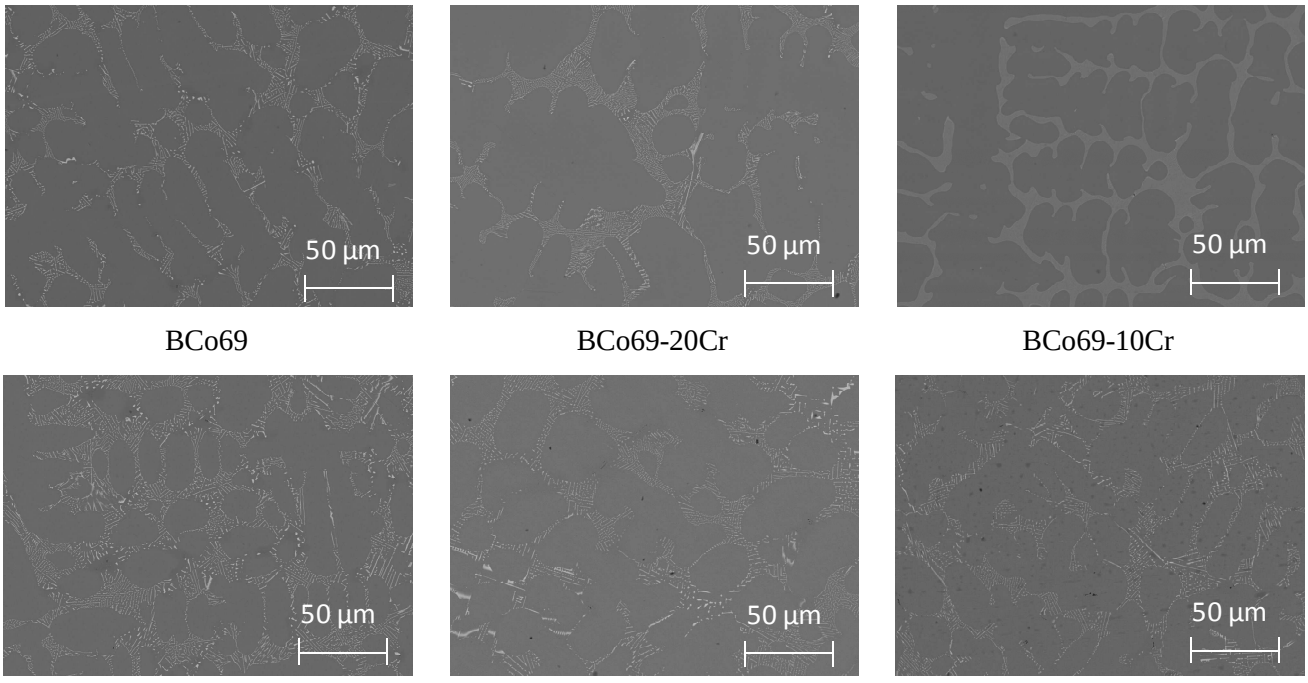
BCo69 TaTiC4

Figure V-2 : Températures de début de fusion des alliages à teneur réduite en chrome, calculées et mesurées

Les mesures confirment bien que la diminution en chrome entraîne une augmentation de la température de début de fusion, ce qui confirme les résultats des calculs de la Figure V-1. Cependant, il existe une différence entre les valeurs calculées et celles mesurées. Cela provient du fait que les bases de données à partir desquelles Thermo-Calc réalise les calculs présentent encore quelques lacunes. Pour l'alliage BCo69, les températures de début de fusion sont légèrement plus faibles de 15 à 20°C que celles prévues par Thermo-Calc tandis que pour

l'alliage TaTiC4, les températures de début de fusion mesurées sont plus élevées que celles prévues par les calculs d'environ 15°C, voire 25°C pour les très faibles teneurs en chrome.

La Figure V-3 présente les microstructures à l'état brut de quelques-uns des alliages (Toutes les microstructures à l'état brut se trouvent dans l'Annexe 2.1) tandis que la Figure V-4 présente les fractions surfaciques de carbures mesurées par analyse d'images et représentées en fonction de la teneur en chrome.



BCo69 BCo69-20Cr BCo69-10Cr

TaTiC4 TaTiC4-20Cr TaTiC4-10Cr

Figure V-3 : Microstructures brutes de quelques alliages à teneurs réduites en chrome

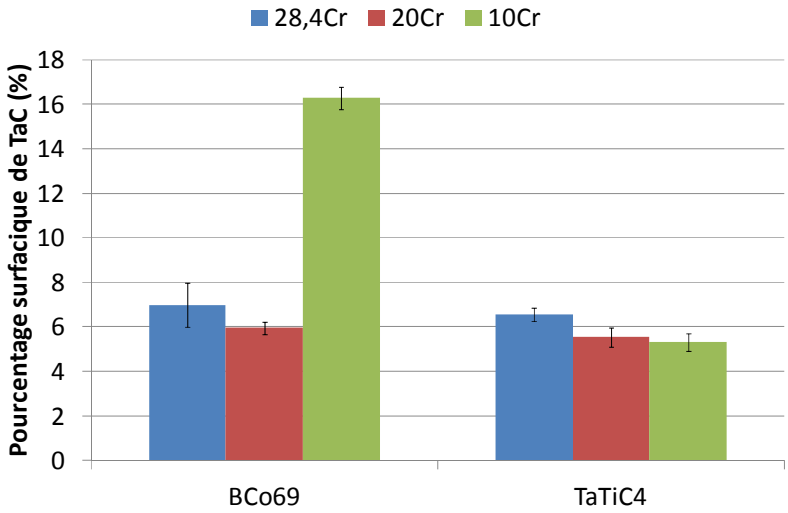


Figure V-4 : Evolution de la quantité de carbures en fonction de la teneur massique en chrome

La diminution de la teneur en chrome ne modifie ni la morphologie, ni la fraction surfacique des carbures, restant similaires à ceux observés dans les alliages de référence.

Il y a toute de même une exception : l'alliage BCo69-10Cr pour lequel le réseau de carbures est beaucoup plus finement structuré comme le montre la Figure V-5.

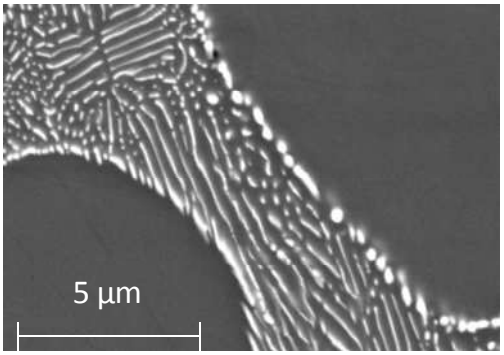


Figure V-5 : Microstructure de l'alliage BCo69-10Cr

Des hypothèses ont été émises pour expliquer cette microstructure particulière. Cette différence de morphologie peut provenir d'une différence de croissance, due à la réduction de la teneur de chrome ou bien due à la nature des carbures formés (présence de Ta_2C à la place de TaC), ou autres.

Pour vérifier la seconde hypothèse, une analyse par diffraction des rayons X (Figure V-6) a été réalisée sur cet alliage BCo69-10Cr et a été associée à une seconde analyse réalisée sur la matrice dépourvue de carbures dont la composition est donnée dans le Tableau V-2. Le diffractogramme de la matrice a permis d'isoler les pics des carbures dans celui de l'alliage BCo69-10Cr. Cela a permis de confirmer la présence des seuls carbures TaC au sein de l'alliage BCo69-10Cr.

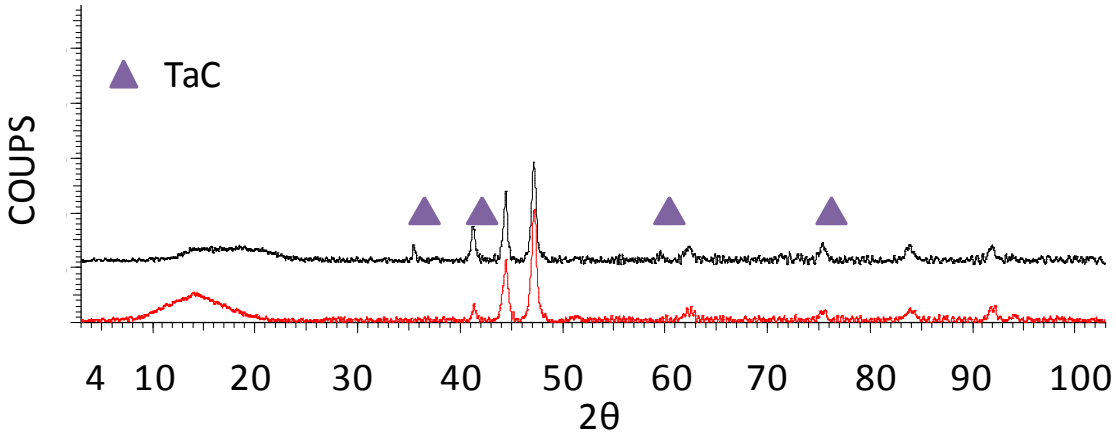


Figure V-6 : Diffractogrammes de l'alliage BCo69-10Cr (en noir : BCo69-10Cr / en rouge : Matrice)

	Co	Cr	Ni	Ta
BCo69-10Cr	78,73 (± 0,7)	9,95 (± 0,2)	9,03 (± 0,1)	2,27 (± 0,3)

Tableau V-2 : Composition chimique (% massique) de la matrice de l'alliage BCo69-10Cr obtenue à la microsonde

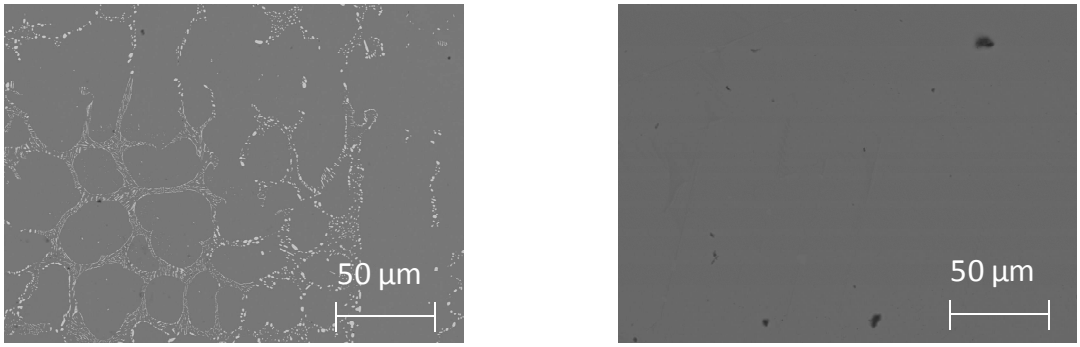
L'hypothèse de la formation d'autres types de carbures a pu être écartée. La différence de morphologie peut être expliquée par l'autre hypothèse émise (différence de croissance, due à la réduction de la teneur de chrome) ou bien par un autre phénomène.

1.1.3 Stabilité microstructurale à 1200°C

Des expositions à 1200°C de différentes durées (0, 50, 100 et 200h), suivies de trempe à l'air, ont été uniquement réalisées sur les alliages BCo69 et TaTiC4 à 28,4%, 20% et 10% massiques en chrome.

Le but était d'observer le comportement des carbures TaC en termes de fragmentation, de coalescence et d'évolution de fractions surfaciques. La Figure V-7 présente les images de

l'alliage BCo69 après un séjour de 100 heures à 1200°C. (Les images pour les autres durées sont présentes dans l'Annexe 2.2)



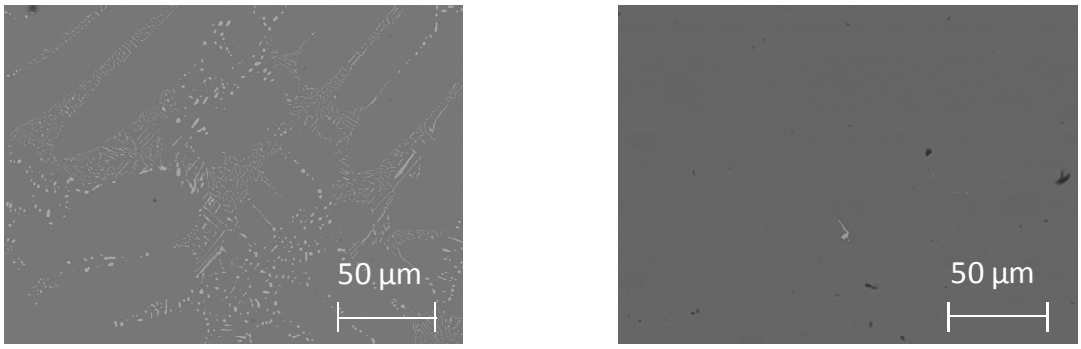
BCo69-20Cr BCo69-10Cr

Figure V-7 : Microstructures des alliages BCo69-20Cr et BCo69-10Cr après une exposition de 100h à 1200°C

L'alliage à 20% massiques de chrome se comporte comme l'alliage à teneur nominale : les carbures se sont fragmentés et ont coalescé en prenant une forme arrondie. Cependant, certains carbures ont conservé leur morphologie initiale. Le pourcentage surfacique diminue entre l'état brut (6,25%) et celui après le maintien à 1200°C (4,25%).

L'alliage BCo69-10Cr ne contient plus aucun carbures après l'exposition à haute température qui a provoqué une oxydation catastrophique. Les atomes de carbone et de tantale, constituant les carbures, sont visiblement repassés en solution solide dans la matrice probablement à cause l'oxydation catastrophique en surface qui a drainé les atomes de carbone de l'alliage.

La Figure V-8 montre les microstructures après 100 heures de maintien à 1200°C pour les alliages TaTiC4 et conduit aux mêmes conclusions que pour l'alliage BCo69.



TaTiC4-20Cr TaTiC4-10Cr

Figure V-8 : Microstructures des alliages TaTiC4-20Cr et TaTiC4-10Cr après une exposition de 100h à 1200°C

Une fragmentation et une coalescence des carbures ont été observées avec cependant une conservation de la morphologie pour une partie d'entre eux. Le pourcentage surfacique de carbures a décru entre l'état brut (5,66%) et l'état recuit (3,53%).

L'alliage à 10% massiques ne contient plus de carbures à cause de l'oxydation catastrophique.

1.1.4 Comportement en oxydation

1.1.4.1 Oxydation isotherme

Des essais thermogravimétriques de 50h à 1200°C ont été réalisés sur les alliages cités précédemment afin d'étudier l'influence de la teneur en chrome sur le comportement en oxydation. Les courbes de prise de masse obtenues sont données à la Figure V-9.

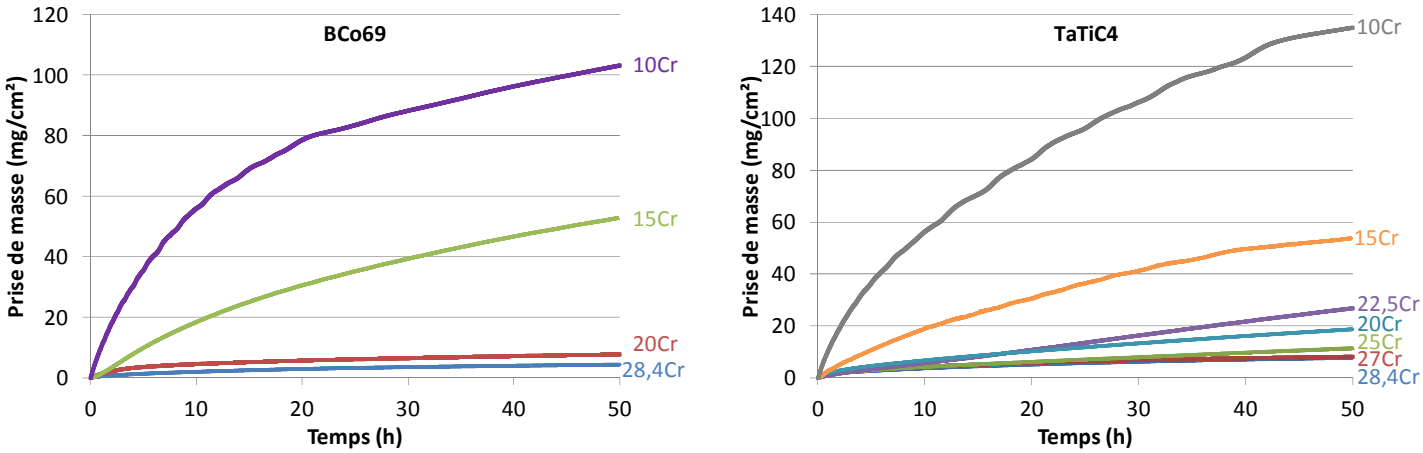


Figure V-9 : Thermogrammes à 1200°C des alliages BCo69 et TaTiC4 à différentes teneurs en chrome

Sur ces courbes, plusieurs types de comportement sont observés suivant l'alliage étudié :

- Pour les alliages BCo69, le comportement en oxydation se dégrade significativement pour une teneur comprise entre 15% et 20%.
- Pour les alliages TaTiC4, une dégradation du comportement commence à apparaître pour des teneurs de 22,5% et 20% massiques en chrome . En-dessus de 20% massiques, le comportement devient catastrophique.

Les constantes d'oxydation Kp et de volatilisation Kv, ainsi que les prises de masse finales le confirment (Tableau V-3).

Tableau V-3 : Influence de la tenue en chrome sur le comportement en oxydation (Kp, Kv, Δm/S)

Alliage	Kp x10^{12} ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Kv x10^{9} ($g.cm^{-2}.s^{-1}$)	Prise de masse finale (mg/cm^2)
BCo69	106	11,0	4,47
BCo69-20Cr	227	12,7	7,86
BCo69-15Cr	Catastrophique		53,0
BCo69-10Cr	Catastrophique		103
TaTiC4	291	18,4	7,85
TaTiC4-27Cr	173	13,7	10,2
TaTiC4-25Cr*	/	/	20,7
TaTiC4-22,5Cr*	/	/	48,34
TaTiC4-20Cr*	/	/	18,84
TaTiC4-15Cr	Catastrophique		53,87
TaTiC4-10Cr	Catastrophique		135

* différents régimes sont présents dans la courbe empêchant la détermination d'une constante d'oxydation

A la vue de ces résultats, les valeurs de constantes d'oxydation et de volatilisation confirment que le comportement en oxydation est fortement lié à la teneur en chrome au sein des alliages.

La Figure V-10 présente les faciès d'oxydation des alliages BCo69. (Les faciès des alliages TaTiC4 sont regroupés dans l'Annexe 2.3)

Ces derniers confirment les résultats de la Figure V-9 et du Tableau V-3. La diminution de la teneur en chrome entraîne une dégradation de plus en plus importante de la tenue à l'oxydation avec l'augmentation de l'épaisseur des couches d'oxydes, de la profondeur de la zone décarburée, ainsi que du nombre d'oxydes formés. En effet, pour l'alliage à teneur nominale (28,4% massiques), une couche de chromine protectrice d'une épaisseur d'environ 18 µm est observée en surface de l'alliage avec un liseré de $CrTaO_4$ à l'interface métal-oxyde. La zone décarburée mesure environ 90 µm.

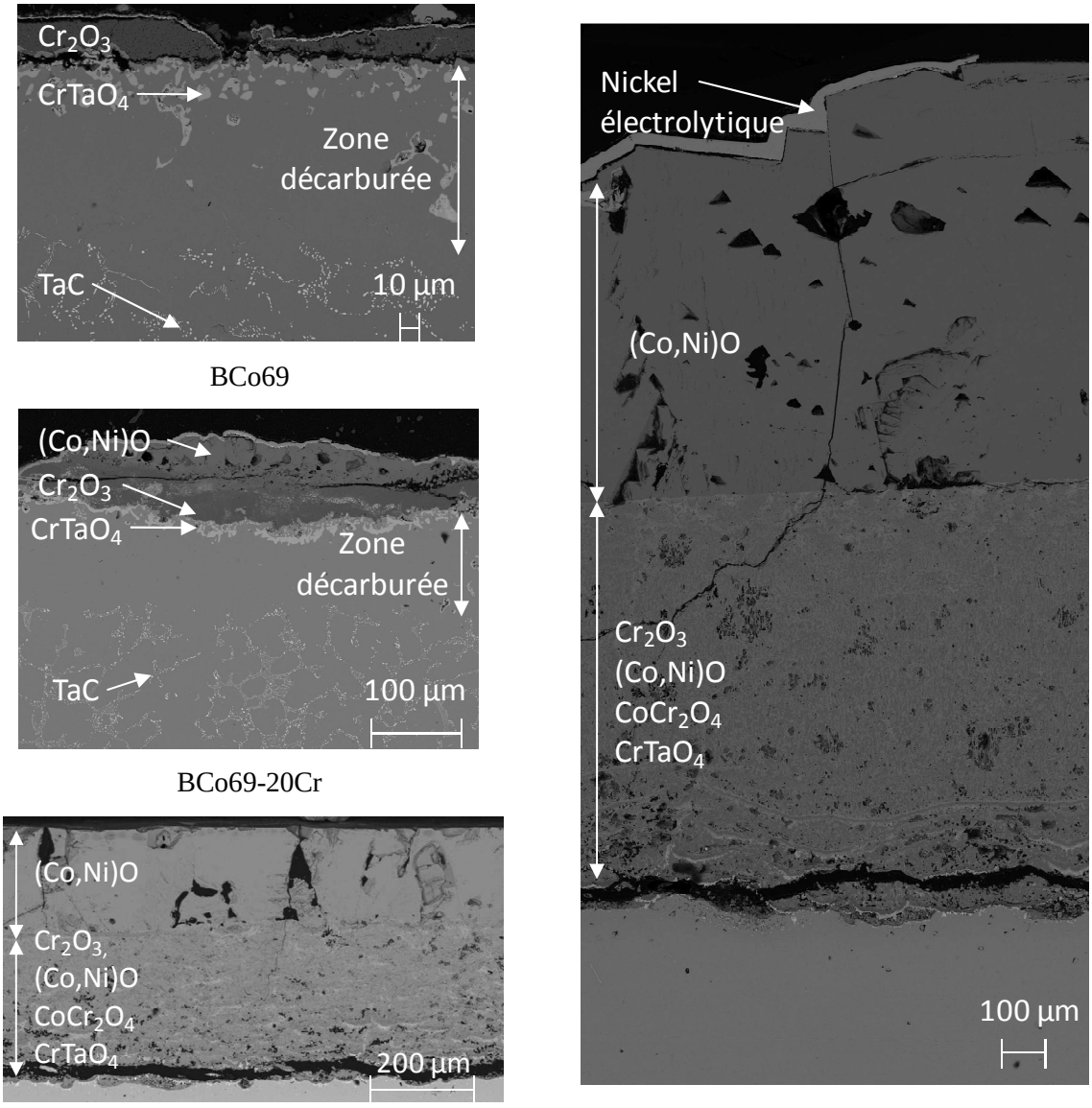


Figure V-10 : Etats de surface des alliages BCo69 à différentes teneurs en chrome

La diminution en chrome (20%) entraîne toujours la formation d'une couche de chromine en surface, mais la présence de (Co,Ni)O et vraisemblablement de $CoCr_2O_4$ (oxyde non visible sur l'image) montre qu'elle est moins protectrice. Le liseré d'oxyde $CrTaO_4$ est toujours présent mais en quantité plus faible. La zone décarburée a légèrement augmentée (115 µm).

En-dessous de 20% massiques, les alliages ont montré un comportement catastrophique en oxydation isotherme avec la présence de deux couches d'oxydes : en surface, l'oxyde (Co,Ni)O, suivi d'une couche contenant tous les oxydes stables susceptibles

de se former : Cr_2O_3, (Co,Ni)O, $CoCr_2O_4$ et $CrTaO_4$. Le liseré d'oxyde $CrTaO_4$ a totalement disparu ainsi que les carbures TaC à cœur.

Les observations sont similaires pour les alliages TaTiC4 avec la formation d'une couche de chromine en surface pour les fortes teneurs en chrome (25-28,4%). Une zone décarburée et un liseré de composition $(Cr,Ta,Ti)_2O_4$ sont observés en sub-surface de ces alliages.

Pour des teneurs proches de 20% massiques, la présence des oxydes (Co,Ni)O et de $CoCr_2O_4$ est observée. Le liseré d'oxyde en sub-surface est moins présent.
L'oxydation catastrophique est aussi observée pour les teneurs inférieures à 20% massiques en chrome avec la présence des mêmes couches d'oxydes que celle observée pour les alliages BCo69-15Cr et BCo69-10Cr.

La Figure V-11 et le Tableau V-4 montrent qu'après 50h à 1200°C, la teneur en chrome en surface diminue avec la teneur en chrome de l'alliage. La profondeur de la zone déchromisée diminue elle aussi.

Tableau V-4 : Teneurs massiques en Cr en surface et profondeurs des zones déchromisée et décarburée pour les deux séries d'alliages

Alliages	Teneur en chrome à la surface (% massqiue)	Profondeur de la zone déchromisée (µm)	Profondeur de la zone décarburée (µm)
BCo69	18,21	180	94
BCo69-20Cr	9,05	140	116
BCo69-15Cr	1,45	60	Absente
BCo69-10Cr	1,35	20	Absente
TaTiC4	14,10	160	130
TaTiC4-27Cr	15,15	140	151
TaTiC4-25Cr	13,99	100	161
TaTiC4-22,5Cr	9,92	110	115
TaTiC4-20Cr	7,27	90	117
TaTiC4-15Cr	3,29	60	Absente
TaTiC4-10Cr	0,63	40	Absente

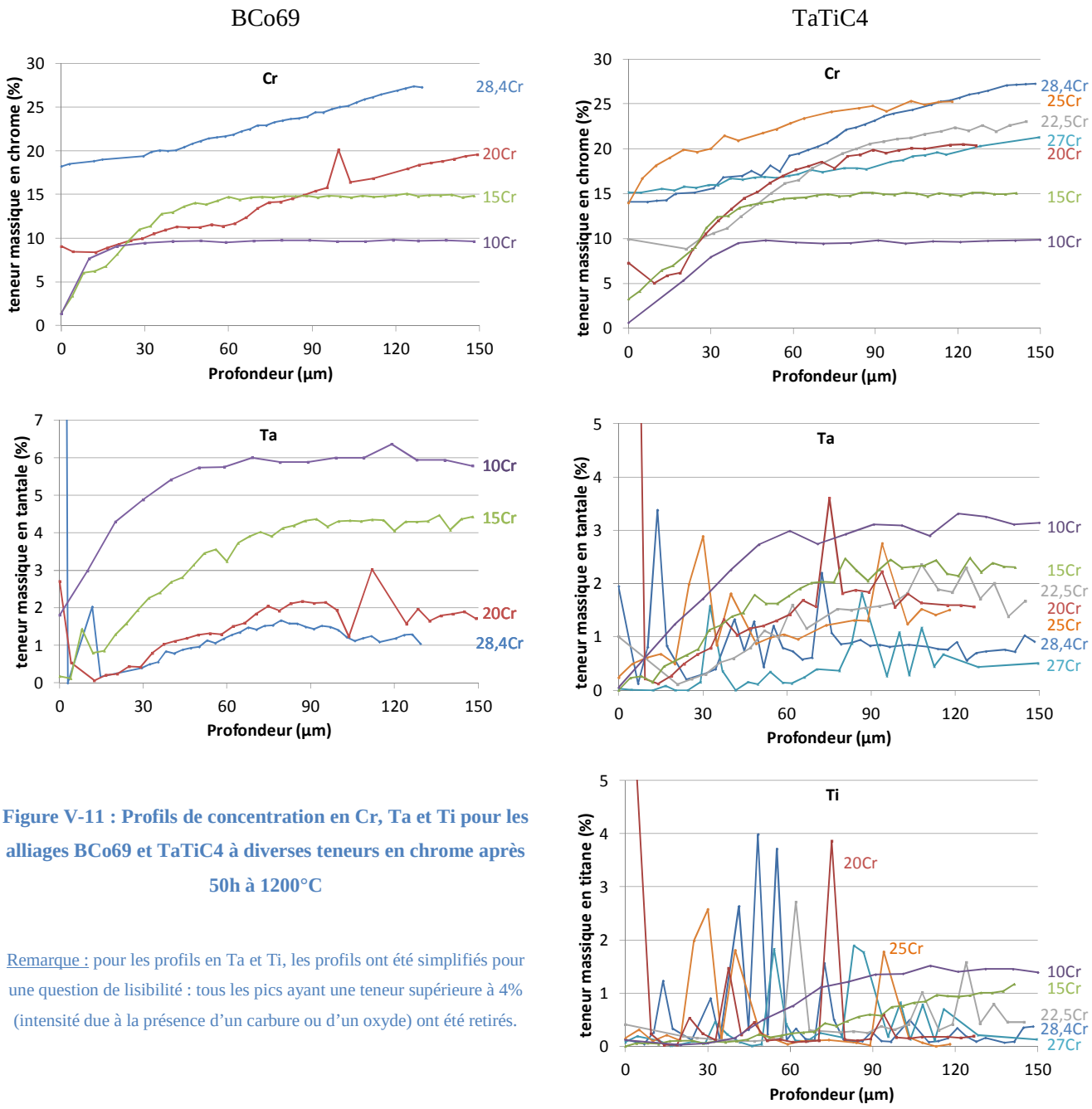


Figure V-11 : Profils de concentration en Cr, Ta et Ti pour les alliages BCo69 et TaTiC4 à diverses teneurs en chrome après 50h à 1200°C

Remarque : pour les profils en Ta et Ti, les profils ont été simplifiés pour une question de lisibilité : tous les pics ayant une teneur supérieure à 4% (intensité due à la présence d'un carbure ou d'un oxyde) ont été retirés.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'importance du chrome dans ces alliages, nécessaire pour obtenir un bon comportement en oxydation.

Pour les alliages avec une teneur supérieure à 20% massiques en chrome, cette teneur de chrome, présente au sein de l'alliage, permet la formation d'une couche de chromine, relativement protectrice pour l'alliage. La teneur en chrome en surface après l'exposition à haute température est comprise en 10 et 20% massiques suivant l'alliage permettant de conserver le caractère chromine-formeur en surface de l'alliage.

Les alliages avec des teneurs inférieures à 20% ont perdu le caractère chromine-formeur lors de l'exposition à haute température entraînant d'une part un comportement catastrophique avec la formation d'importantes couches d'oxydes (comprises entre 0,5 et 1,7 mm) et d'autre part, un très fort appauvrissement en chrome de la surface (entre 1 et 4% massiques). Une autre conséquence de cette oxydation est la disparation totale des carbures au cœur de l'alliage.

La formation des oxydes présents en surface se fait majoritairement grâce au chrome (Cr_2O_3, $CrTaO_4$, $CoCr_2O_4$), ce qui entraîne une déperdition en chrome comme cité ci-dessus. Avec la diminution de la teneur en chrome au sein de l'alliage, la valeur en surface après l'exposition à haute température est de plus en plus faible rendant l'alliage moins résistant à l'oxydation. En effet, l'appauvrissement de la sub-surface en cet élément rend difficile la formation d'une couche continue et protectrice de chromine en surface.

La zone décarburée, résultat de l'oxydation des carbures, reste sensiblement la même.

Enfin, les profils de concentration en tantale et en titane révèlent que plus l'oxydation est importante, plus la teneur en ces élément en solution solide est importante, particulièrement visible pour les alliages à 15 et 10% massiques, et est due à la disparition des carbures au sein de l'alliage. Dans le cas des alliages à 10% massiques, les valeurs en tantale et en titane obtenues correspondent aux valeurs introduites lors de l'élaboration (5,8%Ta pour l'alliage BCo69 et 3%Ta-1,5%Ti pour l'alliage TaTiC4), ce qui signifie que les carbures ont totalement disparu au sein de l'alliage.

1.1.4.2 Oxydation cyclique

Les résultats de l'oxydation isotherme révèlent qu'il est nécessaire d'avoir une teneur supérieure à 20% massiques pour avoir un bon comportement en oxydation. De ce fait, seuls les alliages ayant une teneur supérieure ont été testés en oxydation cyclique dans le but d'observer si cette diminution en chrome dégrade la résistance au cyclage thermique. Les trois alliages (TaTiC4 à 27, 25 et 22,5% en chrome) ont été soumis à une succession de maintiens

de 23h à 1200°C séparées par des refroidissements à l'air. Leur perte de masse est suivie après chaque cycle et les résultats sont présentés dans la Figure V-12.

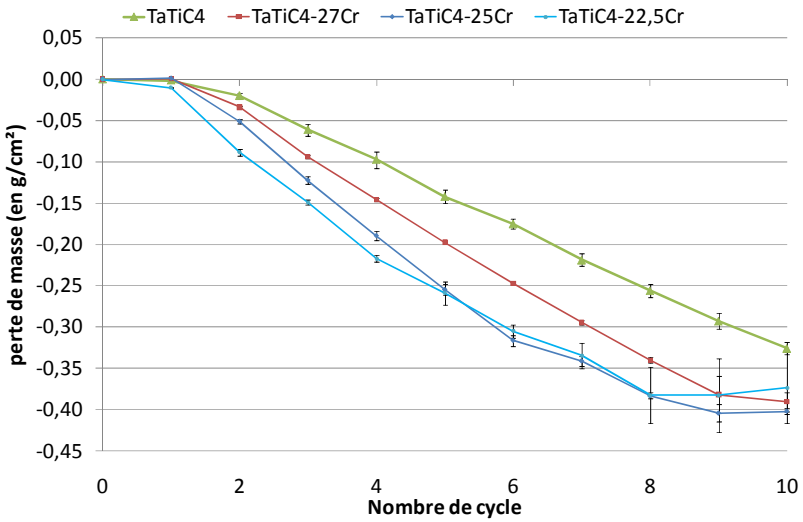
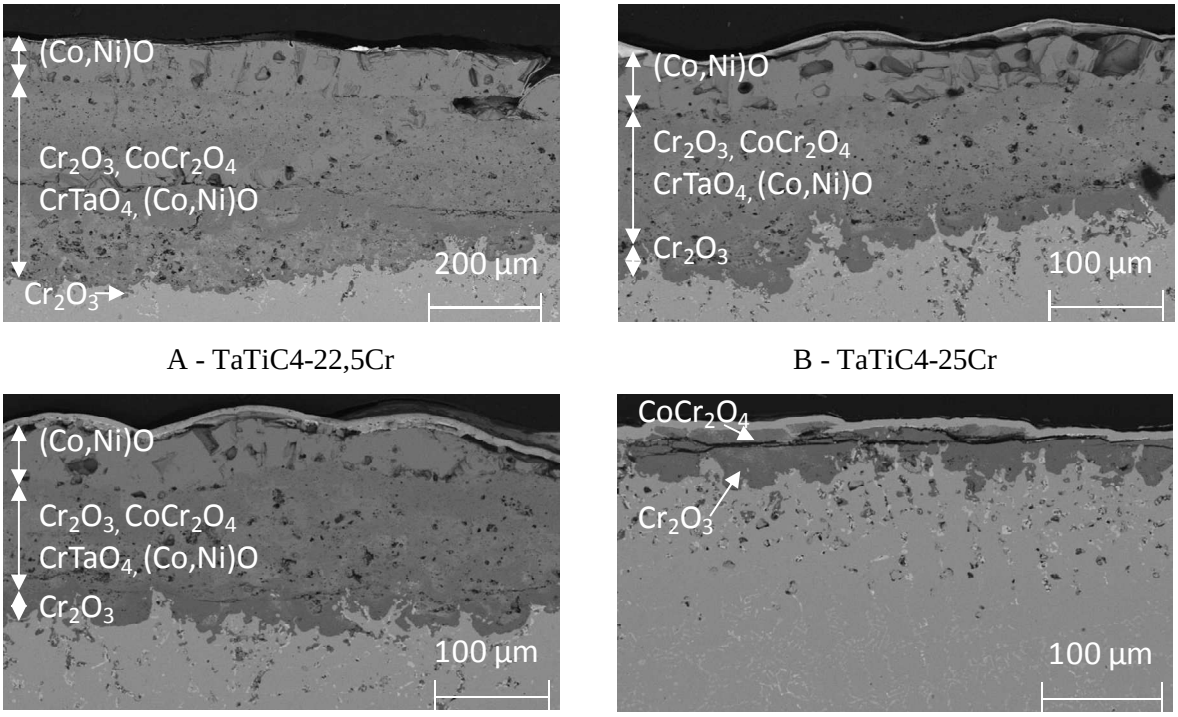


Figure V-12 : Pertes de masse par oxydation cyclique pour les alliages TaTiC4 à teneur réduite en chrome (27, 25 et 22,5%)

Comme pour les résultats observés en oxydation isotherme, les alliages appauvris en chrome ont entraîné une moins bonne résistance aux cyclages thermiques. En effet, la Figure V-12 montre que la perte de masse est plus importante dans les premiers cycles pour les alliages ayant les plus faibles teneurs en chrome dues aux effets thermo-mécaniques liés au refroidissement. L'alliage à 27% massiques de chrome s'est comporté de manière assez similaire à l'alliage classique avec une perte de masse légèrement plus importante (~ 0,5 mg/cm²). Pour les deux autres alliages, la perte de masse a été plus rapide.

Pour les trois alliages, un ralentissement de la prise de masse est observé respectivement aux cycles 5 (22,5%), 7 (25%) et 10 (27%). L'oxyde qui se forme en surface est de plus en plus important et finit par ne plus s'écailler en surface de l'alliage entraînant une perte de masse moins importante que prévue comme le montre la Figure V-13.



A - TaTiC4-22,5Cr

B - TaTiC4-25Cr

C - TaTiC4-27Cr (surface avec oxydes)

D - TaTiC4-27Cr (surface sans oxydes)

Figure V-13 : Aspect de surfaces d'échantillons ayant subi 10 cyclages thermiques

En comparaison avec l'alliage TaTiC4 (Chapitre 4), seul l'alliage à 27% de chrome semble se comporter de manière quasi similaire. En effet, pour ces deux alliages, une couche de chromine est visible en surface avec une légère présence de $CoCr_2O_4$. Cependant, comme le montrait la courbe de la Figure V-12, une partie des oxydes n'a pas été perdue lors du dernier cycle et ces oxydes forment une épaisse couche en surface (Figure V-13-C). En ce qui concerne les deux autres alliages (TaTiC4-22,5Cr et TaTiC4-25Cr), les états de surface sont similaires avec la présence de nombreux oxydes en surface, responsables de la stabilisation de la courbe de perte de masse. Dans tous les cas, des carbures (Ta,Ti)C sont toujours présents au sein des alliages.

Enfin, les oxydes, perdus par écaillage du fait des cyclages thermiques, ont été analysés à l'aide de la diffraction des rayons X.

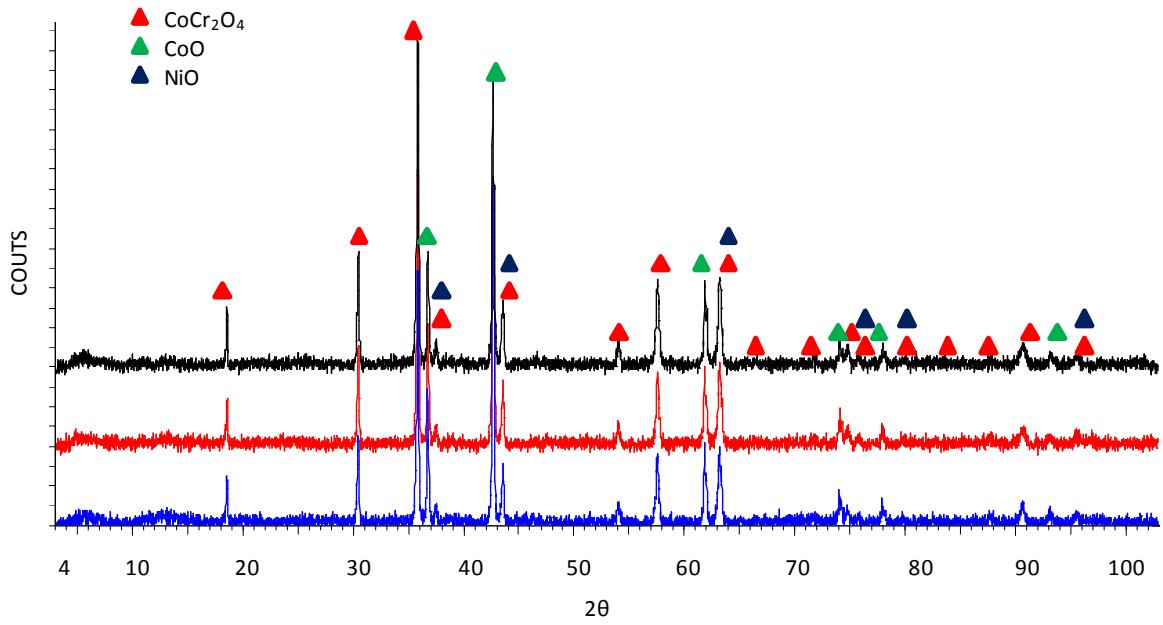


Figure V-14 : Diffractogrammes des oxydes perdus par les alliages TaTiC4-27Cr (en noir), TaTiC4-25Cr (en rouge) et TaTiC4-22,5Cr (en bleu) après 10 cyclages thermiques

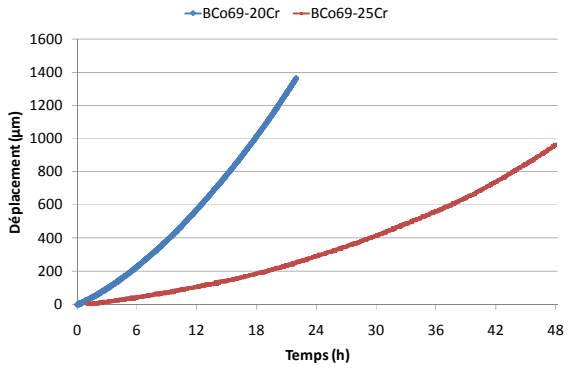
Au vue de ces résultats, il semble donc que les oxydes perdus sont similaires dans les trois cas et à ceux de l'alliage TaTiC4 classique. La chromine ne semble pas s'écailler et reste à l'interface métal-oxyde.

La diminution en chrome provoque une dégradation de la résistance à l'oxydation cyclique. Si l'alliage à 27% massiques résiste bien avec une perte de masse relativement similaire à l'alliage TaTiC4 et un état de surface correct (à l'exception du dernier cycle), les alliages à 25% et 22,5% en chrome présentent des résistances en oxydation cyclique moins bonnes. En effet, le cyclage thermique provoque des contraintes thermo-mécaniques qui entraînent l'écaillage de l'oxyde en surface. Cependant, après un certain nombre de cycles, la quantité d'oxydes devient tellement importante que les oxydes restent à la surface de l'alliage. Ceux-ci continuent alors de croître entraînant une stabilisation de la masse de la plaquette.

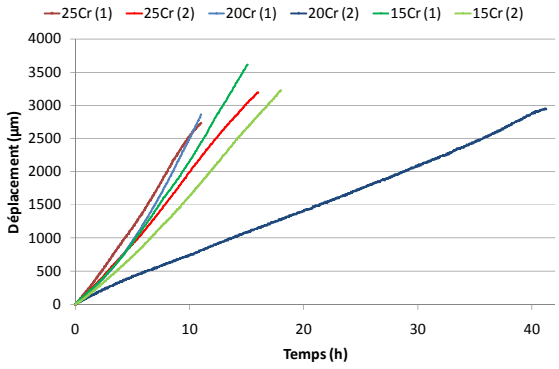
1.1.5 Propriétés mécaniques

Des alliages de la série BCo69 ont été élaborés à la SEVA puis mis en forme dans le but de faire des essais de fluage 3 points. Ces essais, présentés à la Figure V-15 et le Tableau

V-5, ont été réalisés à 1200°C au laboratoire et à 1250°C chez Saint-Gobain SEVA sous une charge de 31 MPa.



Résultats à 1200°C (Laboratoire)



Résultats à 1250°C

Figure V-15 : Courbes de déformation par fluage des alliages BCo69-15Cr, BCo69-20Cr et BCo69-25Cr à 1200°C et 1250°C sous 31 MPa

Tableau V-5 : Vitesse de déformation (en µm.h^{-1}) pour les essais de fluage à 1200 et 1250°C sous une charge de 31MPa

Alliage	1200°C	1250°C essai 1	1250°C essai 2
BCo69 (référence)	1,54	20,7	
BCo69-25Cr	19,7	207	250
BCo69-20Cr	62,4	69	262
BCo69-15Cr	Non réalisé	185	258

A 1200°C, la diminution en chrome provoque une augmentation sensible de la vitesse de déformation respectivement d'un facteur 13 et 40 pour les teneurs en chrome de 25 et 20% massiques, vraisemblablement due à une moins bonne résistance à l'oxydation de l'éprouvette.

A 1250°C, contrairement aux essais à 1200°C, les trois alliages appauvris en chrome semblent avoir le même comportement avec des vitesses de déformation similaires comprises entre 200 et 270 µm.h^{-1}, à l'exception d'un essai pour l'alliage BCo69-20Cr.

Afin de caractériser au mieux ces comportements en fluage, il serait nécessaire de réaliser des coupes métallographiques des éprouvettes de fluage. Ceci nous permettrait de le

caractériser (apparition de fissures, couche d'oxydes en surface, teneur en chrome) et de constater la présence ou non, de défaut au sein de celle-ci.

1.1.6 Conclusions

La diminution de la teneur en chrome permet d'augmenter la réfractarité des alliages. Le réseau de carbures n'est quasiment pas affecté par cette modification de composition. Seul un changement a été observé pour l'alliage BCo69 à 10% massiques où le réseau de carbures présente une morphologie différente sans que la composition des carbures ne soit modifiée.

Le comportement en oxydation isotherme ou cyclique se dégrade logiquement avec cette diminution de la teneur en chrome. Une diminution de quelques pourcents de chrome (jusqu'à 25% massiques) ne modifie que légèrement la tenue en oxydation qui est toujours correcte. Entre 25 et 20 pourcents massiques de chrome, le comportement des alliages oxydés commence à se dégrader sérieusement avec l'apparition de prise de masse importante et des couches d'oxyde de plus en plus importantes en surface des alliages. Pour finir, en-dessous de 20% massiques, le comportement des alliages est catastrophique avec l'apparition d'épaisses couches d'oxydes multi-constituées (500 µm à 1mm) en surface.

Du point de vue mécanique et contrairement à ce que l'on attendait, la résistance au fluage 3 points se dégrade. C'est cette probable détérioration significative du comportement en oxydation qui est responsable en partie de la mauvaise résistance mécanique observée en fluage 3 points.

Ainsi avec une teneur diminuée en chrome, la réfractarité de l'alliage a été améliorée mais cela n'a pas profité aux propriétés mécaniques à cause de l'oxydation devenu de plus en plus importante. Il serait donc potentiellement intéressant de revêtir ces alliages pour les protéger d'une oxydation trop importante empêchant de caractériser les résistances intrinsèques des nouveaux alliages. Cette étude sera à l'objet du prochain chapitre.

1.2 Les alliages enrichis en tantale

Toujours avec l'objectif d'améliorer les propriétés mécaniques, la seconde voie envisagée pour les alliages à base de cobalt est d'ajouter au renfort par carbures (TaC) un

renfort en solution solide (du tantale en excès). Pour cette étude, l'alliage BCo69 a servi de référence.

1.2.1 Utilisation de Thermo-Calc

Le logiciel de modélisation thermodynamique permet de connaître la microstructure et la température de début de fusion en fonction des modifications de composition (tantale, carbone, nickel et chrome). Le Tableau V-6 rassemble les données sur les différentes modifications

Il révèle que les modifications de composition n'entraînent pas de modification de la microstructure des alliages, à l'exception de la composition 5 qui est à l'état liquide. La quantité de carbures est directement liée à la teneur massique en carbone dans l'alliage : environ 3% massiques de TaC pour 0,2% massiques de carbone et 6% de TaC pour 0,4% de carbone. La Figure V-16 montre que l'augmentation de la quantité de tantale pour une même teneur en carbone provoque une diminution de la température de début de fusion. Enfin, une diminution de la teneur en chrome ou en nickel, tout en conservant les autres teneurs constantes, entraîne une augmentation de la température de début de fusion.

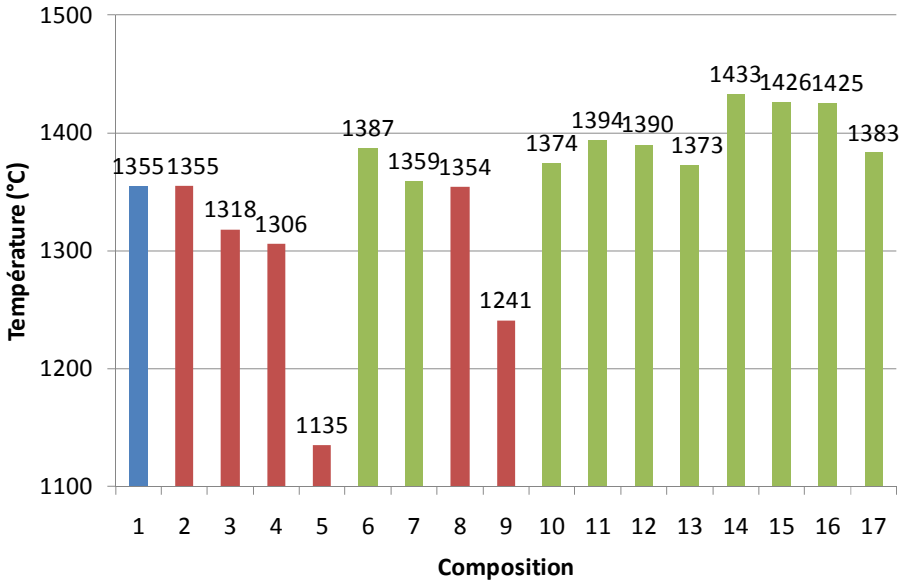
Tableau V-6 : Calculs Thermo-calc (températures de début de fusion, phases présentes, % massiques de TaC et de tantale en solution solide) pour différentes compositions à 1200°C

	Alliages (% massique)								
	Co	Cr	Ni	Ta	C	T début de fusion (°C)	Phase présente	% massique TaC	% massique Ta dans la matrice
1(réf)	Bal	29,0	8,7	5,8	0,37	1355	FCC – TaC	5.7	4.40E-01
2	Bal	29,0	8,7	**4,5**	**0,2**	1355	FCC – TaC	3.1	1.50
3	Bal	29,0	8,7	6,0	**0,2**	1318	FCC – TaC	3.2	3.02
4	Bal	29,0	8,7	**9,0**	0,4	1306	FCC – TaC	6.4	2.99
5	Bal	29,0	8,7	**12,0**	0,4	1135	Liquide	/	/
6	Bal	**15,0**	8,7	**4,5**	**0,2**	1387	FCC – TaC	3.0	1.64
7	Bal	**15,0**	8,7	6,0	**0,2**	1359	FCC – TaC	3.1	3.07
8	Bal	**15,0**	8,7	**9,0**	0,4	1354	FCC – TaC	6.3	3.05
9	Bal	**15,0**	8,7	**12,0**	0,4	1241	FCC – TaC	6.4	6.01
10	Bal	29,0	**0,0**	**4,5**	**0,2**	1374	FCC – TaC	3.1	1.54
11	Bal	29,0	**0,0**	6,0	**0,2**	1394	FCC – TaC	3.2	3.02
12	Bal	29,0	**0,0**	**9,0**	0,4	1390	FCC – TaC	6.4	2.99
13	Bal	29,0	**0,0**	**12,0**	0,4	1373	FCC – TaC	6.4	5.98
14	Bal	**15,0**	**0,0**	**4,5**	**0,2**	1433	FCC – TaC	3.0	1.64
15	Bal	**15,0**	**0,0**	6,0	**0,2**	1426	FCC – TaC	3.1	3.07
16	Bal	**15,0**	**0,0**	**9,0**	0,4	1425	FCC – TaC	6.3	3.05
17	Bal	**15,0**	**0,0**	**12,0**	0,4	1383	FCC – TaC	6.4	6.01

D'après ces calculs, pour avoir une température de début de fusion élevée, il est nécessaire d'avoir une quantité de tantale raisonnable, de l'ordre de 6%, tout en diminuant les teneurs en chrome et en nickel.

Figure V-16 : Températures de début de fusion calculées avec Thermo-Calc pour les 17 compositions :

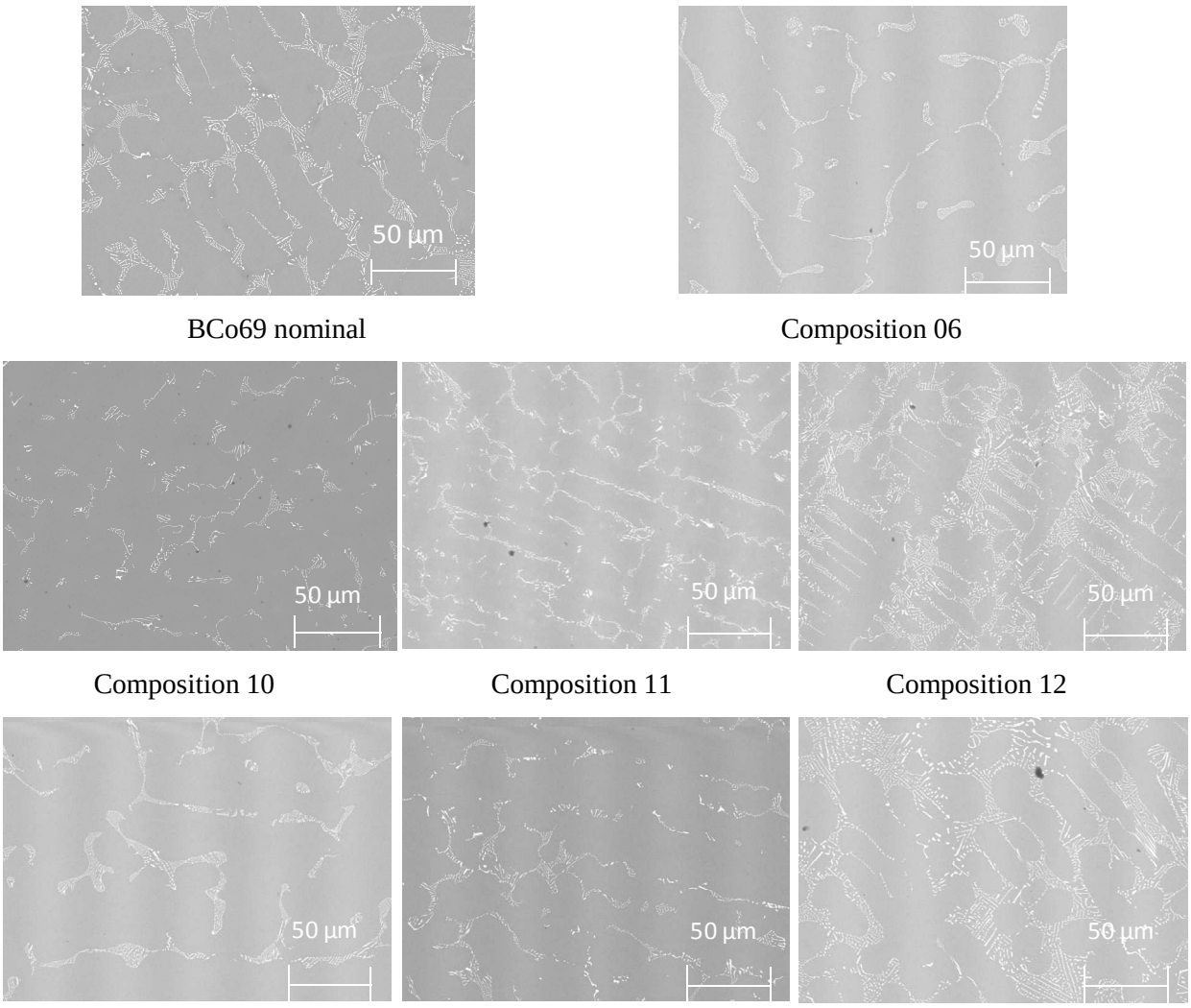
- En bleu, la référence
- En rouge, les températures inférieures ou égales à la référence
- En vert, les températures supérieures à la référence



Au vu de ces observations, les compositions 6 et de 10 à 17, qui présentent des températures de début de fusion supérieures à 1370°C, ont été retenues pour être réellement élaborées.

1.2.2 Microstructures

La Figure V-17 montre les microstructures observées pour les alliages cités précédemment. La morphologie du réseau de carbures ne semble pas modifiée par les variations de composition effectuées.



BCo69 nominal | Composition 06

Composition 10 | Composition 11 | Composition 12

Composition 14 | Composition 15 | Composition 16

Figure V-17 : Microstructures brutes des alliages

La Figure V-18 présente les pourcentages surfaciques mesurés par analyse d'images sur les différents alliages.

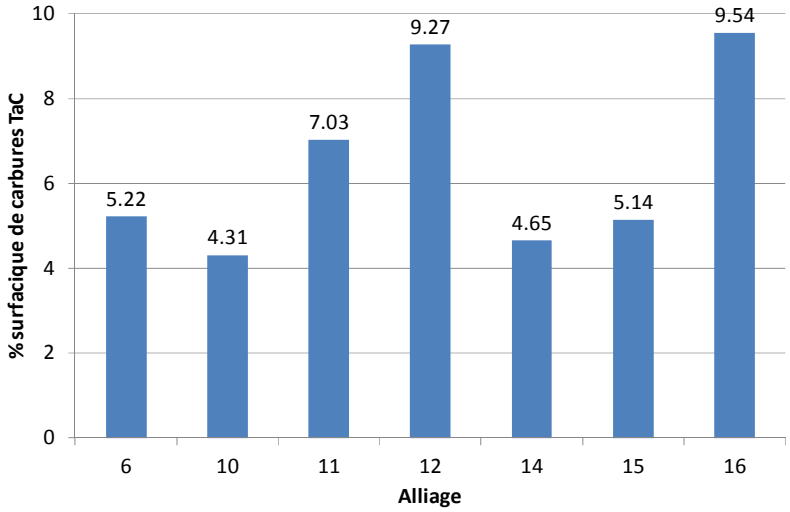


Figure V-18 : Pourcentages surfaciques mesurés (Analyse d'images) pour les différents alliages

D'après les calculs, les alliages 12 et 16 sont ceux qui contiennent le plus de carbures. Ceci est vérifié qualitativement sur les images (Figure V-17) et quantitativement par des mesures d'analyse d'images (environ 9,5% surfacique de carbures).

Pour les autres alliages, le pourcentage massique de carbures calculé est quasi équivalent (environ 3%). L'analyse d'images révèle que les alliages 6, 10, 14 et 15 présentent des pourcentages surfaciques de carbures assez similaires, de l'ordre de 4-5%. Pour l'alliage 11, la valeur est légèrement supérieure, 7%.

De plus, des analyses microsondes ont été réalisées pour vérifier les teneurs en tantale dans la matrice des alliages.

Tableau V-7 : Teneurs massiques en tantale dans la matrice prévues par Thermo-Calc et mesurées à la microsonde, (moyenne sur 5 valeurs)

	Teneur en tantale (% massique)	
	Calculée (TC)	Mesurée (Microsonde)
Composition 6	1,64	2,7 (±0,2)
Composition 10	1,54	1,5 (±0,2)
Composition 11	3,02	3,0 (±0,3)
Composition 12	2,99	4,0 (±1,1)
Composition 14	1,64	2,6 (±0,3)
Composition 15	3,07	3,7 (±0,6)
Composition 16	3,05	3,6 (±0,2)

Les valeurs mesurées sont généralement supérieures aux valeurs calculées de l'ordre de 1% à l'exception des compositions 10 et 11 où la corrélation entre les deux valeurs est bonne. Ces écarts observés sont en faveur des teneurs mesurées, il est possible que dans ce cas des carbures sous-jacents soient présents au sein de la poire d'interaction lors de l'analyse microsonde.

Enfin, les températures de début de fusion ont été mesurées par analyse thermique différentielle et comparées aux températures calculées dans le Tableau V-8.

Tableau V-8 : Températures de début de fusion calculées (Thermo-Calc) et mesurées par analyse thermique différentielle (ATD)

	Température de début de fusion °C		Différence (TC –ATD) °C
	Calculée (TC)	Mesurée (ATD)	
Composition 06	1387	1376	11
Composition 10	1374	1328	46
Composition 11	1394	1308	86
Composition 12	1390	1310	80
Composition 14	1433	1376	57
Composition 15	1426	1368	58
Composition 16	1425	1364	61

A l'exception de la composition 6, une différence significative (entre 60 et 90°C) est observée entre les deux valeurs et peut-être due à une imperfection de la base de données utilisée par le logiciel Thermo-Calc.

A la vue des résultats obtenus par analyse thermique différentielle, deux compositions ont été retenues : les compositions 6 et 14 qui conduisent à la température de début de fusion la plus élevée : 1376°C.

1.2.3 Conclusions

L'addition de tantale en solution solide, en conservant les carbures TaC, est possible. Cette modification conserve la microstructure des alliages (Matrice FCC + carbures TaC) tout en confirmant la présence d'un excédent de tantale au sein de la matrice. Certaines compositions ont permis d'améliorer la réfractarité de l'alliage.

L'ensemble de ces résultats ont permis de dégager deux compositions intéressantes : 6 et 14. Cependant, la teneur en chrome de ces deux alliages est de 15% massiques et les essais réalisés sur les alliages à 15%Cr au paragraphe précédent ont montré qu'ils n'étaient pas utilisables à ces teneurs en chrome. Comme pour les alliages précédents, il est nécessaire de les revêtir afin d'améliorer leur tenue en oxydation. Ceci nous permettrait alors de pouvoir observer si les alliages riches en tantale présentent de meilleures propriétés mécaniques que l'alliage BCo69. Cette étude sera également abordée dans le chapitre suivant.

2. Les alliages à base de nickel-fer renforcés par solution solide

Dans la démarche générale de recherche de plus haute température de début de fusion, une autre voie possible de progrès potentiel est de considérer des alliages dépourvus de carbures eutectiques. Un changement de base d'alliage ainsi qu'un changement de renfort ont ainsi été étudiés. C'est ainsi que les alliages basés sur les éléments nickel et fer renforcés par des éléments lourds en solution solide ou par précipitation intragranulaire de fines particules intermétalliques ont fait l'objet de nouveaux travaux.

2.1 Etude générale sur les alliages à base de nickel-fer, renforcés par solution solide

A la suite des travaux de P. LEMOINE [2], décrit au Chapitre I 2.2.4, de nouveaux essais d'addition d'éléments lourds ont été réalisés au sein d'alliages à base de nickel et de fer.

2.1.1 Compositions, températures et microstructures

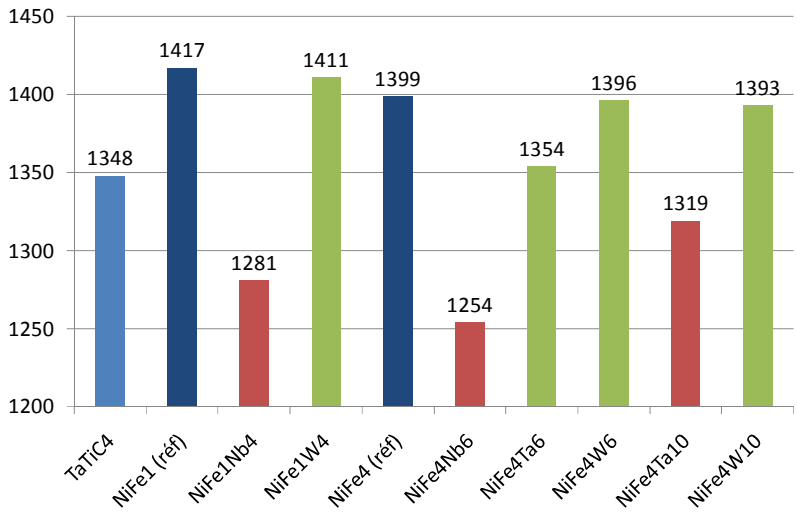
Les éléments comme le niobium, le tantale ou le tungstène ont été ajoutés afin d'essayer de renforcer les alliages à base de nickel-fer (Cf. Tableau V-9). Le molybdène n'a pas été testé car il est connu pour avoir un effet néfaste sur la tenue en oxydation à haute température. Enfin, l'alliage NiFe4Ta6 [2] a été de nouveau étudié.

Tableau V-9 : Compositions massiques des alliages nickel-fer élaborés

Alliage	Ni	Fe	Cr	Nb	W	Ta
NiFe1 (réf)	35,0	45,0	20,0	/	/	/
NiFe1Nb4	35,0	41,0	20,0	**4,0**	/	/
NiFe1W4	35,0	41,0	20,0	/	**4,0**	/
NiFe4 (réf)	62,7	14,3	23,0	/	/	/
NiFe4Nb6	56,7	14,3	23,0	**4,0**	/	/
NiFe4Ta6 [2]	56,7	14,3	23,0	/	/	**4,0**
NiFe4W6	56,7	14,3	23,0	/	**4,0**	/
NiFe4Ta10	52,7	14,3	23,0	/	/	**10,0**
NiFe4W10	52,7	14,3	23,0	/	/	**10,0**

Après avoir élaboré les alliages, les températures de début de fusion ont été mesurées par analyse thermique différentielle (Figure V-19).

Figure V-19 : Températures de début de fusion des alliages nickel-fer :
- En bleu clair : alliage actuellement utilisé (TaTiC4)
- En Bleu foncé : alliages Ni-Fe (référence)
- En vert : températures supérieures au TaTiC4
- En rouge : températures inférieures au TaTiC4

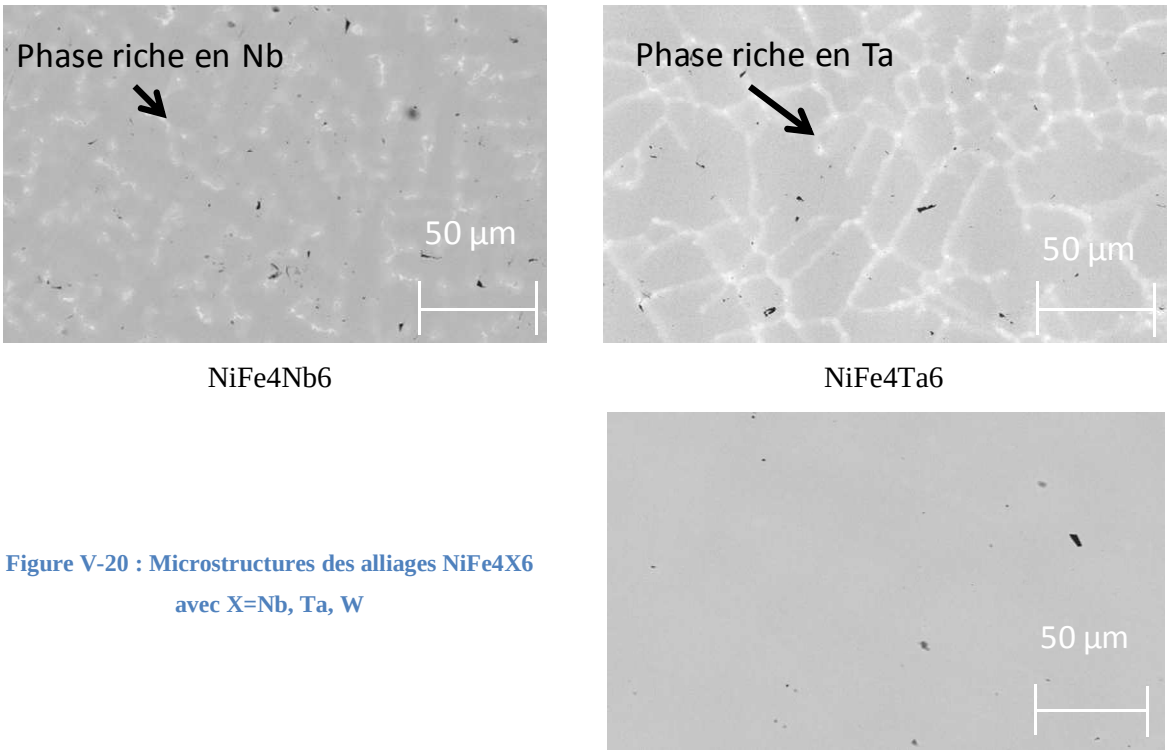


La Figure V-19 montre que les alliages à base de nickel-fer, sans renfort, ont des températures de début de fusion élevées d'environ 1400°C. L'addition d'éléments lourds induit des modifications sur ces températures :

- l'addition de tungstène entraîne une très légère baisse de la température de début de fusion.
- l'addition de tantale provoque une baisse de cette température qui s'amplifie avec la teneur ajoutée.

- l'addition de niobium conduit à une diminution significative de la température de début de fusion (inférieure à 1300°C), même en faible teneur.

L'analyse de quelques microstructures d'alliages permet de comprendre ces modifications de température de début de fusion. (Toutes les microstructures sont dans l'Annexe 2.4)



NiFe4Nb6

NiFe4Ta6

NiFe4W6

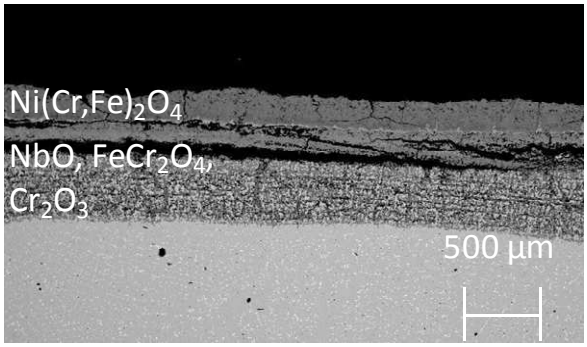
Figure V-20 : Microstructures des alliages NiFe4X6 avec X=Nb, Ta, W

La Figure V-20 révèle la présence de phase riche en éléments lourds lorsque du niobium ou du tantale est ajouté à l'alliage. La présence de celle-ci induit manifestement la diminution de la température de début de fusion de ces alliages, effet particulièrement sensible dans le cas du niobium. La taille de ces phases est trop petite et ne permet pas de les analyser à la microsonde.

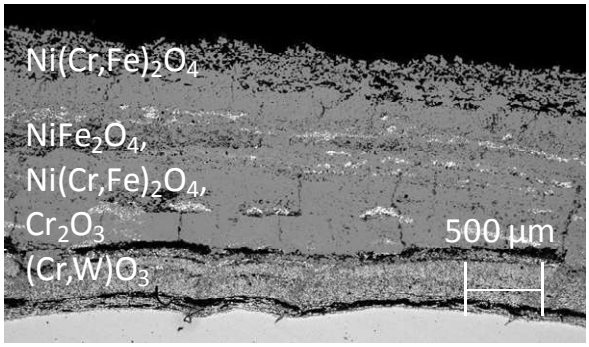
L'alliage contenant du tungstène est au contraire monophasé et il ne présente pas de diminution de la température de début de fusion par comparaison avec les alliages de référence Ni-Fe.

2.1.2 Comportement en oxydation en four

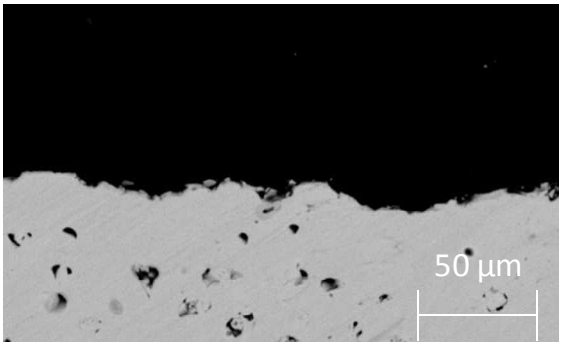
Les alliages ont été mis en four pendant 100h à 1200°C pour évaluer leur résistance à l'oxydation. Les faciès d'oxydation ont été regroupés dans la Figure V-21.



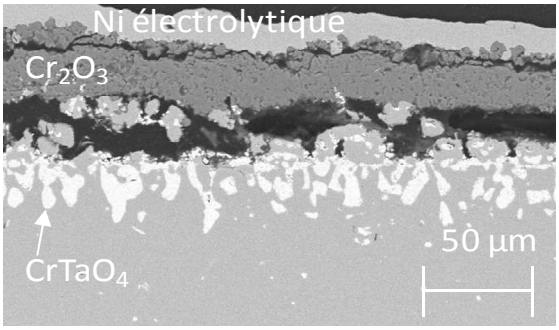
NiFe1Nb4



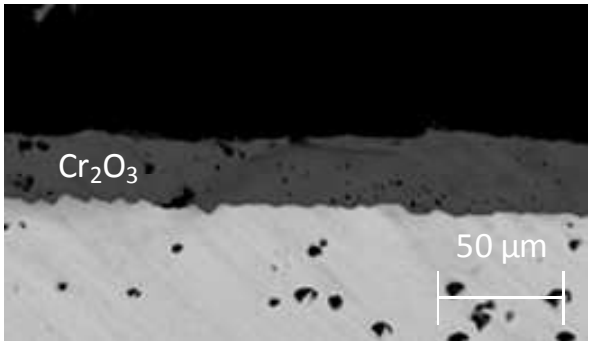
NiFe1W4



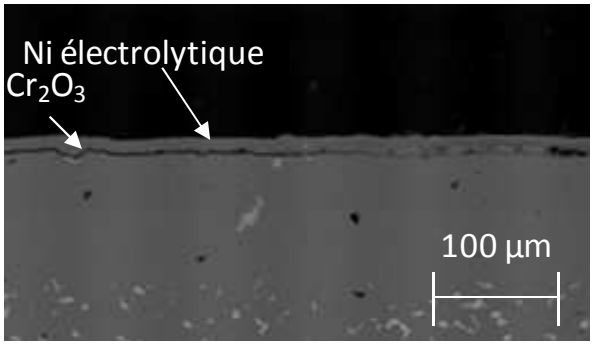
NiFe4Nb6



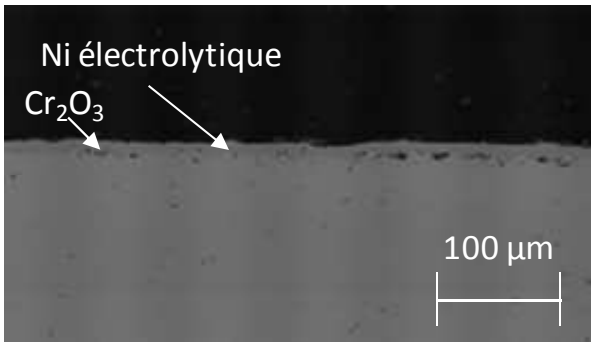
NiFe4Ta6 [2]



NiFe4W6



NiFe4Ta10



NiFe4W10

Figure V-21 : Etat de surface des alliages nickel-fer après un essai d'oxydation en four (50h à 1200°C)

La Figure V-22 présente les profils de concentration en chrome à la surface pour les sept alliages présentés ci-dessus.

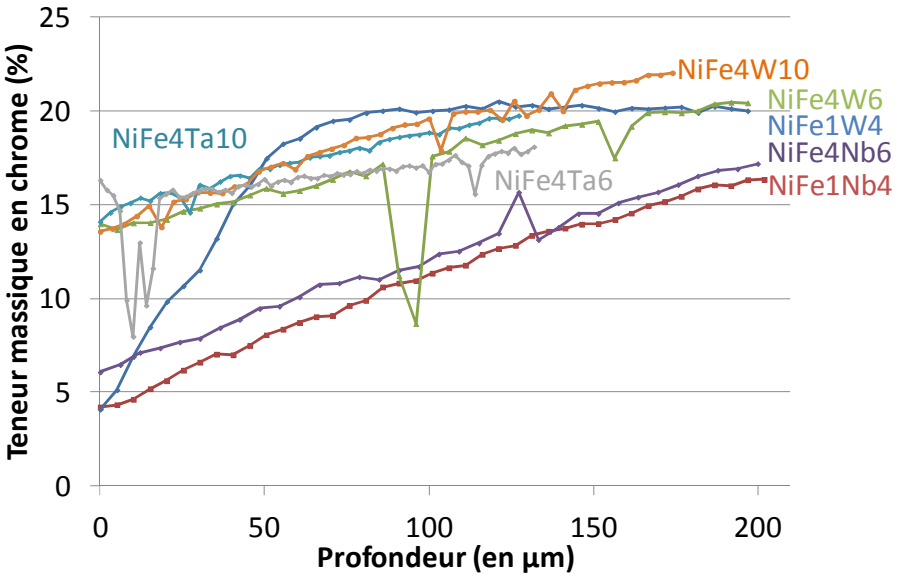


Figure V-22 : Profils de concentration en chrome en surface des alliages NiFe après 100h à 1200°C

D'après les Figure V-21 et Figure V-22, les alliages testés peuvent se répartir en deux catégories selon leur tenue en oxydation à haute température :

- **Les alliages NiFe1Nb4, NiFe1W4 et NiFe4Nb6**

Parmi ces trois alliages, la Figure V-21 révèle que deux d'être eux ont eu un mauvais comportement lors du séjour à haute température : les alliages NiFe1Nb4 et NiFe1W4. En effet, les faciès d'oxydation montrent une importante couche d'oxyde en surface (600 µm pour l'alliage NiFe1Nb4 et près de 1,5 mm pour NiFe1W4). L'oxydation catastrophique de ces alliages est aussi caractérisée par la présence de nombreux oxydes. Ceci est confirmé par la faible teneur en chrome (5-6% massiques) observée en surface sur la Figure V-22.

Le cas de l'alliage NiFe4Nb6 est plus particulier. L'image de l'état de surface ne montre aucun oxyde mais l'interface de l'alliage est accidentée. L'oxyde présent en surface a été perdu lors du refroidissement. L'analyse de la concentration en chrome de la surface (Figure V-22) montre que celle-ci est faible à la surface (6%). De ce fait, cet alliage a subi une forte oxydation qui a entraîné la diminution sensible de la teneur en chrome à la surface et la détérioration de l'interface du l'alliage.

Ces comportements en oxydation catastrophiques s'expliquent par la présence du niobium ou du tungstène ainsi que par la teneur en chrome au sein de l'alliage :

- Pour le cas des alliages au niobium, une oxydation catastrophique est visible quelle que soit la teneur en chrome. Il semble donc impossible pour ces alliages de former une couche continue et protectrice de chromine en surface de l'alliage vraisemblablement à cause de la présence de niobium qui forme l'oxyde NbO.
- Pour l'alliage au tungstène, la teneur relativement faible en chrome au sein de l'alliage (20% massiques) ne semble pas suffire pour développer une couche de chromine protectrice. La formation d'oxydes mixtes de chrome et tungstène comme $(Cr,W)O_3$, combinée à la formation d'oxydes de tungstène volatils, sont néfaste à la tenue en oxydation de ces alliages

- **Les alliages NiFe4Ta6, NiFe4W6, NiFe4Ta10 et NiFe4W10**

Le comportement en oxydation de ces alliages révèle une bonne résistance à l'oxydation. En effet, la Figure V-21 montre que dans tous les cas, seule une couche de chromine est présente en surface des alliages NiFe4Ta6 et NiFe4W6. Pour les deux autres alliages, l'oxyde en surface a été perdu lors du refroidissement mais des îlots de chromine sont encore présents en surface. Sur l'alliage NiFe4Ta6, un liseré de $CrTaO_4$ mais celui-ci n'est pas observé pour l'alliage NiFe4Ta10. Celui-ci provient de l'oxydation de l'élément constituant le composé riche en tantale présent lors de l'élaboration (Figure V-20). Les profils de concentration en chrome de la Figure V-22 confirment les constatations faites sur les images. Les valeurs en chrome en surface sont encore élevées, de l'ordre de 14-16% contre 23% à cœur, avec des gradients de concentration en chrome assez similaires pour les quatre alliages. A ces teneurs en chrome, les alliages conservent leurs caractères chromine-formeur et les alliages sont toujours aptes à résister à haute température.

Ces comportements sont dus à la teneur en chrome à cœur : 23% massiques. Ceci est particulièrement visible sur les alliages renforcés à l'aide du tungstène. L'alliage avec 20% massiques (NiFe1W4) possède un comportement catastrophique avec une faible teneur en tungstène à cœur (4%). Les deux autres alliages, NiFe4W6 et NiFe4W10, ont un comportement correct avec le développement en surface d'une couche de chromine

protectrice. Le caractère chromine-formeur est plus marqué dans ces alliages, leur permettant de résister à haute température.

2.1.3 Conclusions partielles sur les alliages Ni-Fe

Les différentes propriétés de ces alliages nous permettent de faire une première sélection parmi les sept alliages :

- **Les alliages au niobium** présentent une température de début de fusion très basse due à la microstructure biphasée. En effet, la phase riche en niobium est moins réfractaire que la matrice. De plus, leur comportement en oxydation à 1200°C est catastrophique avec le développement d'épaisses couches d'oxyde multi-constituées. Ces différentes observations nous ont conduits à éliminer ces alliages.
- **Les alliages au tantale** présentent des températures de début de fusion qui diminuent avec l'ajout croissant de tantale. La microstructure biphasée de ces alliages est responsable de cette dégradation de la réfractarité comme pour les alliages au niobium. En revanche, le comportement en oxydation de ces alliages à 1200°C est correct avec le développement d'une couche de chromine en surface.

  Ces résultats permettent de conserver l'alliage NiFe4Ta6 malgré une température de début de fusion proche de celle de l'alliage actuellement utilisé (TaTiC4 : 1354°C) tandis que l'alliage NiFe4Ta10 n'a pas été retenu (température de début de fusion : 1319°C).
- **Les alliages au tungstène** présentent de très bonnes températures de début de fusion, de l'ordre de 1400°C, permises par leurs microstructures monophasées. Deux comportements distincts ont été observés à haute température :
  - l'alliage NiFe1W4 présente un mauvais comportement en oxydation avec une couche multi-constituée d'oxyde d'épaisseur supérieure au millimètre en surface.
  - Les deux autres alliages, quant à eux, résistent bien à haute température grâce à la formation d'une couche de chromine protectrice en surface de l'alliage

  Ces conclusions permettent d'abandonner l'étude de l'alliage NiFe1W4 mais de conserver les deux autres alliages (NiFe4W6 et NiFe4W10) pour une étude plus approfondie.

Ainsi, trois alliages ressortent de cette étude comme potentiellement intéressants pour une utilisation à haute température : NiFe4Ta6, NiFe4W6 et NiFe4W10. Par la suite, des essais thermogravimétriques et cycliques ainsi que des essais de fluage ont été réalisés pour mieux décrire leur comportement à haute température.

2.2 Etude approfondie des alliages NiFe4Ta6, NiFe4Ta10 et NiFe4W10

2.2.1 Comportement en oxydation isotherme

Des essais thermogravimétriques de 50h à 1200°C ont été réalisés sur ces alliages afin d'étudier leur cinétique d'oxydation à haute température. Les courbes obtenues sont présentées dans la Figure V-23.

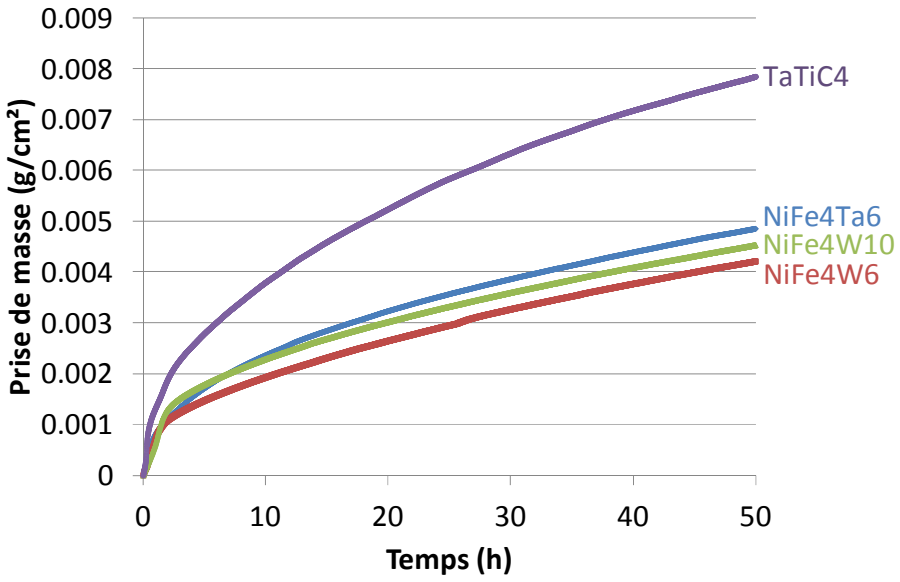


Figure V-23 : Courbes thermogravimétriques des alliages Ni-Fe après 50h à 1200°C

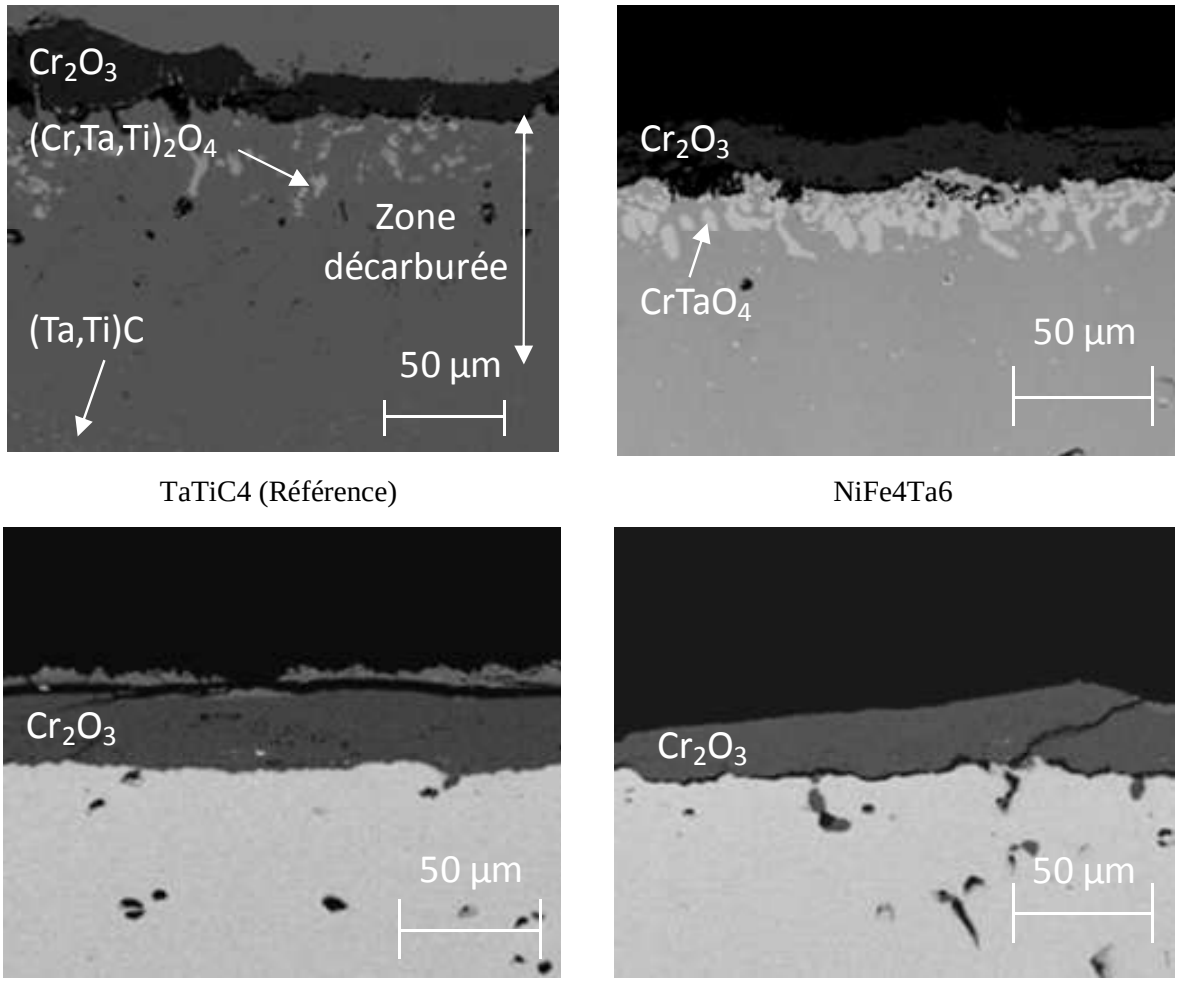
D'une manière générale, les alliages Ni-Fe présentent une prise de masse plus faible d'un facteur 2 par rapport au TaTiC4 (alliages à base de cobalt) après 50h à 1200°C. Le changement de base de l'alliage, ainsi que l'ajout d'éléments lourds ne semble donc pas néfaste à un bon comportement à haute température. Ceci est confirmé par le Tableau V-10 où les valeurs de constantes d'oxydation Kp sont 4 à 5 fois plus faibles pour les alliages à base de nickel et de fer.

Tableau V-10 : Constantes d'oxydations parabolique Kp et de volatilisation de la chromine Kv et la prise de masse finale pour les alliages nickel-fer

Alliage et température	10^{12} Kp ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	10^{9} Kv ($g.cm^{-2}.s^{-1}$)	Δm/S ($mg.cm^{-2}$)
TaTiC4 (Référence)	291,0	18,4	7,85
NiFe4Ta6	81,4	38,4	4,78
NiFe4W6	55,1	8,6	4,16
NiFe4W10	68,3	28,2	4,48

Par contre, il est difficile de conclure sur la constante de volatilisation due à la grande dispersion des valeurs. Ceci peut provenir du modèle utilisé qui ne considère que la volatilisation de la chromine (Tableau V-10).

Les oxydes superficiels formés sur les quatre alliages ont été observés (Cf. Figure V-24).



TaTiC4 (Référence) NiFe4Ta6

NiFe4W6 NiFe4W10

Figure V-24 : Etats de surface des alliagesTaTiC4 (référence) et Ni-Fe après un essai d'oxydation à 1200°C

La Figure V-24 montre la présence d'une couche constituée uniquement de chromine en surface des alliages comme observé lors des oxydations de 100h à 1200°C en four (Figure V-21). Ces couches sont plus épaisses que pour l'alliage de référence.

Dans le cas de l'alliage avec du tantale, l'oxyde $CrTaO_4$ est visible et provient de l'oxydation de la phase riche en tantale proche de la surface (Cf. Figure V-20). En effet, cette phase a partiellement disparu (Figure V-25).

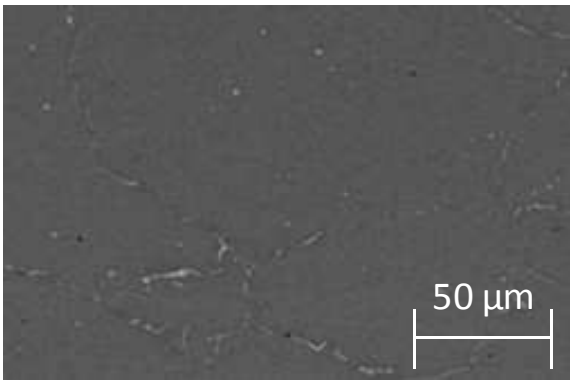


Figure V-25 : Microstructure à cœur de l'alliage NiFe4Ta6 après 50h d'oxydation à 1200°C

Les profils de concentration en chrome, présentés à la Figure V-26, montrent que les teneurs en chrome sont similaires dans les quatre alliages.

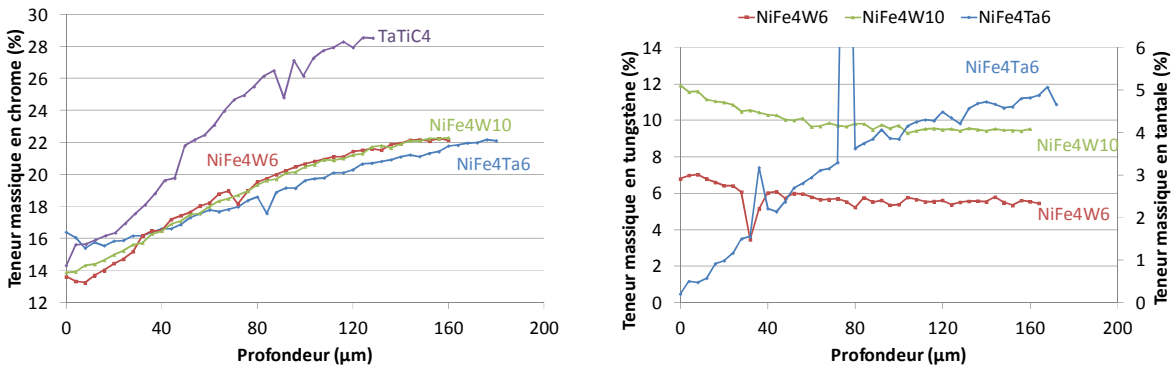


Figure V-26 : Profils de concentration en chrome pour l'alliage TaTiC4 et les alliages NiFe (à gauche), en tantale pour l'alliage NiFe4Ta6 et en tungstène pour les NiFe4W6 et NiFe4W10 (à droite) après 50h à 1200°C

Ceci permet de confirmer les observations tirées des courbes thermogravimétriques : les alliages à base de nickel-fer semblent avoir une meilleure résistance que l'alliage à base de cobalt. En effet, les profils de concentration montrent que la perte en chrome entre la surface

et le cœur est bien plus importante dans l'alliage TaTiC4 : 14% massiques de chrome contre environ 6-8% pour les alliages nickel-fer avec des zones déchromisées qui semblent relativement similaires. Les teneurs en chrome sont similaires a celle observées après les 100h à 1200°C.

La Figure V-26 montre aussi que l'alliage NiFe4Ta6 possède une zone détantalisée, due à la formation du liseré de l'oxyde mixte $CrTaO_4$, qui appauvrit la surface en tantale. Au contraire, les alliages avec du tungstène présente une augmentation de la teneur en surface. Une hypothèse permettant d'expliquer ce phénomène est que la diminution de la teneur en chrome, due à l'oxydation, se fait au profit des autres éléments présents en surface entraînant une augmentation de leurs teneurs.

2.2.2 Comportement en oxydation cyclique

Ces trois alliages ont ensuite été testés en oxydation cyclique : 23h à 1200°C, suivies d'une heure à température ambiante pour peser les échantillons. Les résultats sont présentés dans la Figure V-27.

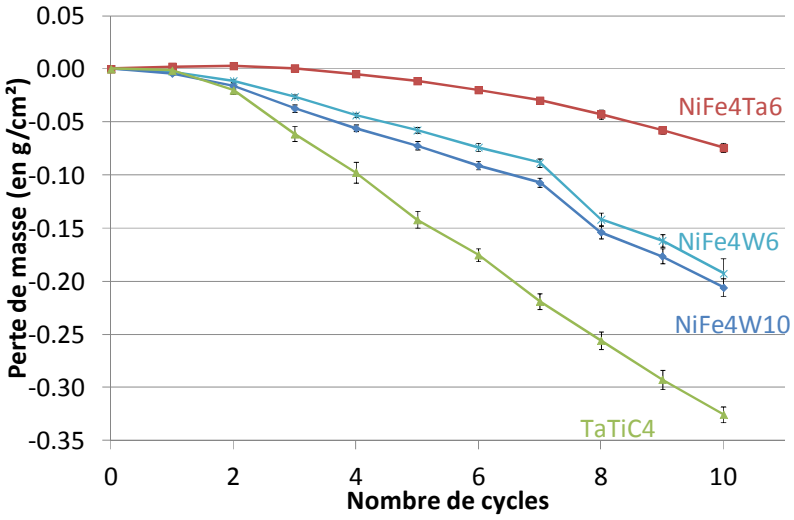


Figure V-27 : Perte de masse des alliages TaTiC4 et Ni-Fe en oxydation cyclique à 1200°C (Moyenne sur 4 plaquettes)

Comme en oxydation isotherme, la Figure V-27 montre que les alliages nickel-fer présentent un meilleur comportement en oxydation cyclique à haute température et aux chocs thermiques que l'alliage TaTiC4. Au sein des alliages Ni-Fe, une différence est visible entre d'une part les deux alliages au tungstène et d'autre part l'alliage au tantale, alliage qui possède la plus faible perte de masse. Lors des premiers cycles et en particulier pour l'alliage

au tantale, la perte de masse est assez faible. Celle-ci s'accélère par la suite pour décroitre à une vitesse constante à partir du cycle 3, à l'exception de l'alliage NiFe4Ta6 où ce phénomène ne se produit qu'à partir du cycle 7. Un décrochement est observé pour les deux alliages renforcés au tungstène entre les cycles 7 et 8. Aucune observation, que ce soit sur les plaquettes ou sur les analyses, n'a permis d'expliquer cette diminution brutale.

Les états de surface, présentés à la Figure V-28 ont été examinés afin de comprendre cette différence de comportement.

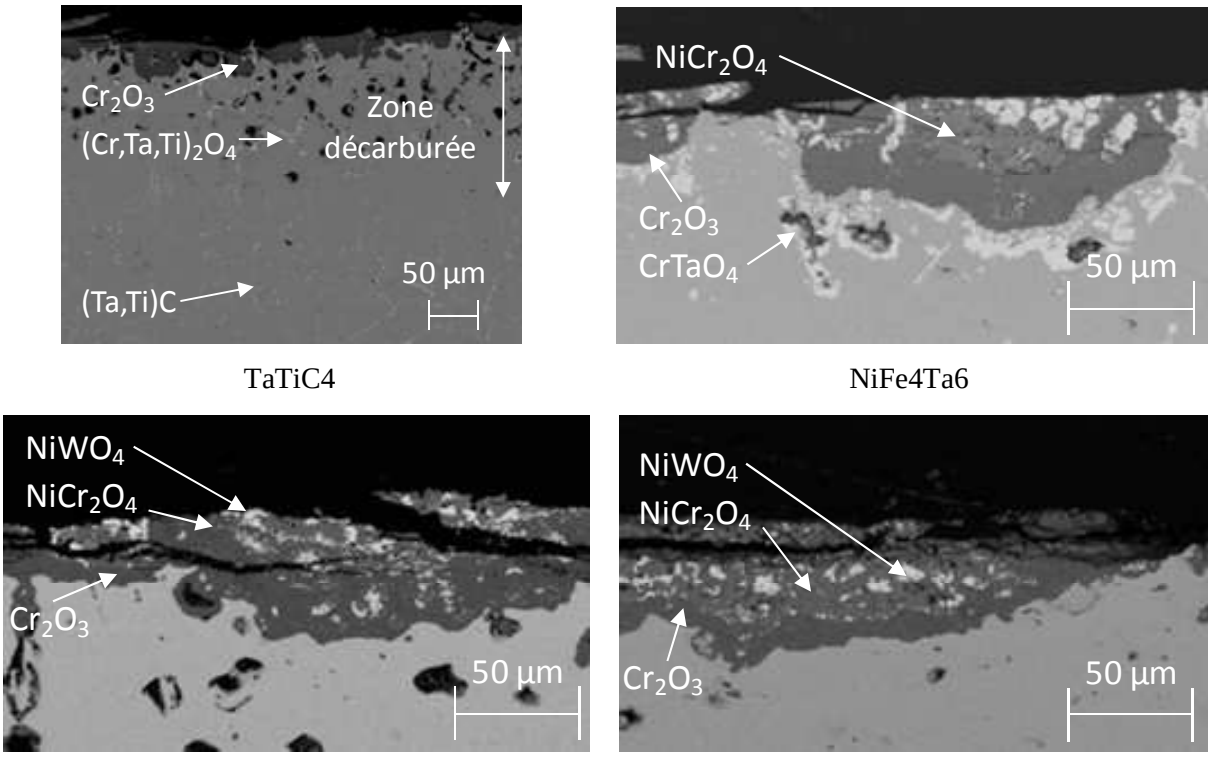


Figure V-28 : Oxydes en surface des alliages après 10 cycles d'oxydations cycliques à 1200°C

Sur les alliages Ni-Fe, le front d'oxydation n'est plus linéaire, conséquence d'une plus forte oxydation et surtout de la perte cyclique des oxydes en surface. De plus, contrairement aux résultats d'oxydation isotherme, plusieurs oxydes sont visibles à la surface des alliages. Une couche de chromine d'une dizaine de micromètres est présente à l'interface alliage-oxyde. Au-dessus de cette chromine, plusieurs oxydes sont présents et leur nature dépend de l'alliage et surtout de l'élément lourd ajouté :

- Pour l'alliage NiFe4Ta6, un oxyde mixte de chrome et de tantale, élément d'addition, est observé sous la surface sous la forme d'un liseré comme en

oxydation isotherme : $CrTaO_4$. Cet oxyde est aussi présent en surface de l'alliage. En plus de cet oxyde, la chromine et le spinelle $NiCr_2O_4$, dans lequel se trouve un peu de fer, sont aussi présent.

- Pour les alliages NiFe4W6 et NiFe4W10, un couche de chromine est observé à l'interface « alliage-oxyde ». La présence du spinelle $NiCr_2O_4$, contenant un peu de fer, est aussi observée. Un autre oxyde où l'on retrouve l'élément lourd ajouté est également présent ($NiWO_4$).

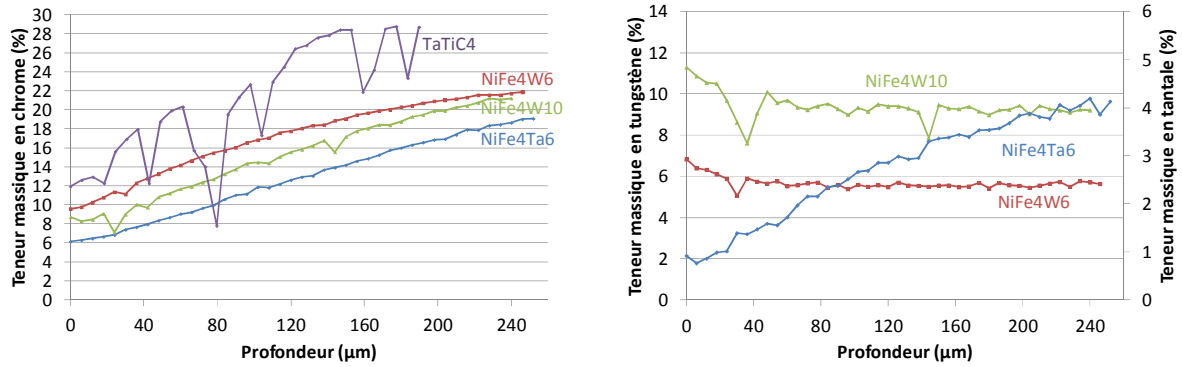


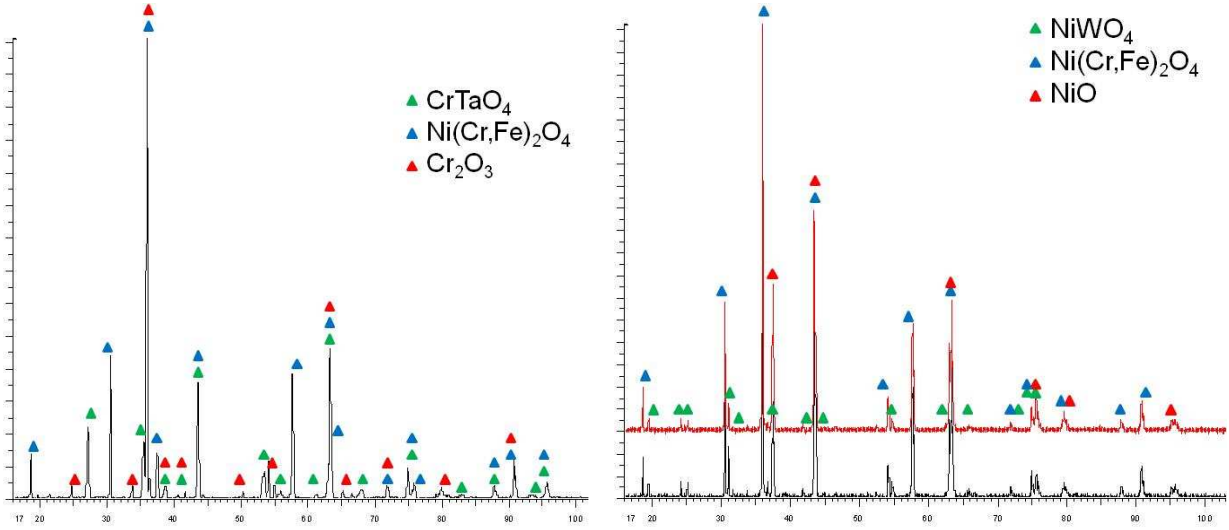
Figure V-29 : Profils de concentration en chrome obtenus sur les alliages NiFe, en tantale pour l'alliage NiFe4Ta6 et en tungstène pour les NiFe4W6 et NiFe4W10 après 10 cyclages thermiques avec rappel du profil en Cr pour l'alliage TaTiC4

Les constatations faites à partir des images se confirment sur la Figure V-29 avec des teneurs en chrome bien plus faibles de l'ordre de 10% et 5% pour respectivement l'alliage NiFe4Ta6 et ceux au tungstène, par rapport aux valeurs mesurées en oxydation isotherme.

Des teneurs en chrome aussi faibles en surface peuvent expliquer l'accélération de la perte de masse. On peut penser que lors des premiers cycles, une couche de chromine se forme et permet à l'alliage de se protéger contre l'oxydation à haute température. Lors des premiers refroidissements, cette couche s'écaille partiellement et lors du retour à haute température une nouvelle couche se forme pour remplacer celle perdue. Cette formation entraîne la diminution de la teneur en chrome qui finit par arriver en-dessous d'une teneur limite où la formation d'une couche de chromine protectrice à la surface de l'alliage n'est plus possible. A partir de cet instant, ce sont les éléments constitutifs de l'alliage qui s'oxydent, en plus du chrome restant qui va continuer de former de la chromine, pour former d'autres oxydes, comme cela est visible sur la Figure V-28.

Le meilleur comportement de l'alliage contenant du tantale peut s'expliquer par la formation du liseré d'oxydes de tantale ou de chrome-tantale.

La Figure V-30 présente les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des oxydes perdus par desquamation, due aux chocs thermiques lors du refroidissement.



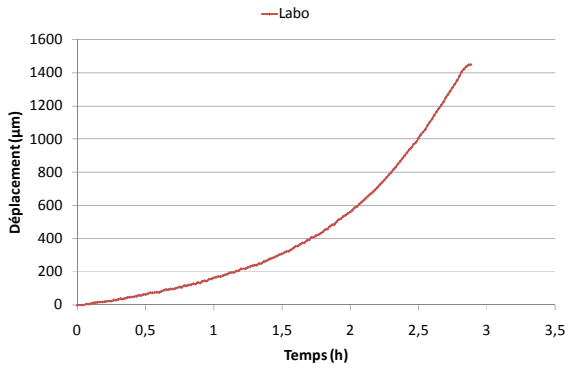
NiFe4Ta6 NiFe4W6 (noir) et NiFe4W10 (rouge)

Figure V-30 : Diffractogrammes des oxydes perdus lors de l'oxydation cyclique

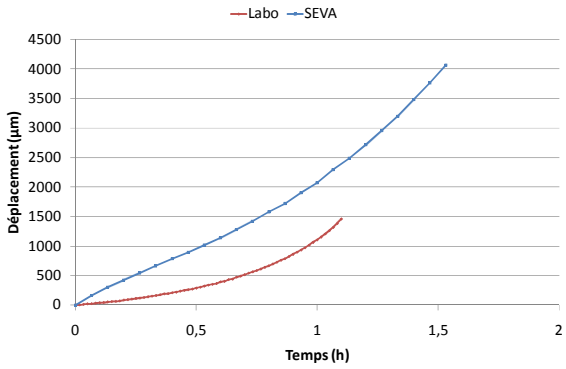
La Figure V-30 confirme la présence des oxydes trouvés à la microsonde en surface des alliages à l'exception de la celle de NiO dans les alliages contenant du tungstène. La présence de la chromine est observé pour l'alliage avec du tantale. Dans les deux cas, un oxyde contenant l'élément lourd est détecté ($CrTaO_4$ ou $NiWO_4$).

2.2.3 Comportement mécanique

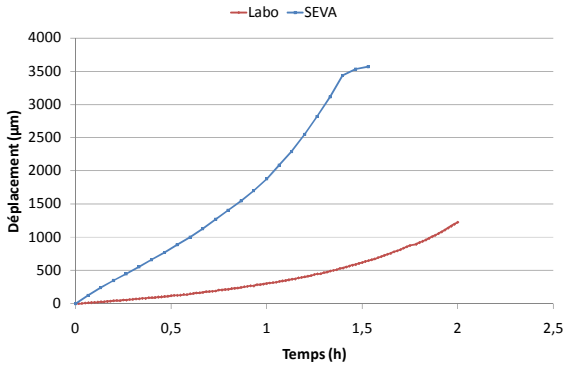
La Figure V-31 présente les résultats obtenus en fluage 3 points avec la machine du laboratoire et avec celle de chez Saint-Gobain SEVA.



NiFe4Ta6



NiFe4W6



NiFe4W10

Figure V-31 : Courbes de fluage 3 points des alliages NiFe4Ta6, NiFe4W6 et NiFe4W10 à 1200°C sous une contrainte de 31 MPa

Le Tableau V-11 présente les vitesses de déformation des alliages étudiés.

Tableau V-11 : Vitesses de déformation des alliages NiFe4Ta6, NiFe4W6 et NiFe4W10 en fluage à 1200°C sous 31 MPa

Alliage	Température	Vitesse de déformation ($\mu m.h^{-1}$)
BCo69	1200°C	1,54
NiFe4Ta6	1200°C	460 (Labo)
NiFe4W6	1200°C	2500 (SEVA)
		1280 (Labo)
NiFe4W10	1200°C	2275 (SEVA)
		550 (Labo)

Les alliages Ni-Fe ont un mauvais comportement mécanique avec des vitesses de déformation de 500 à 2000 fois plus importante que celle observée sur l'alliage BCo69 à 1200°C (1,54 $\mu m.h^{-1}$). L'observation au microscope optique des sections de ces éprouvettes a révélé la présence de nombreuses retassures au sein de celles-ci, retassures responsables du mauvais comportement mécanique de ces alliages. Elles se sont vraisemblablement formées lors de l'élaboration de barreau par coulée gravitaire et ont empêchées une caractérisation correcte des propriétés mécaniques.

2.2.4 Conclusions sur les alliages NiFe4Ta6, NiFe4W6 et NiFe4W10

Les trois alliages ont été retenus pour leur réfractarité intéressante, par rapport à l'alliage TaTiC4 et pour leur tenue correcte en oxydation.

L'approfondissement du comportement en oxydation a permis d'observer que ces alliages possèdent une bonne tenue en oxydation isotherme et cyclique. Cette résistance est meilleure que celle de l'alliage TaTiC4, bien que leur teneur en chrome à cœur soit plus faible (23% massiques contre 28,4% pour le TaTiC4).

Cependant, les propriétés mécaniques ont été décevantes, sans progrès par rapport aux alliages actuellement utilisés. Cependant, ces mauvais résultats sont dus à la présence de retassures au sein de l'éprouvette, ce qui n'a pas permis de caractériser le réel comportement en fluage de ces alliages.

2.3 Conclusions générales sur les alliages à base de nickel et de fer

Cette étude sur des alliages à base de nickel et de fer, réfractaires et renforcés par un élément lourd en solution solide a permis d'identifier quelques alliages potentiellement intéressants.

D'autres alliages se sont révélés non intéressants : températures de début de fusion relativement basses en comparaison de l'alliage TaTiC4 (renforcés au niobium ou riches en tantale), comportement catastrophique en oxydation à haute température : les alliages NiFe1X4 avec X=Nb et W, pas assez riches en chrome (20%) et les alliages au niobium (NiFe1Nb4 et NiFe4Nb6), à cause de la présence du niobium.

Parallèlement, d'autres alliages étudiés, en particulier certains contenant du tungstène, possèdent une réfractarité très élevée et intéressante, et supérieure de 40 à 50°C par rapport à l'alliage de référence TaTiC4 grâce à leur microstructure monophasée. Un alliage avec du tantale a aussi présenté une bonne réfractarité mais la microstructure s'est révélée biphasée. Ils possèdent un bon comportement en oxydation malgré la teneur relativement faible en chrome présente au sein de l'alliage (23% massiques). Des défauts comme des retassures, obtenus lors de l'élaboration de l'éprouvette de fluage 3 points n'ont pas permis de caractériser ces alliages sur le plan mécanique.

3. Conclusions

L'étude de ces systèmes montre qu'il est difficile de créer un nouvel alliage avec des propriétés plus intéressantes que les alliages actuellement utilisés.

En ce qui concerne les alliages à base de cobalt, les modifications de la composition d'alliages dérivant du BCo69 ou dérivant du TaTiC4 ont permis de conserver la microstructure de ces alliages et d'obtenir un gain sur la réfractarité.

D'une part, la diminution de la teneur en chrome au sein de ces alliages a été néfaste sur le comportement en oxydation à haute température. Ce mauvais comportement en oxydation a empêché la caractérisation mécanique de ces alliages appauvris en chrome.

D'autre part, l'augmentation de la teneur en tantale a été testée dans le but de renforcer mécaniquement la matrice grâce à cet élément. Cependant, les réfractarités les plus intéressantes l'ont été pour des alliages à faible teneur en chrome. De fait, un mauvais comportement en oxydation est supposé, comme ceci a été montré sur les alliages BCo69 et TaTiC4 à 15% massique de chrome.

De fait, il est nécessaire d'améliorer le comportement en oxydation pour pouvoir caractériser mécaniquement le bénéfice de cette réduction en chrome. Ce travail fera l'objet du prochain chapitre.

Pour les alliages à base de nickel et de fer, les propriétés des alliages ont fortement dépendu de l'élément additionné au système ternaire Ni-Fe-Cr. L'addition de niobium n'a pas permis d'améliorer la réfractarité et a fortement dégradé la résistance en oxydation de ces alliages. L'addition de tungstène et de tantale a permis de faire des progrès sur la température

de début de fusion des alliages avec des microstructures monophasées pour l'ajout de tungstène et biphasées pour celui de tantale. Le comportement en oxydation a été correct. Cependant, la résistance mécanique à 1200°C de ces alliages n'a pas pu être correctement décrite du fait de la présence de défauts, obtenus lors de la réalisation du barreau servant à obtenir l'éprouvette de fluage 3 points.

[1] L. HERICHER, "Etude de l'influence des paramètres métallurgiques sur la durée de vie des assiettes de fibrage", *rapport de post-doc*, **juillet 2007**

[2] P. LEMOINE, "Synthèse et caractérisation d'alliages réfractaires base cobalt et base nickel-fer pour applications à haute température", *rapport de stage master 2*, **Septembre 2008**

Chapitre VI : Les essais d'amélioration de la résistance chimique

Les résultats obtenus au chapitre précédent nous ont logiquement montré que la diminution de la teneur en chrome entraîne une accélération de l'oxydation pour les alliages à base de cobalt basés sur le BCo69 ou sur le TaTiC4. Cette oxydation rapide ne nous a pas permis de caractériser correctement le comportement mécanique de ceux-ci bien que leurs réfractarités soient améliorées et que leurs microstructures aient été conservées après ce changement de composition chimique. L'objectif de ce chapitre est d'améliorer la résistance à l'oxydation de ces alliages pour revenir à des comportements corrects en dépit des teneurs en chrome maintenues à un bas niveau.

Dans un premier temps, la faisabilité d'un revêtement à base de chrome sur de tels alliages sera étudiée. La seconde partie du chapitre va consister à caractériser la nouvelle résistance à l'oxydation. Enfin, la troisième partie portera sur l'effet de l'ajout d'yttrium dans l'alliage TaTiC4 et l'évolution des bénéfices obtenus sur le comportement en oxydation à haute température et en oxydation cyclique.

Par commodité, et comme pour le chapitre précédent, le nom des alliages à base de cobalt sera composé du nom de l'alliage existant, suivi de la modification effectuée et pour les revêtements, ils seront composés du traitement effectué suivi du temps de traitement. Si plusieurs traitements se succèdent, les noms des traitements s'enchaîneront.

1. Réalisation de revêtement protecteur contre l'oxydation

Afin d'améliorer le comportement en oxydation des alliages à teneur réduite en chrome, le développement et la faisabilité de revêtement par la technique de pack-cémentation et à base de chrome ont été étudiés. Ils se sont déroulés en deux étapes : dans un premier temps, le développement a été réalisé sur des systèmes simples binaires, ternaires et quaternaires nous permettant de mettre au point les conditions de réalisation des revêtements. Dans une seconde partie, ce procédé a été transposé aux alliages plus complexes : les alliages industriels comme le BCo69 et TaTiC4 à teneur réduite en chrome.

1.1 Etude préliminaire sur des alliages simples

1.1.1 Introduction

Le Tableau VI-1 présente les compositions des différents alliages étudiés.

Tableau VI-1 : Compositions des alliages simplifiés

Alliage	Co	Cr	C	Ta
Co-10Cr	Base	10	/	/
Co-10Cr-1C	Base	10	1	/
Co-10Cr-TaC	Base	10	0,25	4,4

Dans le cas des alliages simples, la teneur en chrome choisie est de 10% massiques pour appauvrir au maximum l'alliage tout en conservant un minimum de chrome pour obtenir des carbures de chrome dans l'alliage ternaire.

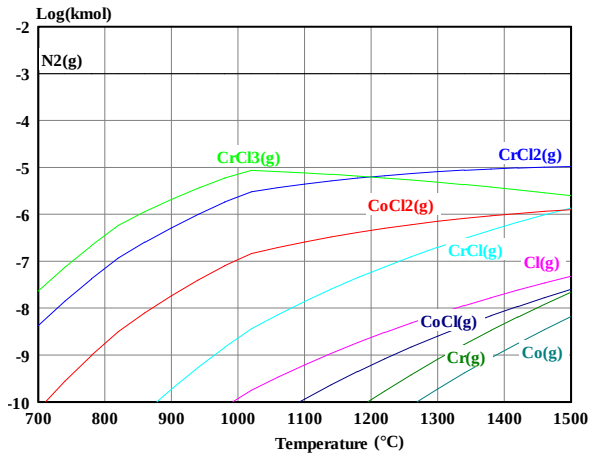
Le pack nécessaire à la réalisation du revêtement est constitué :

- d'un donneur métallique : chrome pur (25% du pack)
- d'un diluant inerte : l'alumine (reste du pack)

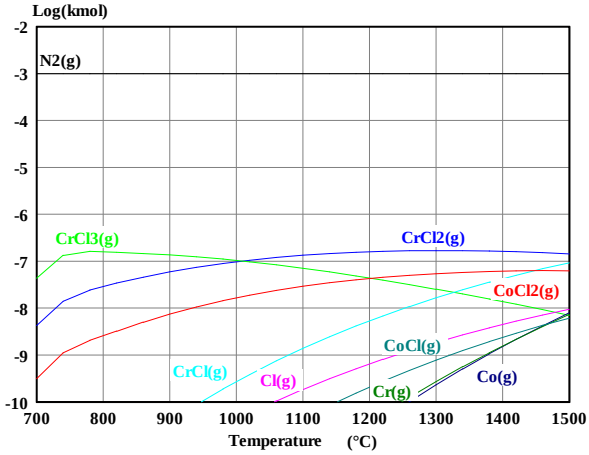
L'activateur halogéné a été introduit à hauteur de 17 mg au sein du mélange décrit ci-dessus.

Grâce au logiciel HSC, il a été capable de connaître la composition gazeuse du pack à différentes températures. Pour réaliser le dépôt, il est nécessaire d'avoir une pression partielle en chlorure de chrome plus élevée que les pressions partielles en chlorure des autres éléments afin de ne déposer que du chrome et de ne pas consommer l'alliage de base.

Alliage binaire Co-10Cr



Alliage ternaire Co-10Cr-1C



Alliage quaternaire Co-10Cr-TaC

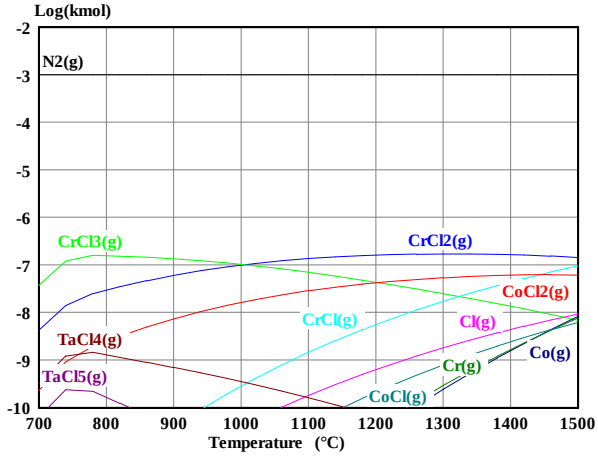


Figure VI-1 : Pressions partielles à l'équilibre des halogénures métalliques dans le cas d'une chromisation des alliages binaire, ternaire et quaternaire à base de cobalt activée par $CrCl_3$

D'après la Figure VI-1, les calculs réalisés montrent que ce sont les pressions partielles en $CrCl_3$ ou $CrCl_2$, agents de transport potentiels du chrome, qui sont majoritaires quelle que soit la température. Cependant, il est préférable de ne pas utiliser une température trop importante car la pression partielle en $CoCl_2$ deviendrait trop importante avec le risque d'une possible dégradation de l'alliage.

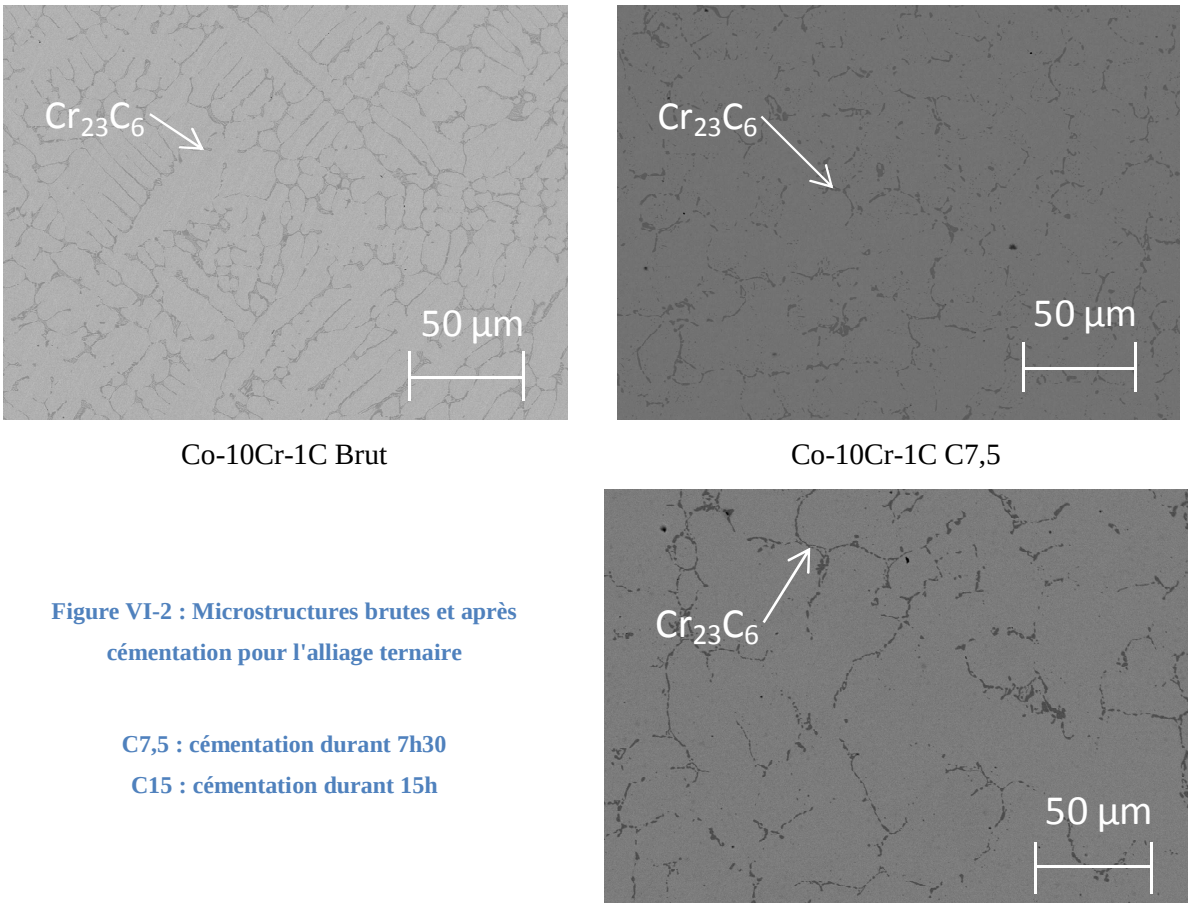
La température optimale retenue pour réaliser la pack-cémentation est de 1050°C car c'est au voisinage de cette température que la pression partielle globale en chlorure de chrome est la plus élevée grâce à la somme des pressions partielles de $CrCl_3$ et $CrCl_2$.

Deux durées de cémentation ont été choisies : 7h30 et 15h.

Les résultats obtenus vont être présentés en deux parties : ceux pour l'alliage ternaire et ceux des alliages binaire et quaternaire.

1.1.2 L'alliage ternaire Co-Cr-C

La Figure VI-2 présente les microstructures brutes et après cémentation pour l'alliage ternaire.



Co-10Cr-1C Brut

Co-10Cr-1C C7,5

Co-10Cr-1C C15

Figure VI-2 : Microstructures brutes et après cémentation pour l'alliage ternaire

C7,5 : cémentation durant 7h30
C15 : cémentation durant 15h

Après l'élaboration, le réseau interdendritique de carbures $Cr_{23}C_6$ est continu au sein de la matrice. Celui-ci semble diminuer au cours du temps pendant le traitement de cémentation (Figure VI-3).

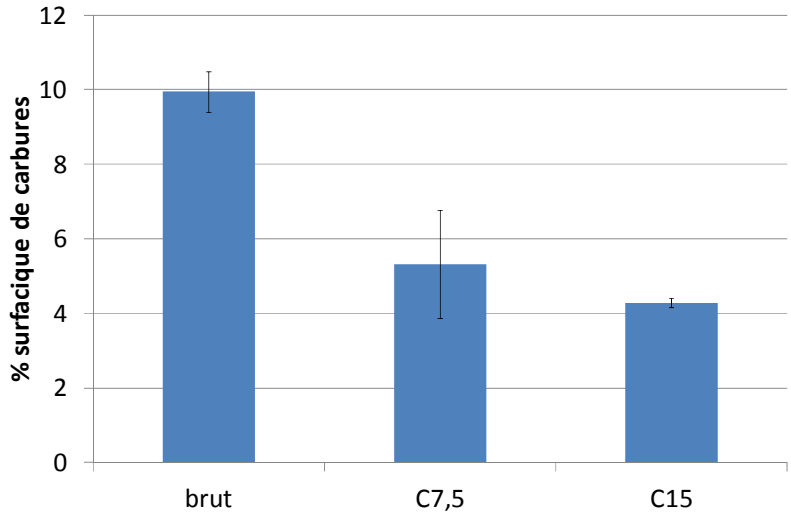
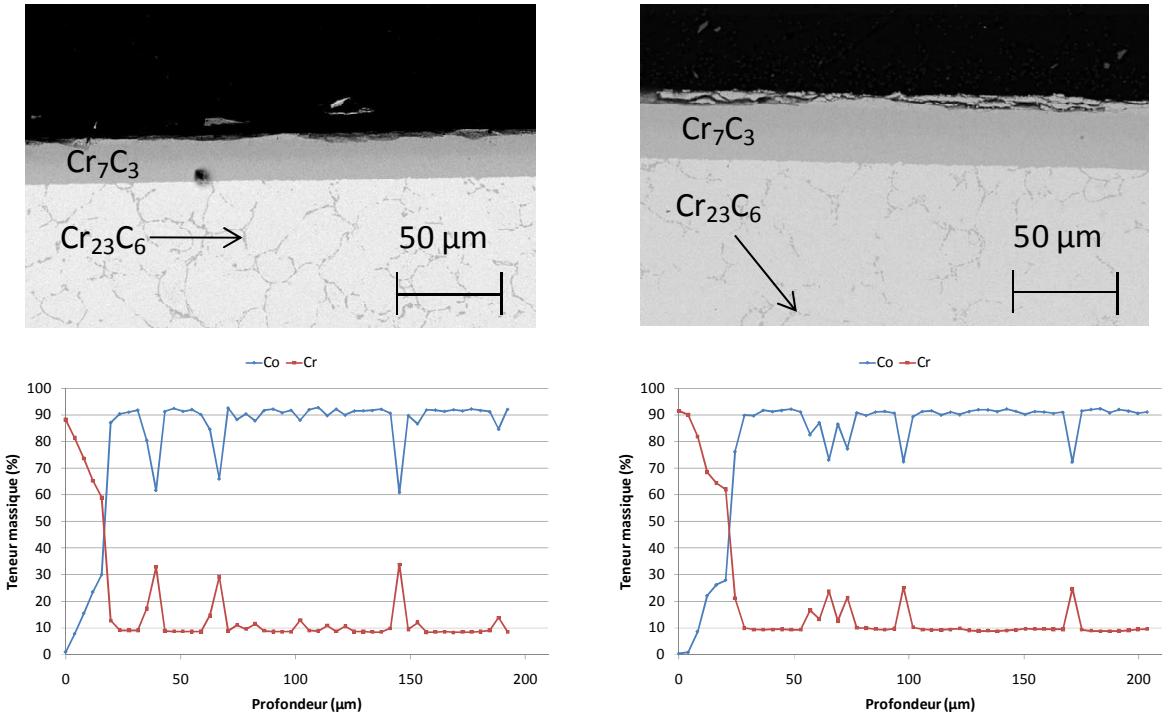


Figure VI-3 : pourcentage surfacique de carbures pour l'alliage ternaire

Ce phénomène peut s'expliquer grâce à l'analyse des états de surface après le traitement de cémentation pour les deux durées. D'une part, une augmentation de masse d'environ 12 mg/cm² est observée pour l'alliage ayant été cémenté durant 7h30 et d'environ 16 mg/cm² pour celui cémenté pendant de 15h. Une couche de carbures continue est apparue en surface de l'alliage (Figure VI-4).

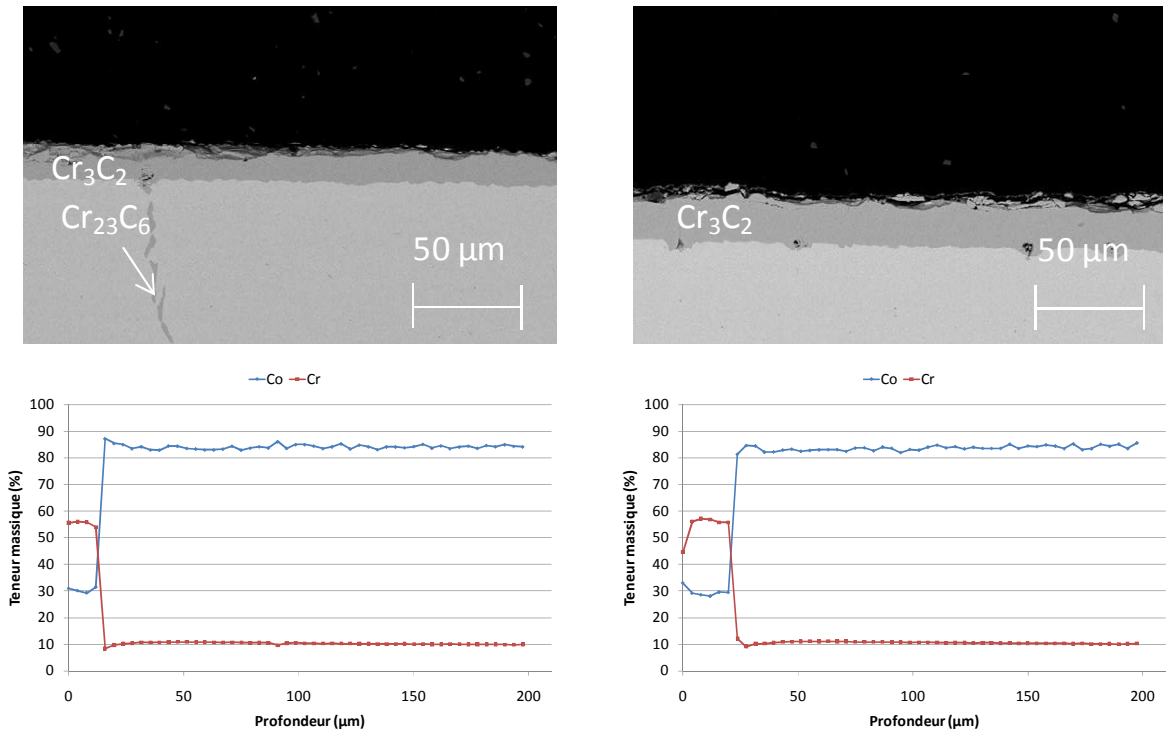


Co-10Cr-1C C7,5 Co-10Cr-1C C15

Figure VI-4 : Etats de surface et profils de concentration dans la sub-surface pour l'alliage ternaire après les deux durées de cémentation

L'épaisseur de cette couche évolue avec la durée de la cémentation : 20,7 ± 2,4 µm pour 7h30 et 27,2 ± 1,9 µm pour 15h. Les profils de concentration en chrome (Figure VI-4) nous permettent de constater que la couche en surface est constituée majoritaire de chrome. Un enrichissement en chrome de faible ampleur est également observé en sub-surface. L'analyse de la surface par diffraction des rayons X a permis d'identifier la phase présente en surface : le carbure de chrome Cr_7C_3.

Pour tenter d'augmenter la profondeur de pénétration du chrome au sein de l'alliage, un recuit de diffusion a été réalisé pendant 75h à 1200°C dans une ampoule scellée sous vide secondaire afin d'éviter toute oxydation. Les résultats sont présentés en Figure VI-5.



Co-10Cr-1C C7,5R75 Co-10Cr-1C C15R75

Figure VI-5 : Etats de surface et profils de concentration pour l'alliage ternaire après le traitement thermique

La Figure VI-5 montre que la couche de carbure est toujours présente en surface. Cependant, la composition du carbure a évolué durant le recuit, passant de Cr_7C_3 à Cr_3C_2. De plus, l'épaisseur de celle-ci est plus faible qu'avant recuit :

- 12,6 ± 2,5 µm après le recuit contre 20,7 ± 2,4 µm pour l'alliage cémenté 7h30
- 17,7 ± 0,9 µm après le recuit contre 27,2 ± 1,9 µm pour l'alliage cémenté 15h.

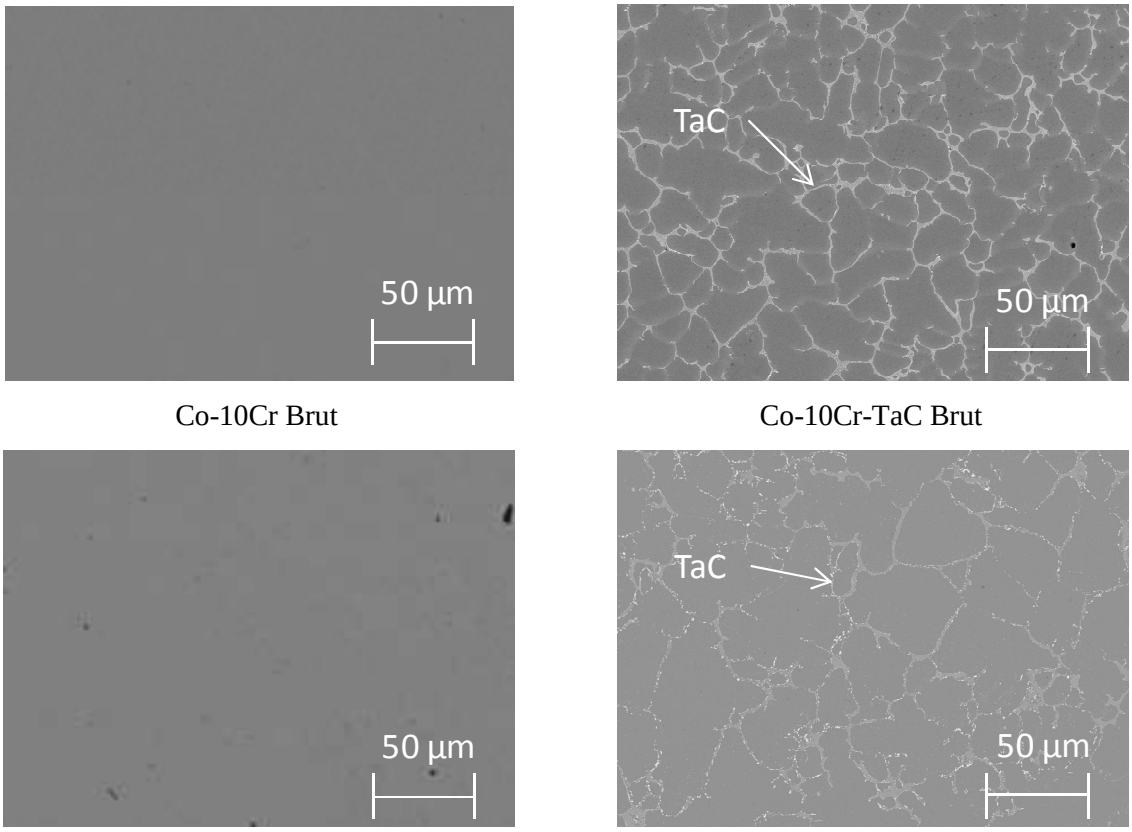
Comme après la pack-cémentation, la diffusion du chrome vers l'intérieur de l'alliage est restée très limitée. De plus, le cobalt de l'alliage a diffusé au sein de la couche de carbures.

Une hypothèse peut être avancée pour expliquer l'apparition de cette couche de carbure. Dans ce cas, il semble que le procédé de pack-cémentation ne soit pas uniquement contrôlé par la diffusion du chrome dans l'alliage, mais par la diffusion simultanée du chrome et du carbone. La pack-cémentation conduit à une forte activité en chrome à la surface de l'alliage. Celle-ci déstabilise les carbures de chrome présents au sein de l'alliage qui se décomposent, libérant du carbone et du chrome en solution solide dans la matrice de l'alliage. Le carbone libre en solution solide diffuse alors vers la surface et s'associe aux atomes de chrome apportés par la cémentation, qui sont eux moins mobiles. Il en résulte la formation d'une couche continue et compacte de carbures en surface de l'alliage. Ce phénomène a déjà été observé [1,2] dans d'autres cas de chromisation par pack-cémentation pour d'autres alliages métalliques comme dans certains aciers. Le chrome est alors fixé sous forme de carbures superficiels et n'est donc pas libre de diffuser vers l'intérieur de l'alliage.

A la température du recuit (1200°C), les carbures $Cr_{23}C_6$ ne sont plus stables et leurs éléments constitutifs vont alors passer en solution solide. Le carbone diffuse alors plus vite vers la surface où l'activité en chrome est élevée due à la présence de la couche de carbure. Cette dernière s'enrichit alors en carbone et change la stœchiométrie du carbure formant la couche en surface passant de Cr_7C_3 à Cr_3C_2.

1.1.3 L'alliage binaire Co-Cr et l'alliage quaternaire Co-Cr-TaC

Les microstructures brutes et après 15h de cémentation à 1050°C sont présentées dans la Figure VI-6.



Co-10Cr Brut | Co-10Cr-TaC Brut

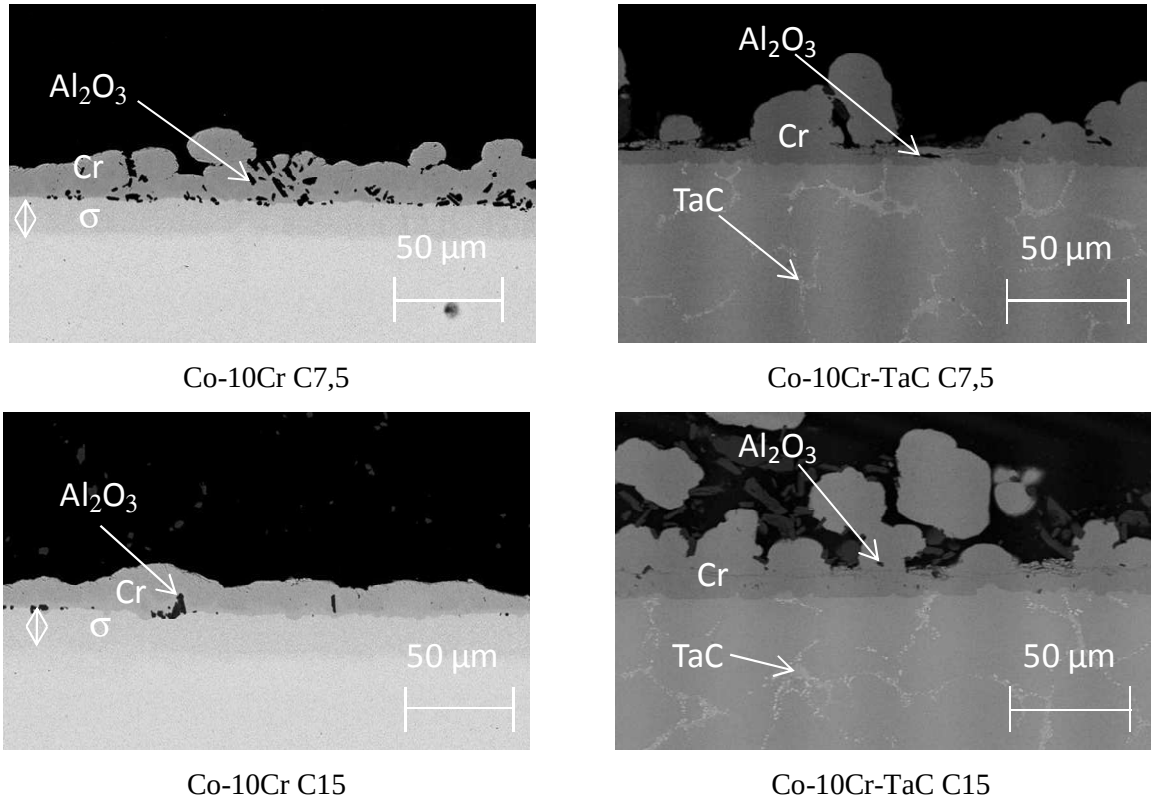
Co-10Cr C15 | Co-10Cr-TaC C15

Figure VI-6 : Microstructures à l'état brut et après 15h de cémentation pour les alliages binaire et quaternaire

La Figure VI-6 montre à l'état brut un alliage binaire monophasé, en accord avec le diagramme de phase Co-Cr. L'alliage quaternaire, quant à lui, possède des carbures de tantale interdendritiques de formulation : TaC.

Le traitement de cémentation n'a aucune influence sur la microstructure à cœur de l'alliage binaire. Concernant l'alliage quaternaire, une légère fragmentation et coalescence des carbures sont observées.

Les états de surface de ces deux alliages, après 7h30 et 15h de cémentation, sont illustrés dans la Figure VI-7.



Co-10Cr C7,5 Co-10Cr-TaC C7,5

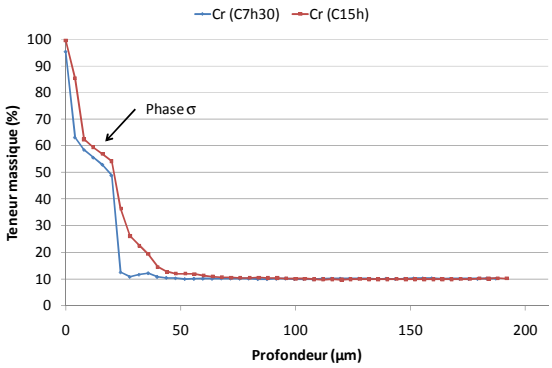
Co-10Cr C15 Co-10Cr-TaC C15

Figure VI-7 : Etats de surface des alliages binaire et quaternaire après 7h30 et 15h de cémentation

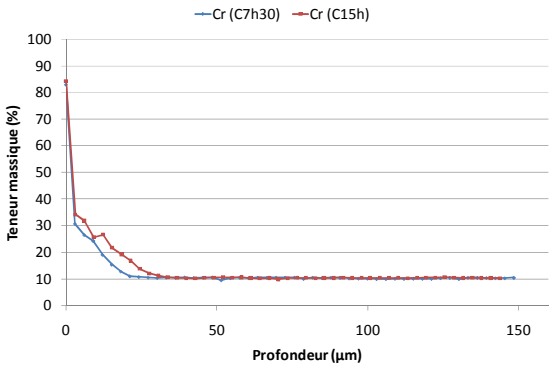
Les états de surface pour ces alliages sont nettement différents de ceux observés pour l'alliage ternaire (absence d'une couche de carbures en surface). Entre ces deux alliages, l'aspect de la surface est sensiblement similaire, avec en extrême surface une couche de chrome pur contenant par endroits des particules d'alumine (diluant du pack) piégées par le dépôt du chrome lors de la dissociation de l'halogénure.

Dans le cas de l'alliage binaire, une couche de phase σ est observée entre celle du chrome pur et l'alliage.

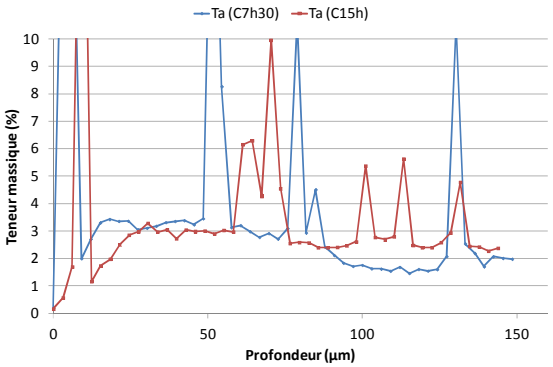
Les profils de concentration en chrome et en tantale sont donnés dans la Figure VI-8.



Profils en chrome pour l'alliage binaire



Profils en chrome pour l'alliage quaternaire



Profils en tantale pour l'alliage quaternaire

Figure VI-8 : Profils de concentration en Cr pour l'alliage binaire et en Cr et en Ta pour l'alliage quaternaire après 7h30 et 15h de cémentation

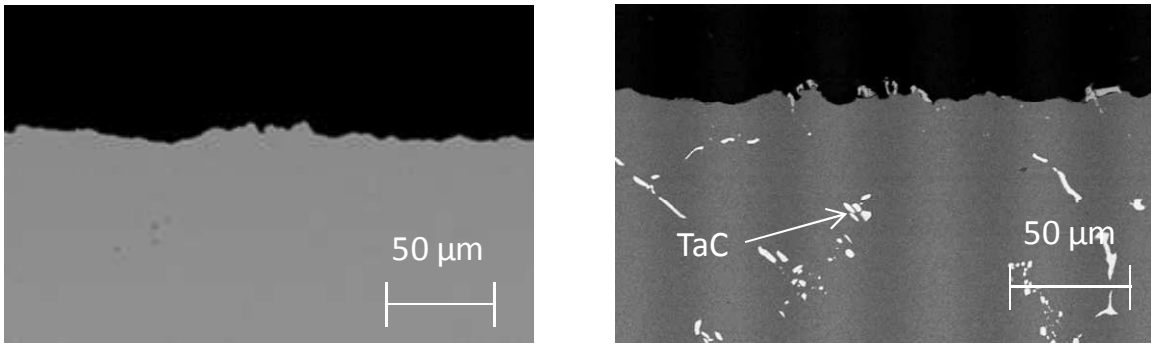
La Figure VI-8 montre qu'un enrichissement en chrome de la surface sur quelques micromètres est possible sur ces alliages.

Pour l'alliage binaire, cet enrichissement en chrome permet d'atteindre une teneur en surface d'environ 65% massiques avec la formation de la phase σ. Cette phase est présente sur une vingtaine de micromètre, comme observée sur les images. En-dessous de cette phase, la teneur en chrome diminue brutalement pour revenir aux 10% massiques de l'alliage après 7h30 de cémentation. Pour l'alliage cémenté 15h, un faible enrichissement en chrome est observé sur une quinzaine de micromètres.

Pour l'alliage quaternaire, une teneur de 35% massiques est observée en-dessous de la couche de chrome pur. Cette teneur décroît ensuite jusqu'à la teneur de l'alliage, révélant un enrichissement en chrome. La durée de cémentation semble avoir une influence sur la profondeur de diffusion puisque celle-ci est légèrement supérieure pour l'alliage cémenté 15h. Une zone sans tantale existe en surface sur quelques micromètres. Elle correspond à la couche de chrome pur en surface de l'alliage. Elle est suivie d'une zone plus riche en tantale sur une

profondeur d'environ 30 µm. Cette zone enrichie en tantale s'explique par la disparition d'une partie des carbures proche de l'interface chrome-métal. Le tantale, élément constitutif des carbures, se retrouve alors en solution solide dans la matrice. Au-delà, la teneur en tantale à cœur de l'alliage est retrouvée et la présence de carbures est observée. Cette zone est beaucoup moins marquée pour l'alliage cémenté durant 15h.

Comme pour l'alliage ternaire, un recuit de diffusion de 75h à 1200°C a été réalisé. Les résultats des alliages cémentés durant 15h et recuit pendant 75h sont présentés dans la Figure VI-9. Les résultats des alliages cémentés durant 7h30 sont donnés dans l'Annexe 3.1.



Co-10Cr C15R75 Co-10Cr-TaC C15R75

Figure VI-9 : Etats de surface des alliages binaire et quaternaire après 15h de cémentation et 75h de recuit

La Figure VI-9 montre dans les deux cas la disparition de la couche constituée de chrome pur en surface. Dans le cas de l'alliage quaternaire, l'interface initiale de l'alliage est visible grâce à la zone sans carbures en surface. Cette zone externe est le résultat de la cémentation et du recuit.

Les profils de concentration en chrome (Figure VI-10) montrent qu'après ce recuit la teneur en chrome en surface est d'environ 35% massiques pour l'alliage binaire et d'environ 30% massiques pour l'alliage quaternaire. Cette teneur, observée en surface, décroît ensuite pour atteindre la teneur nominale de l'alliage sur environ 150 µm pour l'alliage Co-10Cr et sur environ 200 µm pour l'alliage Co-10Cr-TaC. Comme après le traitement de pack-cémentation, un gradient en tantale, visible sur le profil en tantale de la Figure VI-10, est observé sur une profondeur équivalente à celle de l'enrichissement en chrome.

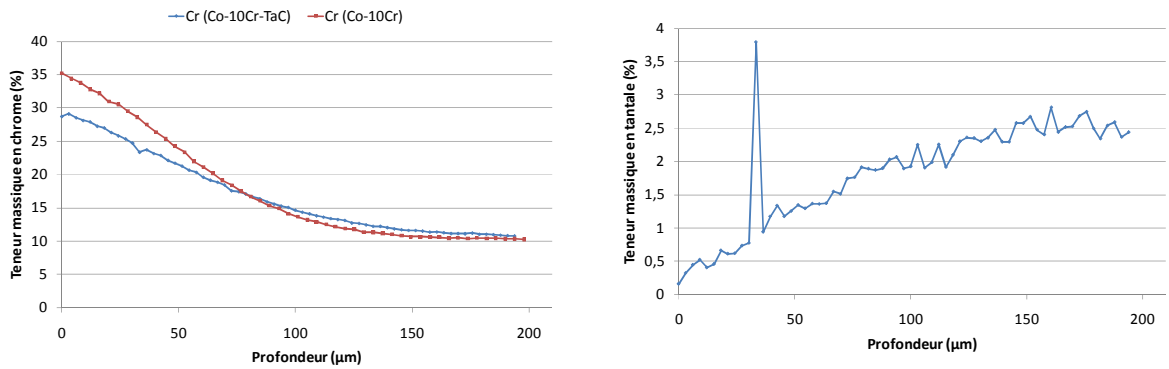


Figure VI-10 : Profils de concentration en chrome pour les alliages binaire et quaternaire et en tantale pour l'alliage quaternaire après 15h de cémentation et 75h de recuit

Contrairement au cas de l'alliage ternaire, l'enrichissement en chrome de la surface de l'alliage se fait uniquement par la diffusion du chrome vers l'intérieur de l'alliage.

Pour l'alliage binaire, la phase σ se forme entre l'alliage, pauvre en chrome (10%), et le chrome pur présent en surface après la cémentation. La formation de cette phase et les teneurs en chrome observées (comprises entre 52 et 63%) sont en accord avec le diagramme binaire Co-Cr à 1050°C. Cette phase disparaît lors du recuit de diffusion. En effet, le chrome pénètre alors au sein de l'alliage pour atteindre des teneurs en surface de l'ordre de 35%, teneurs nettement inférieures à celle requises pour observer localement la phase σ tandis que le cobalt diffuse vers la surface. Les diffusions simultanées du chrome et du cobalt entraînent la formation d'un enrichissement de la surface vers le cœur de l'alliage sur une profondeur de plusieurs dizaines de micromètre.

En ce qui concerne l'alliage quaternaire, la phase σ n'apparaît pas en surface de l'alliage, du fait de la présence des carbures au sein de l'alliage. En effet, ceux-ci sont connus pour faciliter la diffusion des espèces et notamment du chrome. Après le recuit, les résultats sont sensiblement similaires à ceux de l'alliage binaire avec la pénétration du chrome au sein de l'alliage et la diffusion du cobalt et du tantale vers la surface créant alors un enrichissement de la sub-surface de l'alliage. L'addition de tantale et donc la formation du réseau de carbures permettent d'avoir une profondeur de pénétration du chrome plus importante.

Concernant le tantale, le recuit entraine une modification du profil en tantale avec la suppression de la zone riche en sub-surface. Durant le recuit, une diffusion du tantale vers la surface est observée sur le profil de concentration correspondant.

1.1.4 Conclusions sur la pack-cémentation sur les alliages simples

L'enrichissement de la sub-surface par pack-cémentation des alliages à base de cobalt à 10% massiques de chrome est très dépendant de la nature de l'alliage et du type de renfort (carbures de chrome ou carbures de tantale). Les principales observations sont résumées dans le Tableau VI-2.

Tableau VI-2 : Résumé des teneurs massiques et profondeurs de diffusion du chrome pour les trois alliages étudiés

Alliages et traitements		Après cémentation		Après recuit	
		Epaisseur de chrome en surface hors grains (µm)	Profondeur de diffusion du chrome (µm)	Teneur en chrome à la surface (% massique)	Profondeur de diffusion du chrome (µm)
Alliage Co-10Cr	C7.5R75	14,0	38	33,2	154
	C15R75	15,0	58	34,2	156
Alliage Co-10Cr-1C	C7.5R75	Carbures en surface d'une épaisseur de 20,7 µm		Carbures en surface d'une épaisseur de 12,6 µm	
	C15R75	Carbures en surface d'une épaisseur de 27,2 µm		Carbures en surface d'une épaisseur de 17,7 µm	
Alliage Co-10Cr-TaC	C7.5R75	8,5	26	29,3	190
	C15R75	10,3	42	29,3	196

La présence de carbures de chrome à cœur (cas de l'alliage ternaire) provoque, lors de la pack-cémentation, la formation d'une couche de carbures de chrome en surface de l'échantillon rendant alors impossible l'enrichissement de la sub-surface. Ce phénomène entraîne simultanément la disparition des carbures à cœur et donc la disparition du renfort mécanique de l'alliage.

L'absence de carbures (alliage binaire) ou la présence de carbures plus stables comme ceux de tantale (alliage quaternaire) ont permis de réaliser un enrichissement en chrome de la sub-surface. Dans le cas d'alliage contenant des TaC, le renfort mécanique n'est pas affecté par la cémentation.

Le Tableau VI-2 montre que les valeurs d'épaisseurs de la couche de chrome observées après la pack-cémentation sont relativement similaires. Une explication possible serait que lors de la cémentation de 7h30, la couche de chrome observée aurait quasiment atteint son épaisseur maximale. De fait, après 15h de cémentation, le résultat est quasiment

identique à celui observé après 7h30 de cémentation. Ces conclusions sont confirmées par les résultats obtenus après recuit, les valeurs de chrome et les profondeurs de diffusion du chrome sont très similaires entre les deux durées de cémentation. Les deux temps de cémentation semblent donc entraîner le même résultat.

1.2 Adaptation de ce revêtement sur les alliages industriels modifiés

Les conclusions du chapitre 5.1 nous avait conduit à chercher une technique pour améliorer la résistance à l'oxydation des alliages basés sur le BCo69 et le TaTiC4 appauvri en chrome, de manière à évaluer les propriétés mécaniques réelles de ces alliages. La première partie de ce paragraphe nous a permis de trouver les conditions pour créer un enrichissement en chrome en sub-surface d'alliages simples. Cette technique va maintenant être transposée à des alliages plus complexes : d'une part, les alliages industriels TaTiC4 et BCo69 à teneur réduite en chrome, et d'autre part à ceux enrichis en tantale, eux aussi à teneur réduite en chrome.

Deux séries d'expérimentation ont été effectuées : une première série d'alliages élaborées au laboratoire et l'autre, élaborée à la SEVA.

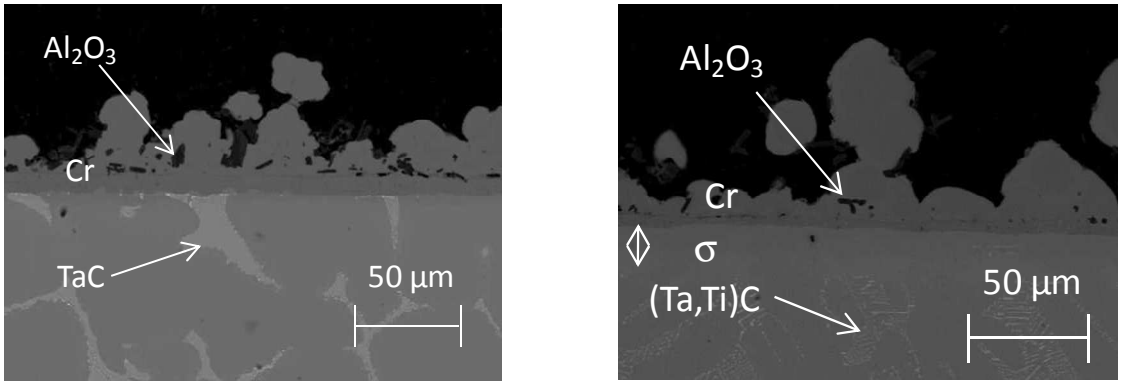
1.2.1 Les alliages BCo69 et TaTiC4 à 15% massiques en chrome

1.2.1.1 Les alliages élaborés au laboratoire

Pour cette série d'alliages élaborés au laboratoire, une teneur de 15% massiques à été choisi en chrome et non 10% comme précédemment. Cette nouvelle teneur en chrome a été choisie pour deux raisons : d'une part, pour permettre à l'alliage de pouvoir assurer une résistance à l'oxydation minimale dans le cas où une fissuration ou une rupture du revêtement se produiraient et d'autre part, en cas de tenue du revêtement en oxydation, d'être relativement éloignée de la teneur en chrome actuellement utilisée pour pouvoir observer l'influence de la teneur en chrome sur le comportement mécanique de l'alliage.

Les températures de cémentation (1050°C) et de recuit (1200°C) ont été conservées, mais les durées de cémentation ont été modifiées. Les durées choisis ici sont de 4h et de 9h. Dans le but d'observer l'influence du recuit, deux durées ont été retenues : 25h et 100h.

La Figure VI-11 illustre uniquement les états de surface des alliages BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr cémentés durant 9h. (L'ensemble des états de surface sont présentés dans l'Annexe 3.2)

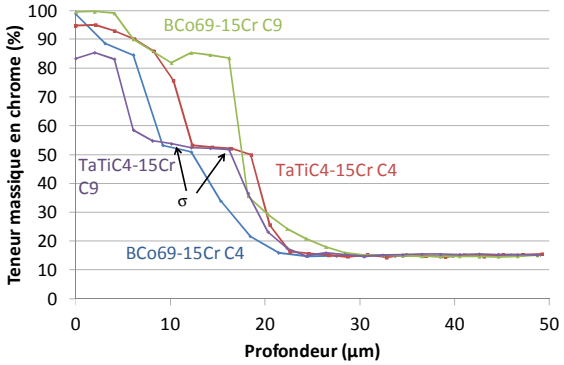


BCo69-15Cr C9 TaTiC4-15Cr C9

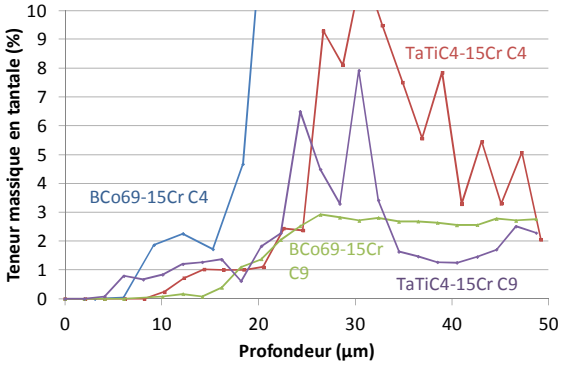
Figure VI-11 : Etats de surface après 9h de cémentation pour les alliages BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr

Après cémentation, les résultats obtenus sur les alliages à 15% massiques de chrome sont similaires à ceux observés pour l'alliage quaternaire (Co-10Cr-TaC) dans la partie précédente. Une couche de chrome pur avec de l'alumine piégée au sein de celle-ci est présente en surface des alliages. La phase σ est observée sur l'alliage TaTiC4-15Cr.

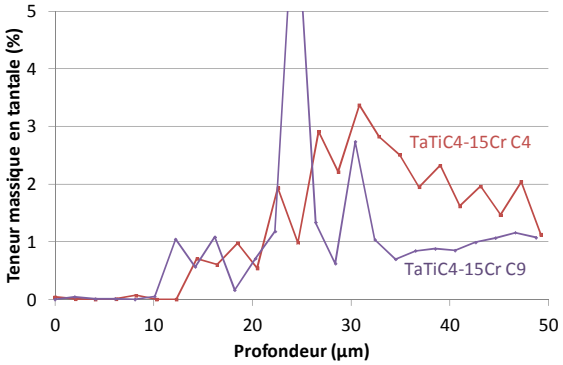
Les profils de concentration en chrome et en tantale, et pour l'alliage TaTiC4-15Cr en titane, sont regroupés dans la Figure VI-12 pour les deux durées de cémentations.



Profils en chrome



Profils en tantale



Profils en titane

Figure VI-12 : Profils de concentration en Cr, Ta et Ti pour les alliages BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr après 4h et après 9h de cémentation

(Remarque sur le profil en Ta de BCo69-15Cr : la concentration en tantale est élevée (17-20%) car le profil a été réalisé à proximité de carbures TaC)

La Figure VI-12 révèle qu'en-dessous de la couche de chrome pur se trouve une couche de phase σ pour l'alliage TaTiC4-15Cr, quelle que soit la durée de cémentation. Elle apparaît aussi sur l'alliage BCo69-15Cr cémenté durant 4h tandis que pour l'alliage cémenté durant 9h, elle n'existe pas. Au-delà, la teneur en chrome diminue rapidement sur quelques micromètres pour atteindre la teneur nominale de l'alliage. Les profondeurs d'enrichissement semblent plus importantes pour les alliages cémentés durant 9h que pour ceux cémentés pendant 4h.

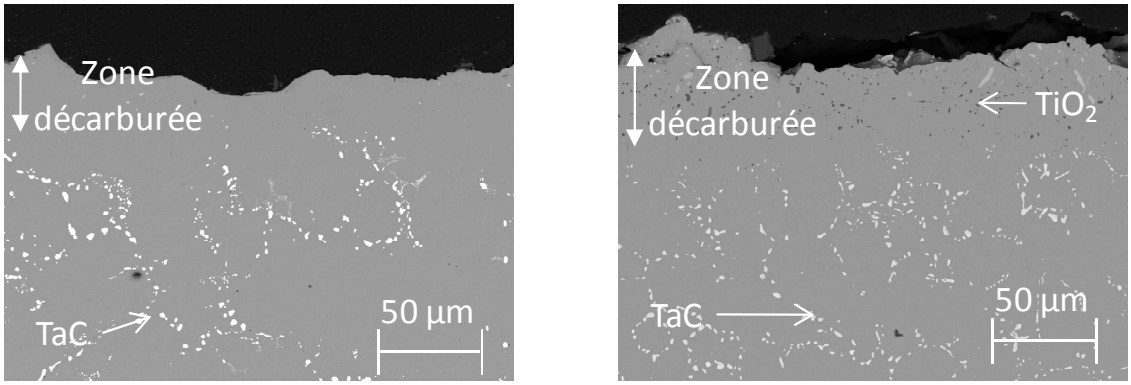
Au niveau des concentrations en tantale et en titane, sur les premiers micromètres qui correspondent à la couche de chrome pur en surface, ces éléments sont totalement absents. Ensuite, deux distinctions semblent possibles :

- Pour les courtes durées de cémentation (4h), une zone riche en tantale semble présente à l'interface « chrome pur-alliage ». Cette zone est vraisemblablement due à la

dissolution d'une partie des carbures de la surface. Au-delà, les teneurs ont tendance à se stabiliser aux teneurs généralement observées au sein de la matrice.

- Pour les durées plus longues (9h), cette zone riche en tantale n'existe pas. La teneur passe de zéro aux teneurs présentes dans l'alliage. Cette plus longue durée de cémentation semble permettre au tantale de diffuser et donc d'être plus proche d'un état d'équilibre pour cet élément, ce qui n'est pas le cas au bout de 4h.

Le recuit à 1200°C permet au chrome de diffuser vers l'intérieur de l'alliage. Deux recuits de durées différentes ont été réalisés : 25h et 100h de recuit pour chaque durée de cémentation. La Figure VI-13 présente les résultats obtenus pour les alliages cémentés pendant 9h et recuit durant 100h notés C9R100. Les résultats obtenus pour les autres durées (C4R25, C4R100 et C9R25) sont regroupés dans l'Annexe 3.2.

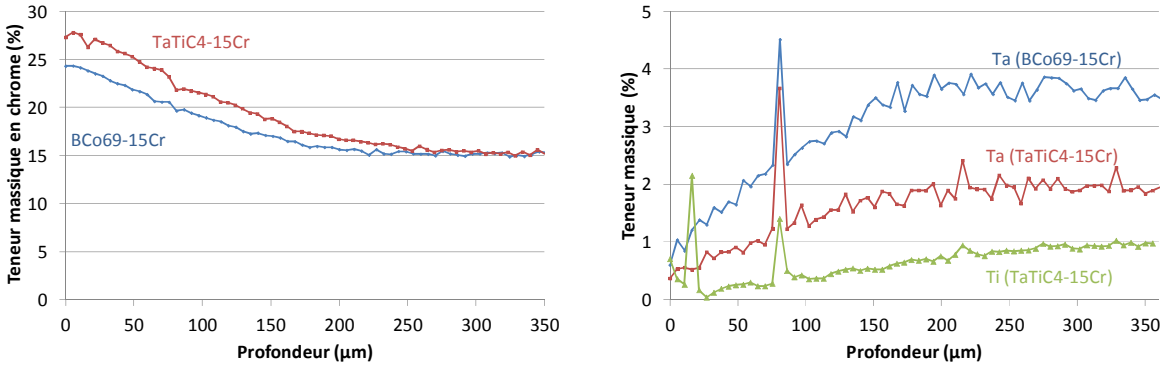


BCo69-15Cr C9R100 TaTiC4-15Cr C9R100

Figure VI-13 : Etats de surface des alliages BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr après 9h de cémentation et 100h de recuit

Après le recuit de 100h à 1200°C et comme pour l'alliage quaternaire du paragraphe précédent, les états de surface de la Figure VI-13 montre que la couche de chrome, visible en surface après la cémentation, a disparu. Une zone sans carbures, plus ou moins épaisse, est présente à la surface. Dans le cas de l'alliage TaTiC4-15Cr, le peu d'oxygène présent dans l'ampoule lors du recuit a été piégé à la surface sous forme de particules de TiO_2.

Les profils de concentration en Cr, Ta et Ti de la Figure VI-14 permettent de mieux comprendre ce qui s'est produit lors du recuit. (Les profils obtenus pour les trois autres durées C4R25, C4R100 et C9R25 sont dans l'Annexe 3.2).



Profils en chrome Profils en tantale et en titane

Figure VI-14 : Profils de concentration en Cr, Ta et Ti pour les alliages BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr après une cémentation de 9h et un recuit de 100h

Les résultats obtenus sont de nouveau similaires à ceux observés sur les alliages quaternaires. La couche de chrome pur en surface a disparu (Figure VI-13). Le chrome a diffusé au sein de l'alliage, enrichissant la sub-surface sur plusieurs centaines de micromètres. Les profils de concentration en tantale et en titane pour l'alliage TaTiC4-15Cr révèlent la présence d'une zone dépourvue de tantale (et de titane pour l'alliage TaTiC4) en surface, suivie d'un gradient de concentration sur une profondeur équivalente à celle enrichie en chrome. La teneur en ces éléments augmente ensuite pour atteindre les teneurs couramment observées à cœur. Comme expliqué précédemment, le temps de recuit permet au tantale et au titane de diffuser en surface créant alors un gradient de concentration de ces éléments, gradient contraire à celui du chrome, sur la même profondeur que celle de l'enrichissement en chrome.

Le Tableau VI-3 résume les principales données obtenues sur ces alliages suivant les différents traitements appliqués.

Tableau VI-3 : Teneurs massiques en chrome à la surface et profondeur de diffusion du chrome pour les différentes durées de cémentation et de recuit

Alliages et traitements		Après cémentation		Après recuit	
		Epaisseur de chrome en surface hors grains (µm)	Profondeur de diffusion du chrome (µm)	Teneur en chrome à la surface (% massique)	Profondeur de diffusion du chrome (µm)
Alliage Co-10Cr-TaC	C7.5R75	14,0	38	29,3	190
	C15R75	15,0	58	29,3	196
BCo69-15Cr	C4R25	9,1	20,1	24,6	115
	C4R100			23,7	200
	C9R25	25,2	28	32,9	135
	C9R100			24,9	240
TaTiC4-15Cr	C4R25	13,9	21	30,5	115
	C4R100			28,9	180
	C9R25	26,8	24	35,9	115
	C9R100			27,7	300

Dans tous les cas la teneur en chrome en surface après recuit est de l'ordre de 25-35% massiques comme dans le cas de l'alliage quaternaire Co-10Cr-TaC. Le temps de cémentation et celui de recuit ont une influence notable sur l'enrichissement en chrome de la sub-surface.

D'une part, la durée de cémentation influe sur la quantité de chrome incorporé et sur l'épaisseur de la couche de chrome pur en surface après la cémentation. En effet, l'augmentation de la durée de cémentation entraîne une augmentation de l'épaisseur de chrome à la surface ainsi que de la profondeur de diffusion.

D'autre part, le temps de recuit influe sur la teneur en chrome en surface et la profondeur de diffusion. L'augmentation de la durée de recuit entraine une diffusion plus importante du chrome au sein de l'alliage provoquant alors une diminution de la teneur en chrome en surface. Pour un alliage ayant une même durée de recuit mais une durée de cémentation différente, les profondeurs de diffusion sont relativement équivalentes, ce qui

montre que la vitesse de diffusion est la même au sein de ces alliages, à l'exception de l'alliage TaTiC4-15Cr cémenté 9h et recuit 100h.

Il semble que les alliages avec le traitement C9R100 présentent le meilleur compromis tant au niveau de la teneur en chrome à la surface qu'au niveau de la profondeur d'enrichissement en chrome. Ces durées ont été retenues pour la suite de cette étude.

1.2.1.2 Les alliages élaborés chez Saint-Gobain SEVA

Après avoir réalisé ces revêtements sur des alliages élaborés au laboratoire, il a été intéressant de les réaliser sur des alliages élaborés chez Saint-Gobain SEVA. Cet alliage possède une composition similaire à celle présentés ci-dessus mais contiendra des éléments minoritaires résultant de l'élaboration industrielle. De plus, la microstructure de cet alliage sera plus grossière que celle obtenue au laboratoire comme décrit au Chapitre IV 2.1. L'alliage choisi a été l'alliage BCo69-15Cr qui a préalablement subi le traitement thermique de précipitation des carbures secondaires (Chapitre III2.2.3). Un alliage BCo69-15Cr élaboré au laboratoire a lui aussi été soumis à ce traitement pour observer l'influence de celui-ci et le comparer à l'alliage industriel.

Les températures de cémentation (1050°C) et de recuit (1200°C) ont été conservées. En ce qui concerne les durées, à la vue des résultats du paragraphe précédent, une seule durée de cémentation et de recuit ont été conservés qui sont respectivement de 9h et 100h. Un nouveau traitement de précipitation de carbures secondaires à été appliqué a la suite du recuit afin de précipiter à nouveau les carbures secondaires.

La Figure VI-15 rassemble les états de surface, après les différents stades du traitement (cémentation, recuit et traitement thermique) des deux alliages, élaborés au laboratoire et chez Saint-Gobain SEVA.

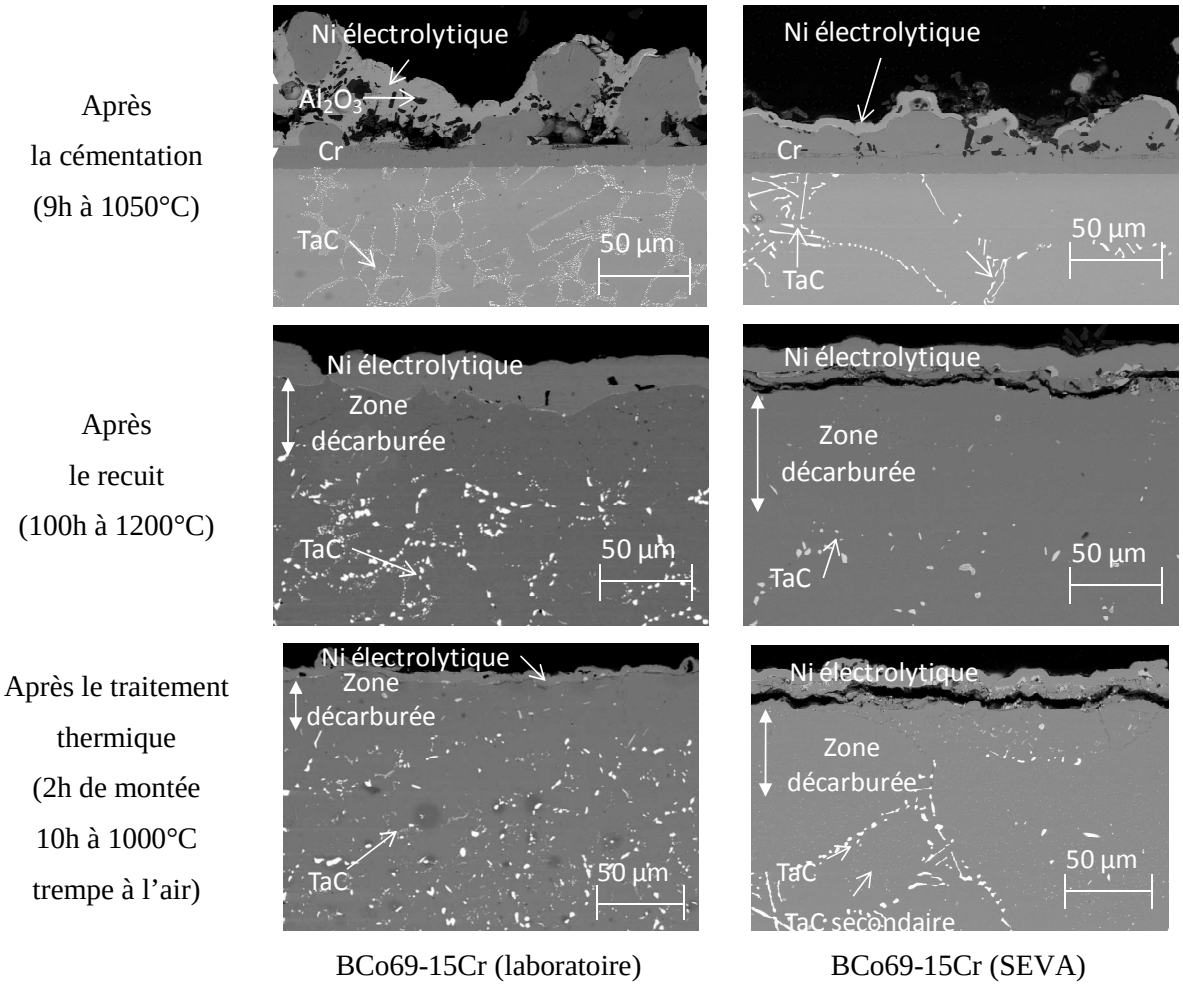


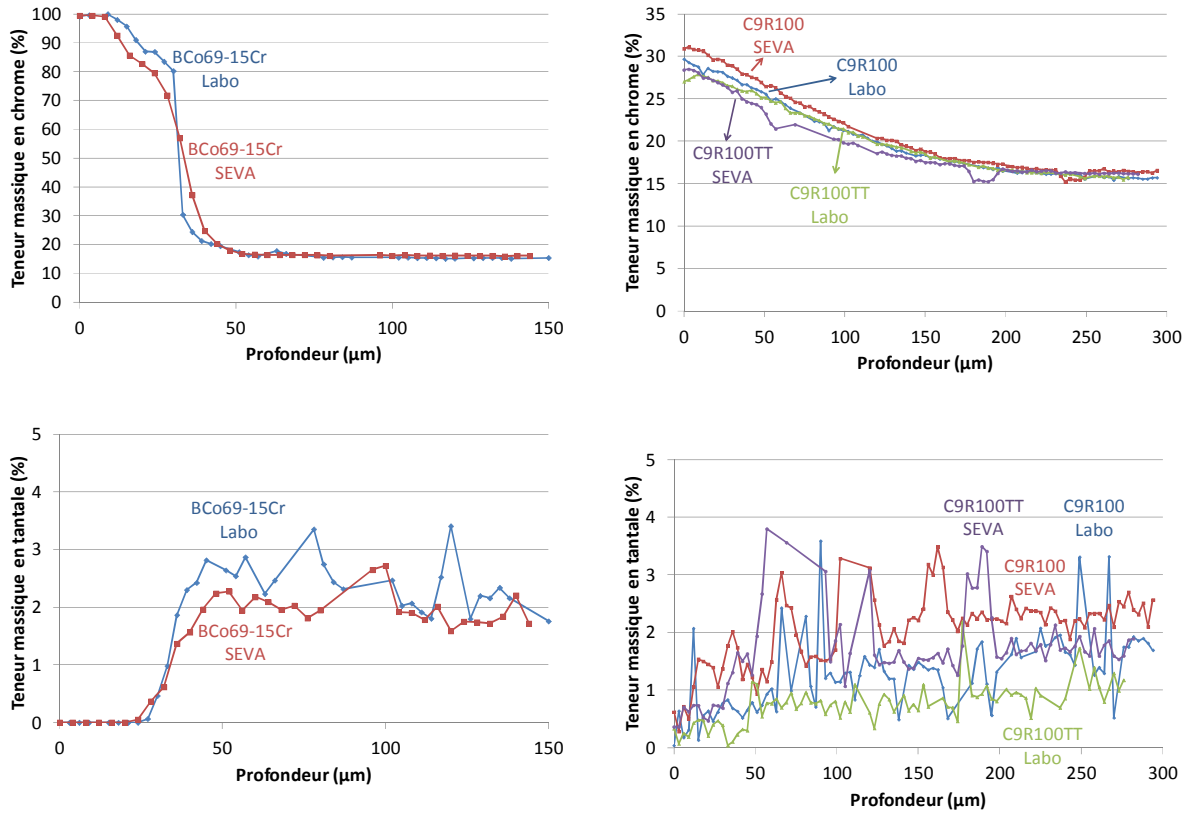
Figure VI-15 : Etats de surface de l'alliage BCo69-15Cr élaboré au laboratoire et à la SEVA après la cémentation, après le recuit et après le traitement thermique

D'après la Figure VI-15, les états de surface des deux alliages BCo69-15Cr sont relativement similaires entre eux. Ces observations semblent similaires aux états de surface obtenus pour l'alliage BCo69-15Cr sans traitement de précipitation de carbures secondaires :

- Après les 9h de cémentation, une couche de chrome pur est visible en surface de même épaisseur.
- Après le recuit de 100h, les deux faciès sont relativement identiques. Cependant, la zone décarburée semble plus importante dans le cas de l'alliage élaboré industriellement.

- Après le traitement thermique, les deux états de surface sont toujours assez similaires avec une zone décarburée plus importante pour l'alliage élaboré chez Saint-Gobain SEVA. Des carbures secondaires sont visibles dans l'alliage industriel alors qu'ils sont absents pour l'alliage élaboré au laboratoire.

La Figure VI-16 regroupe les profils de concentration en chrome et en tantale pour ces alliages.



Profils après la cémentation — Profils après le recuit et le traitement thermique

Figure VI-16 : Profils de concentration en chrome et en tantale pour les alliages BCo69-15Cr élaboré au laboratoire et à la SEVA lors des différents stades du traitement pour la réalisation du revêtement

Remarque : pour les profils en Ta, les profils ont été simplifiés pour une question de lisibilité : Tous les pics ayant une teneur supérieure à 4% (intensité due à la présence d'un carbure) ont été retirés.

Après la cémentation, les profils en chrome et en tantale de la Figure VI-16 montrent que les deux alliages donnent le même résultat que pour l'alliage BCo69-15Cr décrit dans le paragraphe précédent.

Après le recuit, les profils en chrome de la Figure VI-16 montrent que sa teneur en surface ainsi que la profondeur de diffusion du chrome sont sensiblement équivalentes suivant le lieu d'élaboration. Il ne semble pas y avoir d'influence sur le profil en tantale.

Le traitement thermique provoque une légère diminution de la teneur en chrome à la surface avec une diminution d'environ 2% passant de 30% à 28% massiques sans modifier la profondeur de pénétration. Concernant le tantale, les profils ressemblent à ceux observés après le recuit.

Le Tableau VI-4 résume les principales caractéristiques sur les enrichissements formés sur ces alliages.

Tableau VI-4 : Teneurs massiques en chrome à la surface et profondeurs de diffusion du chrome pour les deux alliages BCo69-15Cr

Lieu d'élaboration et réalisation ou non du traitement thermique (TT) de précipitation de carbures secondaires après élaboration		Après cémentation		Après recuit et/ou TT	
		Epaisseur de la couche de chrome en surface (µm)	Profondeur de diffusion du chrome (µm)	Teneur en chrome à la surface (% massique)	Profondeur de diffusion du chrome (µm)
Labo sans TT	**C9R100**	25,2	28	24,9	240
Labo avec TT	**C9R100**	14,0	42	29,7	240
	C9R100TT			27,7	260
SEVA avec TT	**C9R100**	16,0	42	30,3	250
	C9R100TT			27,9	240

Après la cémentation, les deux alliages BCo69-15Cr, préalablement traités thermiquement afin de précipiter les carbures secondaires, possèdent une épaisseur de couche de chrome pur plus faible par rapport à l'alliage non traité. Parallèlement, la profondeur enrichie en chrome est plus importante. Ceci peut s'expliquer par la présence des carbures secondaires qui ont pu favoriser la diffusion du chrome au sein de la sub-surface de l'alliage. De fait, comme la diffusion en surface est plus rapide, la quantité et donc l'épaisseur de la couche de chrome en surface sont moins importantes pour les alliages préalablement traités.

Après le recuit, les teneurs en chrome en surface sont plus importantes pour les alliages préalablement traités. Toutefois, la réalisation d'un traitement de précipitation de carbures secondaires après le recuit, permet au chrome de continuer sa diffusion dans la sub-surface de l'alliage, diminuant alors la teneur en chrome en surface qui reste tout de même à un bon niveau (28% massiques). Les profondeurs de pénétration du chrome ne sont pas influencées par ce traitement thermique.

Les profils de concentration en tantale sont assez similaires après le recuit et après le traitement thermique. Dans les deux cas, une diffusion vers la surface enrichie de cet élément est observée.

1.2.1.3 Conclusions

La première partie de ce paragraphe nous a permis de constater que la durée de cémentation et celle de recuit ont une influence sur la quantité de chrome incorporée pour le développement du revêtement. En effet, d'une part l'augmentation de la durée de cémentation permet d'augmenter la quantité de chrome incorporée, et d'autre part l'augmentation de la durée de recuit permet, quant à elle, d'avoir des profondeurs de pénétration du chrome plus importantes entraînant cependant des teneurs en chrome en surface légèrement plus faibles que pour des durées plus courtes.

La seconde partie révèle que la méthode d'élaboration n'a pas d'influence sur les résultats de l'enrichissement en chrome de la sub-surface. En effet, pour deux alliages provenant de deux sources d'élaboration (laboratoire et Saint-Gobain SEVA) et pour une même série de traitements (cémentation – recuit – traitement thermique), les résultats sont similaires. Par contre, le traitement thermique de précipitation de carbures secondaires a, quant à lui, une influence sur la quantité de chrome incorporée par pack-cémentation et donc, sur la teneur de cet élément en surface de l'alliage après le recuit ou après le second traitement thermique.

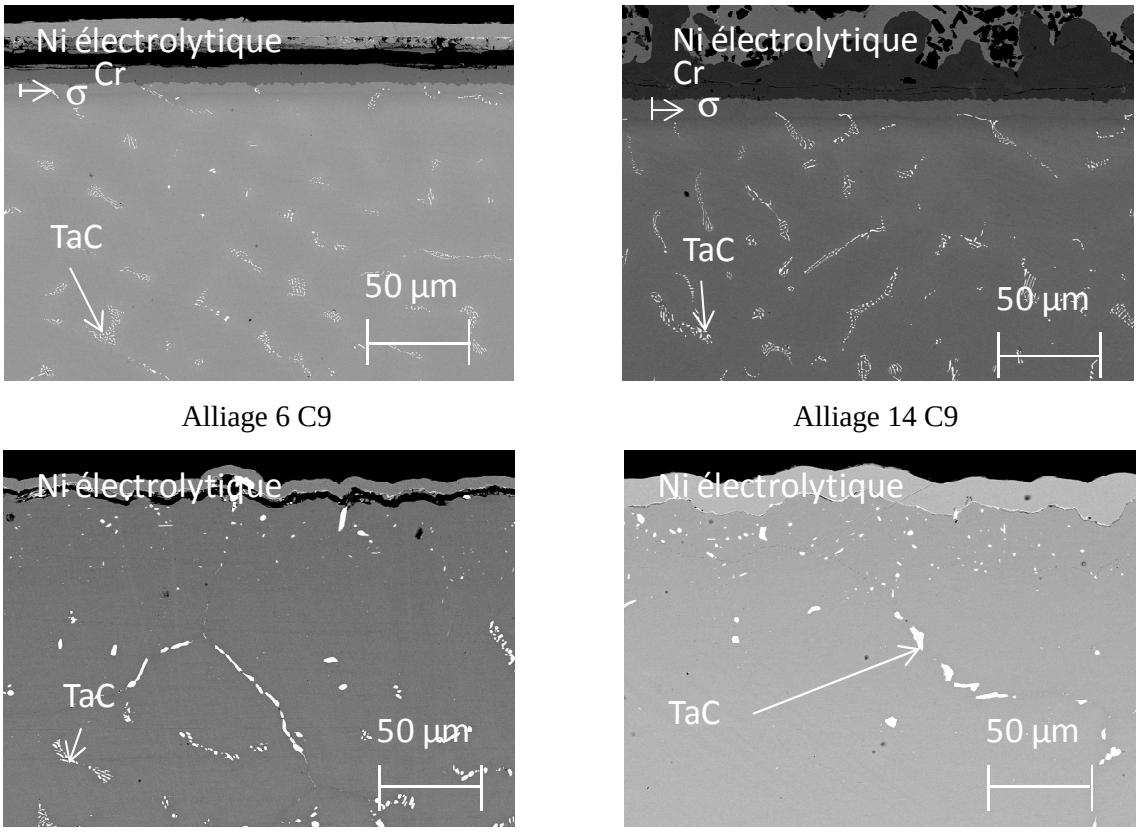
1.2.2 Les alliages enrichis en tantale

Pour rappel, au Chapitre V1.2, deux alliages excédentaires en tantale possédaient une réfractarité intéressante et une microstructure similaire à l'alliage BCo69. Cependant, ces deux alliages n'étaient pas utilisables car leur teneur en chrome était seulement e 15%

massiques. Afin de pouvoir les utiliser, il était nécessaire de développer un revêtement en chrome en surface.

Comme dans le paragraphe ci-dessus (Chapitre VI 1.2.1.2), les températures et les durées de cémentation (9h à 1050°C) et de recuit (100h à 1200°C) ont été conservées.

La Figure VI-17 présente les états de surface après la cémentation et après le recuit pour les deux alliages retenus : l'alliage 6 et l'alliage 14.



Alliage 6 C9 | Alliage 14 C9

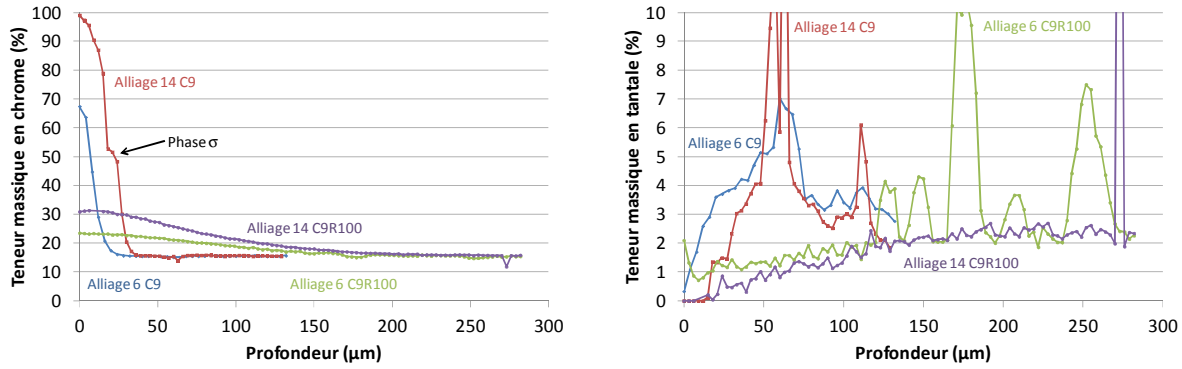
Alliage 6 C9R100 | Alliage 14 C9R100

Figure VI-17 : Etats de surface après 9h de cémentation (C9) et après 100h de recuit (C9R100) pour les alliages 6 et 14

L'observation des états de surface après la cémentation et après le recuit permet de voir que ces alliages semblent se comporter comme l'alliage BCo69 à 15% massiques étudié dans le paragraphe précédent. Les constatations sont :

- qu'au cours de la cémentation, une couche de chrome pur s'est formée en surface des alliages et qu'elle est séparée du cœur de l'alliage par une couche de phase σ.
- qu'après le recuit, la couche de chrome pur ainsi que celle de phase σ ont disparu.

Les profils de concentration en chrome et en tantale présentés dans la Figure VI-18, confirment les observations de la Figure VI-17.



Profils en Cr Profils en Ta

Figure VI-18 : Profils de concentration en Cr et en Ta pour les alliages 6 et 14 après 9h de cémentaiton et 100h de recuit

En effet, après la cémentation, le profil de concentration en chrome de l'alliage 14 montre une très importante teneur en cet élément en surface, quasiment de 100%. Sur le même profil apparaît la phase σ. Au-delà de celle-ci, l'alliage est enrichi en chrome sur d'environ 30 à 40 µm, avant d'atteindre la teneur nominale de l'alliage.

Le profil de concentration en chrome de l'alliage 6 est différent pour deux raisons :

- La couche en surface n'a pas pu être correctement analysée lors de la réalisation du profil à cause d'un effet de bord. Cependant, la composition de celle-ci a été confirmée par des pointés réalisées localement à la microsonde. Cette couche est faite de chrome pur.
- La phase σ n'a pas été détectée car l'espacement entre les points du profil était vraisemblablement trop important. Là aussi, des pointés locaux à la microsonde ont permis de confirmer sa présence.

Les profils de concentration en Ta sont assez similaires avec une zone sans tantale en surface, correspondant à l'épaisseur de la couche de chrome pur, suivie d'une zone riche en tantale sur une cinquantaine de micromètres. Au-delà de cette zone, on retrouve la teneur classique de l'alliage. L'existence et la disparition de ces différentes zones ont été expliquées dans les paragraphes précédents.

Après le recuit, les profils de concentration réalisés montrent que la couche de chrome pur en surface et la phase σ ont disparu. Les deux alliages présentent en surface des teneurs en chrome différentes :

- L'alliage 6 présente une teneur en chrome de 23,5%, du même ordre de grandeur que celle observée pour l'alliage BCo69-15Cr (24,9%)
- La teneur en chrome à la surface pour l'alliage 14 est de 31,0%.

En revanche, les profondeurs de diffusion du chrome pour les deux alliages sont du même ordre de grandeur, environ 200 µm.

Un traitement de précipitation des carbures secondaires a été réalisé à la suite du recuit sur ces alliages comme dans le paragraphe précédent. Ce dernier n'a pas apporté de modification par rapport aux résultats obtenus après le recuit car :

- d'une part, la précipitation de carbures secondaires ne s'est pas produite. En effet, l'alliage étant excédentaire en tantale, tout le carbone est piégé au sein de carbures TaC primaires.
- d'autre part, les teneurs en chrome et les profondeurs de diffusion n'ont pas été modifiées. Les états de surface ainsi que les profils sont dans l'Annexe 3.3.

Comme pour l'alliage quaternaire et les alliages industriels à 15% massiques en chrome, un enrichissement de la sub-surface est possible pour ces alliages. Seules les teneurs en chrome à la surface et les profondeurs de diffusion diffèrent entre ces alliages.

1.3 Conclusions

La formation dans la sub-surface d'une zone enrichie en chrome est fortement dépendante de l'alliage et de sa composition.

En effet, l'étude préliminaire, réalisée sur des alliages simples, a permis de montrer que la composition de l'alliage influe sur la formation d'un revêtement. Ainsi, la présence de carbures de chrome au sein de l'alliage est préjudiciable à la formation d'un revêtement en surface. Ils disparaissent du cœur de l'alliage et entraînent la formation d'une couche de

carbures en surface. Cette couche empêche alors la diffusion du chrome au sein de la sub-surface de l'alliage. La présence de carbures plus stables, comme les carbures de tantale TaC, permet d'obtenir une forte teneur en chrome à la surface et un enrichissement de la sub-surface, tout en conservant les carbures à cœur, nécessaire pour le renfort mécanique.

La transposition de cette technique sur des alliages plus complexes, de type industriel, a été réussie. Un enrichissement en chrome de la surface a été constaté sur les différents alliages testés. Les différences de composition et de microstructure des alliages ont entraîné des variations sur la teneur en chrome à la surface (23 et 30% massiques) et sur la profondeur de pénétration du chrome, généralement de l'ordre de 200 à 250 micromètres.

2. Etude du comportement chimique et mécanique des alliages enrichis

Les alliages BCo69 et TaTiC4 ont donc fait l'objet de réduction de leur teneur en chrome pour améliorer leur réfractarité et d'un enrichissement en chrome par pack-cémentation pour essayer de maintenir leur tenue correcte en oxydation à haute température. L'enrichissement en chrome a aussi été réalisé sur des alliages excédentaires en tantale. Dans un premier temps, tous les alliages vont être testés en oxydation isotherme. Les alliages ayant montré les meilleurs résultats seront alors testés en oxydation cyclique. Pour finir, des essais de fluage 3 points seront réalisés sur les alliages qui présentent une résistance en oxydation suffisante pour que leur comportement mécanique puisse être caractérisé.

2.1 Les alliages BCo69 et TaTiC4 à 15% massiques de chrome

2.1.1 Oxydation isotherme

Des mesures thermogravimétriques de 50h à 1200°C ont été réalisées sur chaque alliage, enrichi en surface par pack-cémentation

Les thermogrammes des Figure VI-19 et Figure VI-20 correspondent respectivement aux alliages dérivant du BCo69 et à ceux dérivant du TaTiC4. Pour chaque série, les alliages enrichis seront comparés à l'alliage à teneur nominale en chrome (28,4%) et à celui à 15% massiques sans revêtement au niveau de leur comportement en oxydation isotherme.

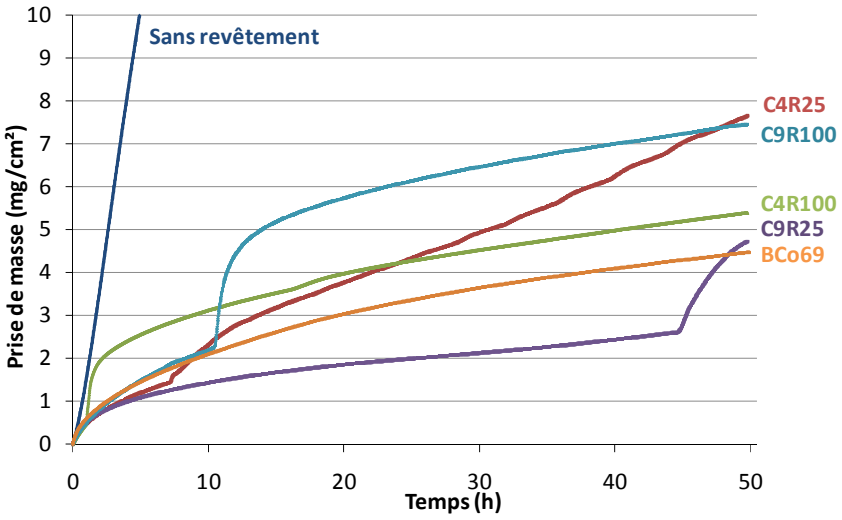


Figure VI-19 : Thermogrammes obtenus à 1200°C pour les alliages BCo69, BCo69-15Cr et les quatre BCo69-15Cr enrichis (C4R25, C4R100, C9R25, C9R100)

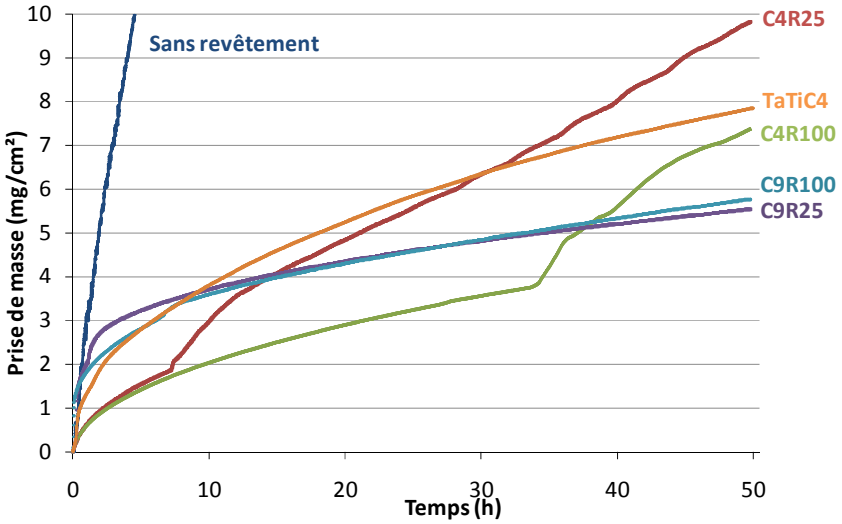


Figure VI-20 : Thermogrammes obtenus à 1200°C pour les alliages TaTiC4, TaTiC4-15Cr et les quatre TaTiC4-15Cr enrichis (C4R25, C4R100, C9R25, C9R100)

Le Tableau VI-5 présente les constantes d'oxydation Kp et de volatilisation de la chromine Kv pour les différents essais. La présence de sauts de prise de masse n'ont pas permis de pouvoir déterminer ces constantes pour tous les alliages. De fait, les valeurs de constantes Kp et Kv sont données à titre indicatif et la comparaison sera faite à l'aide des prises de masse finales et de l'allure générale des courbes obtenues.

Tableau VI-5 : Influence de la tenue en chrome sur le comportement en oxydation (Kp, Kv, Δm/S).

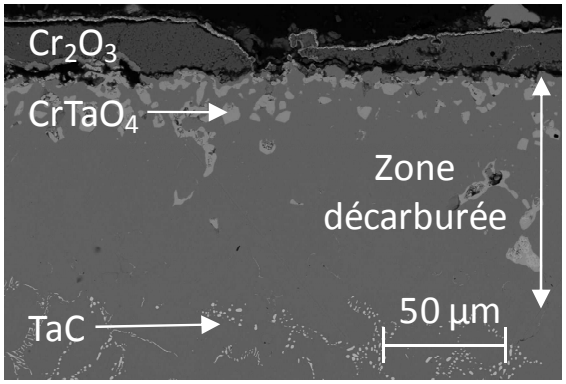
Remarque : Les temps entre parenthèse sont ceux sur lesquels les constantes ont été calculées.

Alliage	Kp x10^{12} ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Kv x10^{9} ($g.cm^{-2}.s^{-1}$)	Prise de masse finale (mg/cm^2)
BCo69	106	11,0	4,47
BCo69-15Cr	Catastrophique		52,97
BCo69-15Cr C4R25	Catastrophique		7,64
BCo69-15Cr C4R100*	53 (9h)	/	5,39
BCo69-15Cr C9R25*	4,9 (43h)	/	4,73
BCo69-15Cr C9R100	301 (11h)	59,9 (11h)	7,45
TaTiC4	291	18,4	7,85
TaTiC4-15Cr	Catastrophique		53,87
TaTiC4-15Cr C4R25	Catastrophique		9,82
TaTiC4-15Cr C4R100	203 (33h)	20,3 (33h)	7,38
TaTiC4-15Cr C9R25*	60 (32h)	/	5,54
TaTiC4-15Cr C9R100**	/		5,76

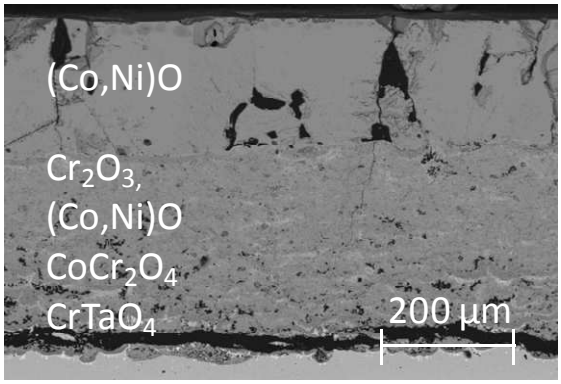
*** * : valeur de Kp obtenue avec l'équation à cause de la présence de sauts de prise de masse : $^{\Delta m}/_{S} = \sqrt{Kp \times t}$**

**** : pas de possibilité d'obtenir une valeur avant la présence de sauts de prise de masse**

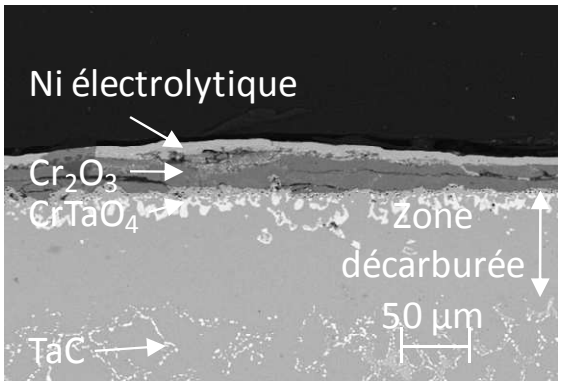
La Figure VI-21 rassemble les états de surface des alliages BCo69 après oxydation. Ceux de la série TaTiC4 se trouvent dans l'Annexe 3.4



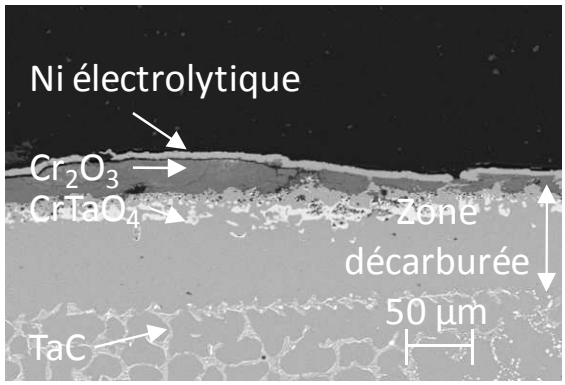
BCo69



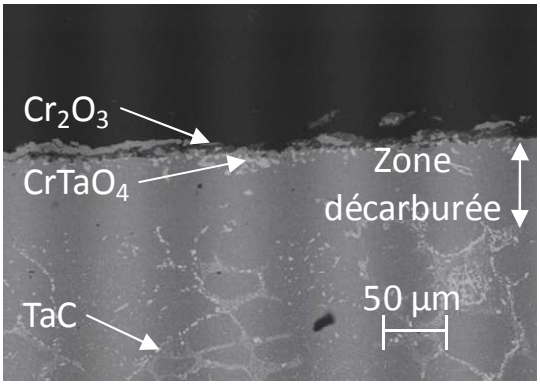
BCo69-15Cr



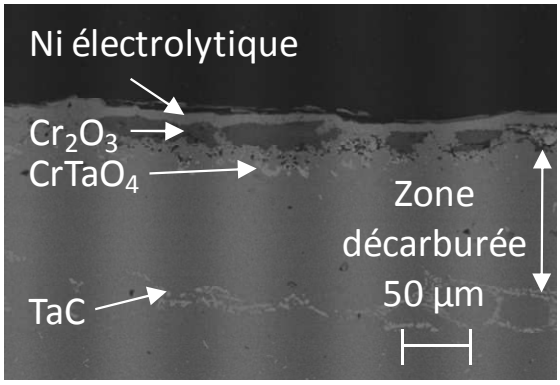
BCo69-15Cr C4R25



BCo69-15Cr C4R100



BCo69-15Cr C9R25



BCo69-15Cr C9R100

Figure VI-21 : Etats de surface des alliages BCo69, BCo69-15Cr et des quatre alliages BCo69-15Cr enrichis en Cr en surface

La Figure VI-22 regroupe les profils en concentration en chrome, en tantale et en titane pour les deux séries d'alliage.

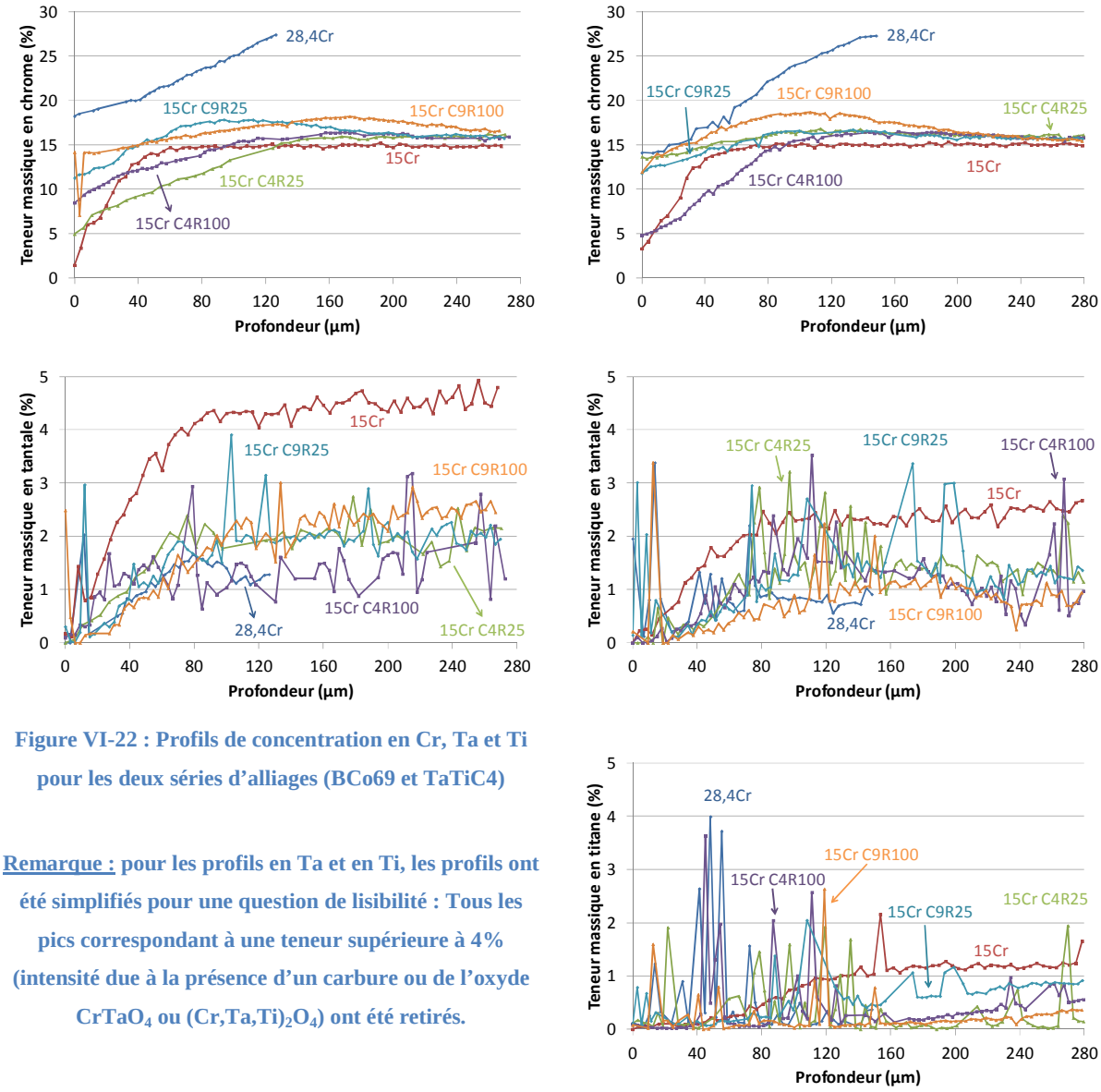


Figure VI-22 : Profils de concentration en Cr, Ta et Ti pour les deux séries d'alliages (BCo69 et TaTiC4)

<u>Remarque :</u> pour les profils en Ta et en Ti, les profils ont été simplifiés pour une question de lisibilité : Tous les pics correspondant à une teneur supérieure à 4% (intensité due à la présence d'un carbure ou de l'oxyde $CrTaO_4$ ou $(Cr,Ta,Ti)_2O_4$) ont été retirés.

- **Les alliages dérivant du BCo69**

D'après la Figure VI-19, les alliages BCo69-15Cr enrichis en chrome présentent un bien meilleur comportement en oxydation que l'alliage à 15% massiques de chrome non revêtu.

Ce comportement n'est pas le même suivant le résultat de l'enrichissement en chrome. L'alliage C4R25 conduit à une loi d'oxydation qui devient linéaire après seulement 7h à haute

température tandis que l'alliage cémenté durant 4h et recuit pendant 100h présente une loi d'oxydation parabolique, quasi équivalente à celle de l'alliage BCo69 nominal malgré un saut de prise de masse dans les premiers temps du test d'oxydation. Le comportement en oxydation des alliages cémentés durant 9h est correct malgré des sauts survenus après respectivement 45h et 11h pour les recuits de 25 et 100h. Si l'alliage recuit durant 25h présente une cinétique d'oxydation plus lente que l'alliage nominal, celui recuit 100h semble conduire à une cinétique d'oxydation similaire malgré la présence du saut de prise de masse.

Ces observations peuvent s'expliquer par les caractéristiques de l'enrichissement en chrome des alliages après cémentation présentées dans le Tableau VI-3, les états de surface illustrés dans la Figure VI-21 et les profils de concentration présentés en Figure VI-22 :

- Pour l'alliage C4R25, la teneur en chrome et la profondeur d'enrichissement étaient faibles et sont à l'origine du mauvais comportement en oxydation constaté. Après le test d'oxydation, la teneur en chrome en surface est très faible (5%) et ne permet pas à l'alliage d'entretenir une couche de chromine protectrice sur la totalité de la surface. Cette cinétique est sans doute due à des fortes oxydations locales en surface de l'alliage. Malheureusement, la section polie obtenue de l'alliage C4R25 ne contenait pas ce type d'oxydation local et important. Les parties de la surface ayant correctement résisté en oxydation sont recouvert d'une couche de chromine en surface et un liseré de $CrTaO_4$ est présent en sub-surface.
- En ce qui concerne l'alliage C4R100, le comportement en oxydation est meilleur que celui de l'alliage C4R25. Ceci peut s'expliquer par une profondeur d'enrichissement plus importante (200 µm contre 115 µm pour l'alliage C4R25). Après une exposition à haute température, la surface est couverte par une couche de chromine, surmontant un liseré de $CrTaO_4$. La teneur en chrome en surface est d'environ 8%. Cet alliage n'est donc plus chromine-formeur. Cependant, le profil de concentration en chrome montre la présence d'une "bosse" à une profondeur de 160 µm avec une teneur maximale en chrome de l'ordre de 16%. Ceci montre que tout le chrome ajouté par cémentation n'a pas été consommé par l'oxydation. Toutefois, la faible teneur en chrome en surface ainsi que la faible quantité de chrome au sein de la "bosse" tendent à montrer que la quasi-totalité du chrome formant l'enrichissement initial a été consommée par l'oxydation. La teneur en chrome en sub-surface est alors proche de celle de l'alliage entraînant au-delà de 50h d'exposition à haute température une oxydation

importante. En effet, à 1200°C, 15% massiques de chrome ne sont pas suffisant pour permettre à un alliage de résister à l'oxydation comme observé pour l'alliage BCo69-15Cr (Figure VI-21).

- L'alliage C9R25 présente un bon comportement en oxydation pendant 45h avant que la prise de masse augmente brutalement. L'état de surface ne montre quasiment aucun oxydes en surface. L'oxyde s'est décroché lors du refroidissement. La teneur en surface est de 12% et la "bosse" due à l'enrichissement en chrome, est aussi présente dans le profil de concentration en chrome avec un maximum de 18% à 90 μm de l'interface oxyde-alliage. De ce fait, le chrome apporté en sub-surface par la cémentation semble être toujours présent après cette exposition de 50h à 1200°C et permet donc à cet alliage de présenter un comportement correct en oxydation.
- Enfin, l'alliage cémenté durant 9h et recuit pendant 100h présente une cinétique d'oxydation parabolique malgré la présence du saut de prise de masse vers 11h. L'état de surface présente une couche de chromine discontinue. Il est possible que l'oxyde en surface se soit décroché lors du refroidissement. La teneur en chrome en surface est de 14% avec de nouveau, sur le profil de concentration en chrome, la présence de cette "bosse" avec une teneur maximale de 18% vers 170 μm.

Pour les quatre alliages enrichis, les concentrations en tantale au sein des alliages sont relativement équivalentes à celle de l'alliage BCo69 mais plus faibles que celle de l'alliage BCo69-15Cr. La forte teneur de l'alliage BCo69-15Cr, comme expliquée précédemment, est due à l'oxydation catastrophique qui a entraîné la dissolution des carbures TaC provoquant l'augmentation de la teneur en tantale dans la matrice. De ce fait, les teneurs observées dans les alliages enrichis montrent que les carbures TaC sont toujours présents au sein de la matrice et que le tantale a diffusé vers la surface.

Parmi les alliages BCo69-15Cr enrichis, une cémentation de 4h semble être insuffisante pour que les alliages résistent à une longue exposition à haute température. En effet, ces alliages présentent de faibles teneurs en surface après la cémentation (5-10%). Ainsi, après 50h à 1200°C, ces alliages ont perdu leur caractère chromine-formeur en surface et ne sont donc plus capables de former une couche de chromine continue et protectrice. Il semble aussi que le chrome ajouté par pack-cémentation a été consommé pour l'alliage

enrichi C4R25 (cinétique linéaire). En ce qui concerne l'alliage C4R100, une "bosse" est présente sur le profil en chrome, qui montre que le chrome ajouté par cémentation n'a pas été entièrement consommé.

Pour les alliages cémentés durant 9h, de meilleurs résultats ont été obtenus. En effet, leur cinétique d'oxydation à haute température semble parabolique avec des teneurs plus élevées à la surface, de l'ordre de 12-14%. Le point le plus intéressant est la présence de cette "bosse" due à l'enrichissement au sein de l'alliage. Celle-ci permet de montrer que tout le chrome incorporé lors de la cémentation et du recuit n'a pas été consommé lors de l'exposition à haute température. De ce fait, un bon comportement en oxydation peut être envisagé pour ces deux alliages au-delà de nos 50h d'essai.

- **Les alliages basés sur le TaTiC4**

D'après la Figure VI-20 et comme pour la série BCo69, les alliages TaTiC4-15Cr enrichis font preuve d'un comportement en oxydation meilleur que celui de l'alliage à 15% massiques, sans enrichissement en chrome en sub-surface.

Les différents alliages enrichis présentent des comportements différents en oxydation à haute température. Le comportement des alliages cémentés durant 4h se dégrade au bout d'une certaine durée d'exposition à haute température (7h pour le C4R25 et 33h pour le C4R100) avec des cinétiques qui deviennent linéaires. Malgré la présence de sauts de prise de masse, les alliages cémentés pendant 9h présentent des cinétiques d'oxydation paraboliques. Leurs prises de masse finales sont plus faibles que celle de l'alliage TaTiC4 nominal.

Les résultats obtenus après la cémentation du Tableau VI-3, les états de surface de l'Annexe 3.4 et les profils de concentration de la Figure VI-22 permettent d'expliquer ces comportements en oxydation :

- Les deux alliages enrichis C4R25 et C4R100 présentent en surface des teneurs en chrome après cémentation de l'ordre de 29% massiques sur des profondeurs de diffusion du chrome assez faibles respectivement de 115 et 180 µm. Comme pour l'alliage BCo69-15Cr C4R25, la cinétique d'oxydation de l'alliage TaTiC4-15Cr C4R25 change de régime passant d'un type parabolique à linéaire après 7h d'exposition. Ce comportement similaire s'explique par le fait qu'ils présentent la

même profondeur de pénétration du chrome après la cémentation et le recuit (115 μm). La profondeur de pénétration du chrome nous permet aussi d'expliquer le fait que le changement de cinétique se fait plus tard pour l'alliage C4R100. Les états de la surface de l'Annexe 3.4 montrent uniquement une couche de chromine et un liseré de $(Cr,Ta,Ti)_2O_4$. Les changements de cinétique sont dus à des oxydations importantes et localisées pour l'alliage enrichi C4R100. Pour l'alliage C4R25, la section polie obtenue ne contenait pas de zones fortement oxydées. Les teneurs en chrome à la surface sont respectivement de 13 et 5% puis atteigne la teneur nominale de l'alliage (15% massiques) à faible profondeur. Cette différence entre les deux teneurs est due au fait que le profil de l'alliage C4R25 a été fait en un endroit de la surface où le comportement est correct alors que celui fait sur l'alliage C4R100 l'a été sur une surface qui a subi une forte oxydation.

- Les alliages cémentés durant 9h présentent un bon comportement en oxydation. Après la cémentation, l'alliage C9R25 présente une forte teneur en chrome en surface (35,9%) sur une faible profondeur (115 μm) alors que pour l'alliage C9R100 la teneur en surface est plus faible (27,7%) sur une plus grande profondeur (300 μm). Après l'oxydation, les états de surface sont corrects avec une fine couche de chromine en surface de l'alliage C9R25, quelques îlots de chromine sont visibles sur l'alliage C9R100. Lors du refroidissement, les oxydes présents en surface se sont décrochés. Si les teneurs en chrome sont assez similaires en surface (13-14%), les profils de concentration sont très distincts. Pour l'alliage C9R25, il passe de 13% à 15% directement. Pour l'alliage enrichi C9R100, une "bosse" due à l'enrichissement, observée pour certains alliages BCo69 enrichis, est visible avec un maximum de 18,5% de chrome à 100 μm de la surface. Cette "bosse" montre qu'il reste en sub-surface une partie du chrome incorporé au sein de l'alliage et que celui-ci peut encore résister en oxydation à haute température à la différence de l'alliage C9R25 dont le chrome ajouté par cémentation a manifestement été entièrement consommé.

Pour les quatre alliages ayant été enrichis, les observations sur les concentrations en tantale sont similaires à celles faites pour l'alliage BCo69 et les mêmes constatations peuvent être faites pour les concentrations en titane. Les teneurs en ces éléments sont assez similaires à celle de l'alliage TaTiC4 à teneur nominale en chrome et plus faible pour l'alliage à 15%

massiques. Comme expliqués précédemment, les carbures (Ta,Ti)C sont donc conservés au sein de l'alliage.

Parmi les alliages dérivant du TaTiC4 et enrichis en chrome, ceux cémentés 4h montrent très vite leur manque de résistance à l'oxydation avec un changement de cinétique de prise de masse, qui tend à devenir linéaire. L'enrichissement en chrome de la surface n'est pas suffisant, entraînant en cours d'oxydation à haute température la perte du caractère chromine-formeur en surface. Cela se traduit par une oxydation importante de l'alliage en plusieurs endroits de la plaquette. Malgré la bonne teneur en chrome à la surface (30%), la faible profondeur de pénétration du chrome après le recuit explique ces mauvais comportements en oxydation.

Les résultats sont bien meilleurs pour les alliages cémentés durant 9h. En effet, à haute température le comportement de ces deux alliages semble parabolique. Cependant, la "bosse" dans le profil de concentration en chrome n'apparaît que pour l'alliage C9R100. La présence de celle-ci montre que tout le chrome incorporé lors la cémentation et du recuit n'a pas été consommé lors de l'exposition à haute température. L'absence de la "bosse" dans le profil de concentration en chrome de l'alliage C9R25 montre que le chrome qui formait l'enrichissement a été entièrement consommé pendant l'oxydation. De fait, l'alliage retrouve donc en sub-surface la teneur en chrome à cœur (15% massiques). Comme constatée sur l'alliage TaTiC4-15Cr non revêtu, cet alliage risque d'avoir le même comportement en oxydation au-delà de 50h à 1200°C. Ceci s'explique par la relative faible profondeur de pénétration du chrome après cémentation et recuit (115 µm).

A la vue des différentes durées testées pour le traitement global de cémentation (pack-cémentation et recuit), ce sont les alliages cémentés durant 9h et recuits pendant 100h qui semblent donc présenter les meilleurs résultats en oxydation isotherme. Ils ont ensuite été testés en oxydation cyclique.

2.1.2 Oxydation cyclique

Les alliages BCo69-15Cr C9R100 et TaTiC4-15Cr C9R100 ont été testés en oxydation cyclique selon le cycle : 23h à 1200°C puis 1h à température ambiante. Les résultats sont donnés dans la Figure VI-23.

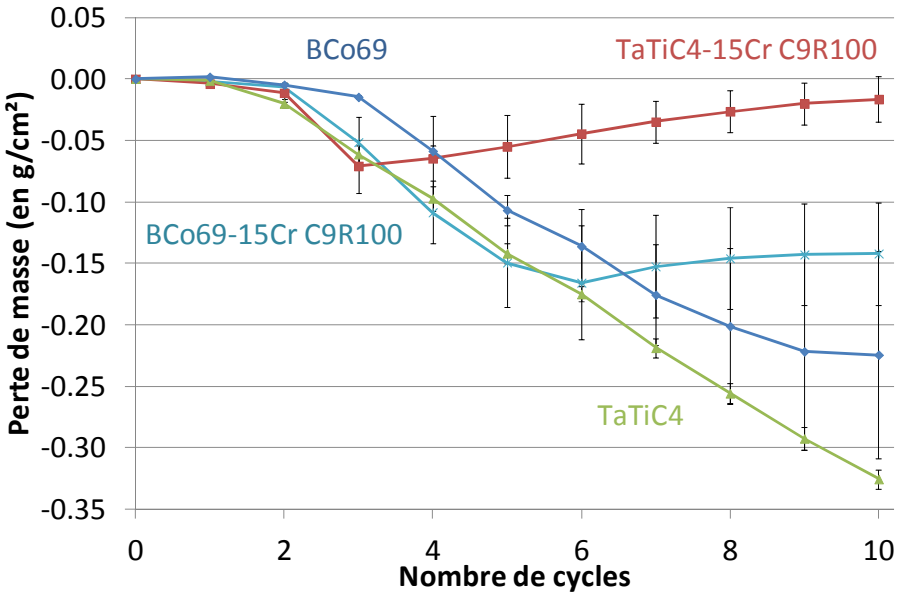
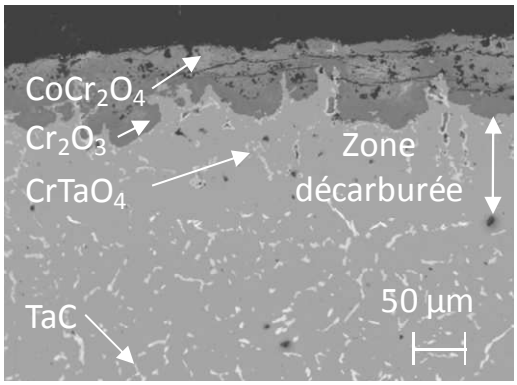


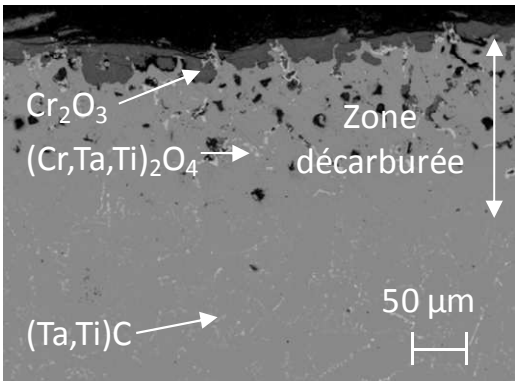
Figure VI-23 : Pertes de masse par oxydation cyclique des alliages BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr enrichis et comparés au alliage BCo69 et TaTiC4

Lors des premiers cycles, une perte de masse est observée et équivalente à celle de l'alliage TaTiC4 pour les deux alliages enrichis. A partir d'un certain nombre de cycles (cycle 3 pour le TaTiC4 et cycle 6 pour le BCo69), les oxydes présents à la surface ne s'écaillent plus, provoquant alors une stabilisation, voire une augmentation de la masse de l'alliage.

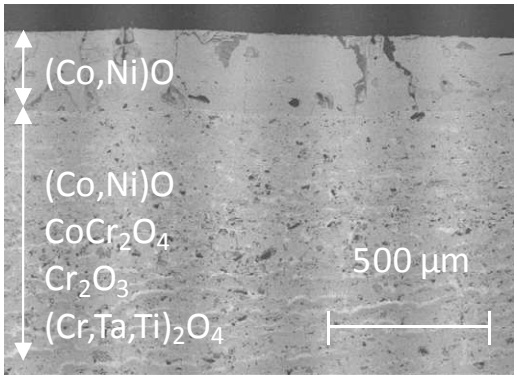
Les différents états de surface sont rassemblés dans la Figure VI-24.



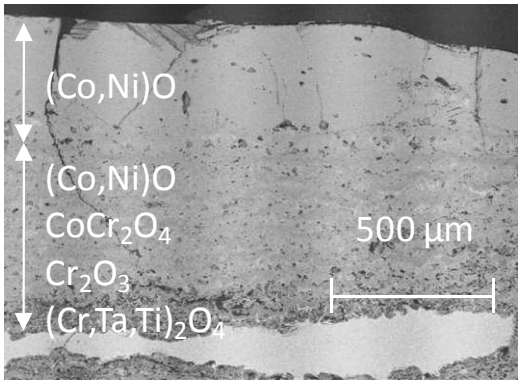
BCo69



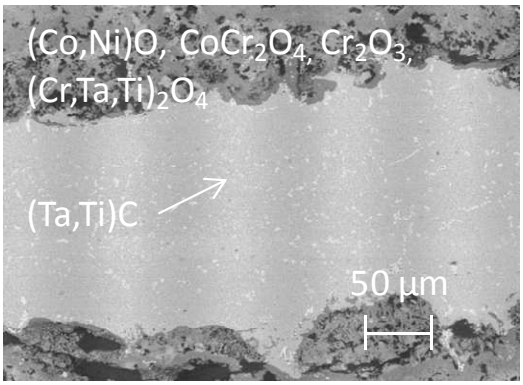
TaTiC4



BCo69-15Cr C9R100 (vue globale)



TaTiC4-15Cr C9R100 (vue globale)



TaTiC4-15Cr C9R100 (alliage)

Figure VI-24 : Etats de surface des alliages BCo69, TaTiC4 et des alliages enrichis BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr (C9R100) après 10 cycles thermiques

Les états de surface montrent d'importantes couches d'oxydes multi-constituées pour les alliages enrichis en chrome, ce qui explique les prises de masse finales. Ces fortes oxydations ont entrainé l'oxydation totale de l'alliage BCo69-15Cr C9R100 tandis que pour l'alliage TaTiC4-15Cr C9R100, l'alliage est encore présent sur environ 200 µm d'épaisseur par rapport aux 2 mm d'origine. Au sein de ce dernier, des carbures (Ta,Ti)C sont encore présents avec une zone décarburée en surface d'environ 35 µm.

La Figure VI-25 présente les profils en concentration pour l'alliage TaTiC4-15Cr C9R100.

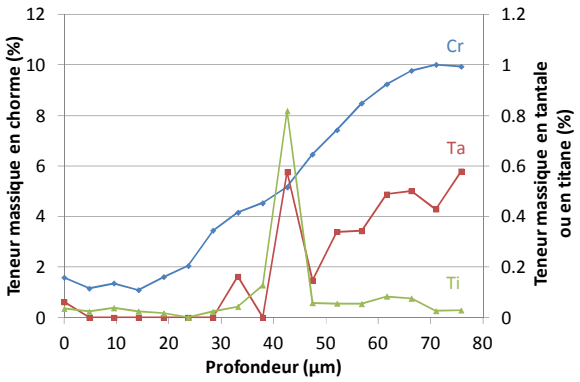


Figure VI-25 : Profils de concentration en Cr, en Ta et en Ti pour l'alliage TaTiC4-15Cr C9R100 après 10 cycles thermiques

Le profil de concentration en chrome de la Figure VI-25 montre une teneur en chrome très faible en surface (1,6%). Cette teneur croît pour atteindre une teneur maximale de 10% après 70 µm. Cette teneur maximale est inférieure à la teneur nominale de l'alliage (15% massiques en chrome), montrant ainsi l'oxydation très importante de cet alliage. Il semble donc que l'enrichissement en chrome ne permet de protéger l'alliage que pendant un faible nombre de cycles. Les contraintes thermiques et l'écaillage, générés par le cyclage, entraînent une consommation rapide du chrome ajouté par pack-cémentation. Une fois cette quantité de chrome consommée, le comportement en oxydation cyclique de l'alliage devient catastrophique.

Les profils de concentration en tantale et en titane montrent une absence de ces éléments en surface à cause de la formation de $(Cr,Ta,Ti)_2O_4$. Au-delà de la zone décarburée, du tantale et du titane, en faibles teneurs, sont retrouvés en solution solide, confirmant la présence des carbures (Ta,Ti)C, comme déjà expliquée précédemment.

2.1.3 Comportement mécanique à 1200°C

L'amélioration du comportement en oxydation, particulièrement en oxydation isotherme, des deux alliages cémentés pendant 9h et recuits durant 100h, par rapport aux alliages à 15% massiques sans revêtement, nous a permis de pouvoir caractériser les propriétés mécaniques de ces alliages. De plus, l'influence de l'appauvrissement en chrome de la matrice sur les propriétés en fluage du matériau sera observée.

Afin d'éviter la présence de retassures qui ont empêché la caractérisation mécanique des alliages à base de nickel et de fer (Chapitre V 2.2.3), plusieurs variantes appauvris en chrome (15, 20 et 25% massiques) de l'alliage BCo69 ont été élaborés chez Saint-Gobain SEVA. Le traitement d'enrichissement en chrome {cémentation durant 9h – recuit pendant 100h et traitement thermique} a ensuite été réalisé puis les alliages ont été testés en fluage 3 points au laboratoire.

Les résultats sont donnés dans la Figure VI-26 et une synthèse des vitesses de déformation est présentée dans le Tableau VI-6.

Figure VI-26 : Déformation par fluage des alliages BCo69-15Cr, BCo69-20Cr et BCo69-25Cr, enrichis en chrome, à 1200°C sous 31 MPa

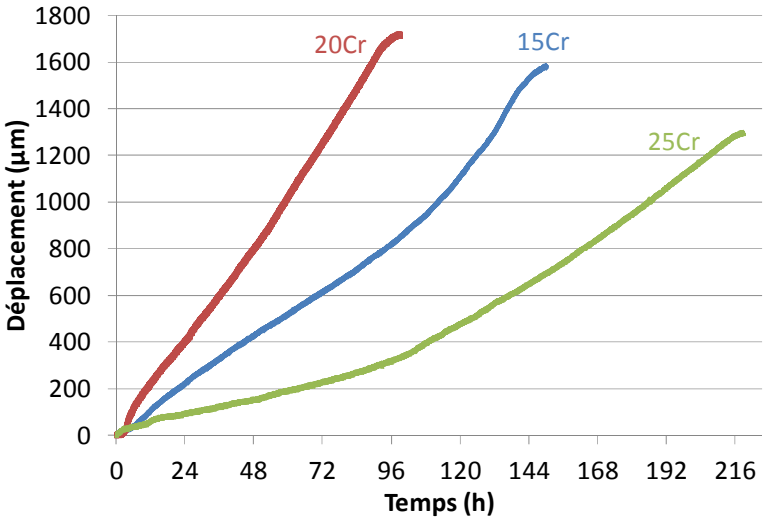


Tableau VI-6 : Vitesse de déformation pour les essais de fluage à 1200°C sous une charge de 31MPa en µm.h^{-1}

Alliages	1200°C non revêtu	1200°C revêtus Première partie de la courbe	1200°C revêtus Seconde partie de la courbe
BCo69 (référence)	1,54	/	
BCo69-25Cr	19,7	2,9	8,4
BCo69-20Cr	62,4	17,8	
BCo69-15Cr	Non réalisé	8,3	16,3

Les vitesses de déformation du Tableau V-5 montrent que la réalisation d'un enrichissement en chrome en surface permet d'améliorer la résistance en fluage avec des vitesses de déformation plus faibles pour les alliages appauvris en chrome. Cependant, les courbes des alliages BCo69-15Cr et BCo69-25Cr sont composées de deux parties : une première avec une vitesse de déformation faible jusqu'à environ 100-110h puis une seconde plus rapide, restant tout de même inférieure à celle sans enrichissement.

En ce qui concerne l'alliage BCo69-20Cr, sa courbe est en une seule partie possédant une vitesse de déformation plus importante que les deux autres alliages.

Seul un examen métallographique des éprouvettes de fluage aurait pu nous permettre de comprendre les différents résultats observés (apparition de fissures, couche d'oxydes, …).

2.1.4 Conclusions

En oxydation isotherme, l'enrichissement en chrome en surface des alliages appauvris en cet élément permet d'améliorer leur comportement. Cependant, les différentes durées de cémentation et de recuit ont montré qu'il est nécessaire d'enrichir suffisamment la surface sur une grande profondeur afin que l'alliage puisse avoir un bon comportement en oxydation.

En oxydation cyclique, ce type d'enrichissement ne résiste qu'à un faible nombre de cycle (entre 2 et 6). Une fois le chrome ajouté par pack-cémentation consommé, une forte oxydation est constatée, entraînant la possible consommation totale de l'alliage.

Les vitesses de déformation par fluage ont été améliorées par rapport aux alliages non revêtus sans toutefois être meilleures que celle obtenue pour l'alliage BCo69 à teneur en chrome nominale.

2.2 Les alliages enrichis en tantale

La Figure VI-27 présente les résultats en oxydation isotherme (50h à 1200°C) des alliages, excédentaires en tantale et décrits dans le chapitre 5. Ils ont été comparés aux alliages BCo69 à teneur nominal en chrome (28,4) et à 15% massiques.

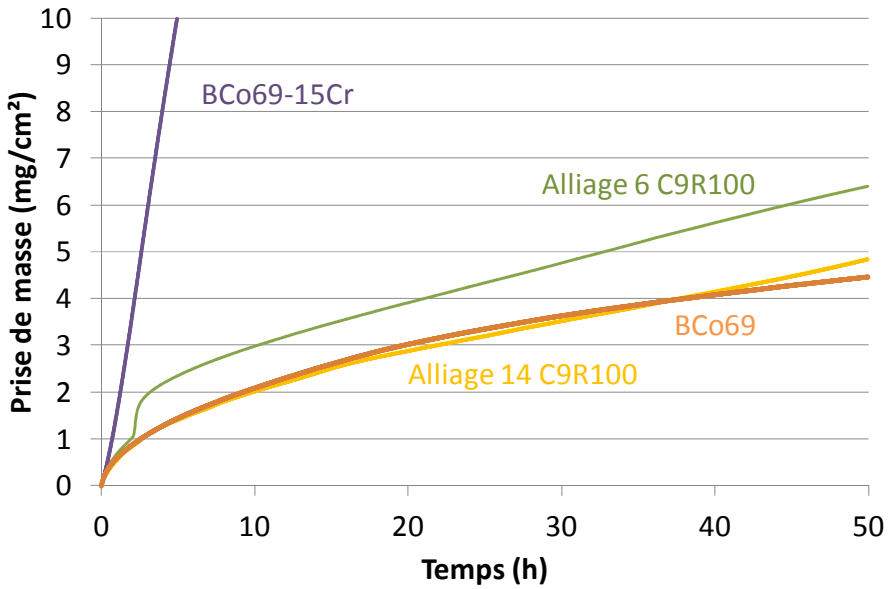
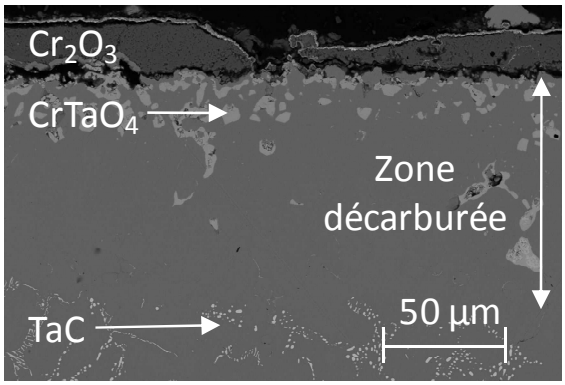
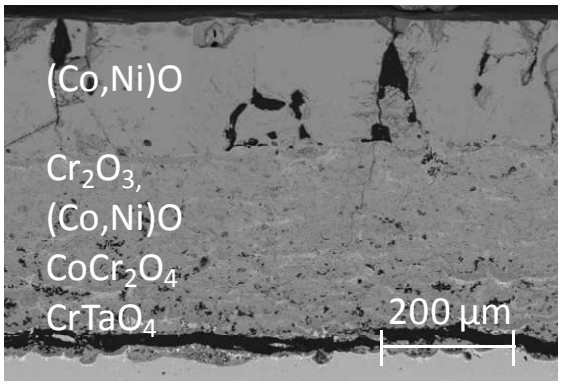


Figure VI-27 : Thermogrammes à 1200°C des alliages BCo69 et BCo69-15Cr, ainsi que les alliages 6 et 14 enrichis C9R100

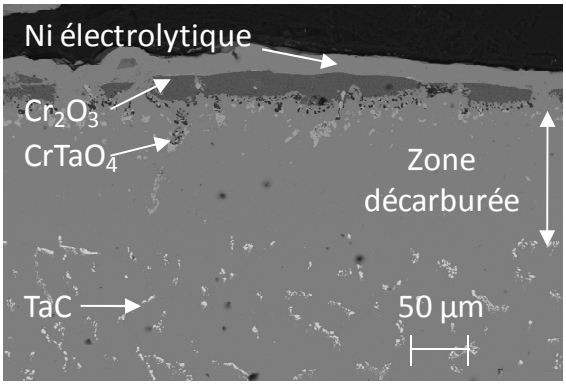
Les faciès d'oxydation de ces alliages sont présentés dans la Figure VI-28.



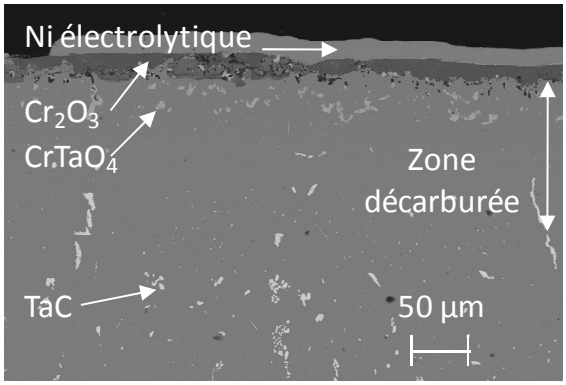
BCo69



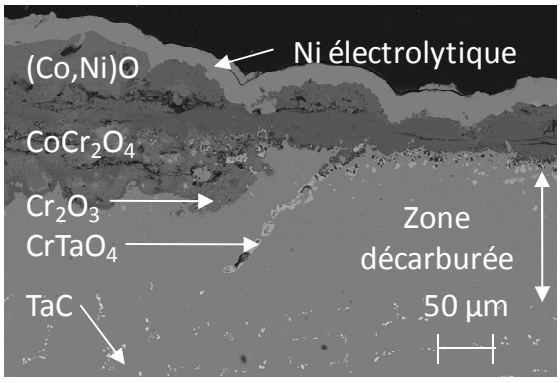
BCo69-15Cr



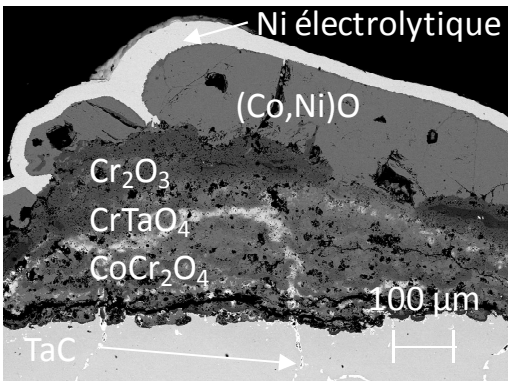
Alliage 06 C9R100 (surface correcte)



Alliage 14 C9R100 (surface correcte)



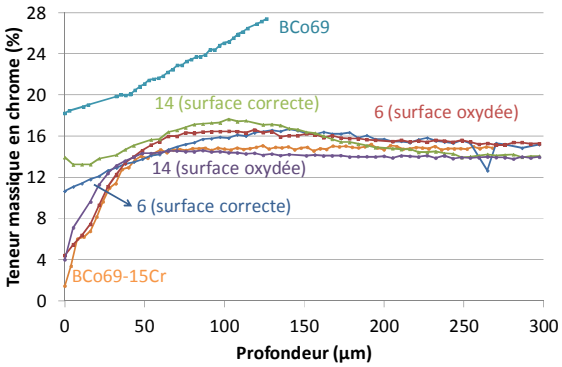
Alliage 06 C9R100 (surface oxydée)



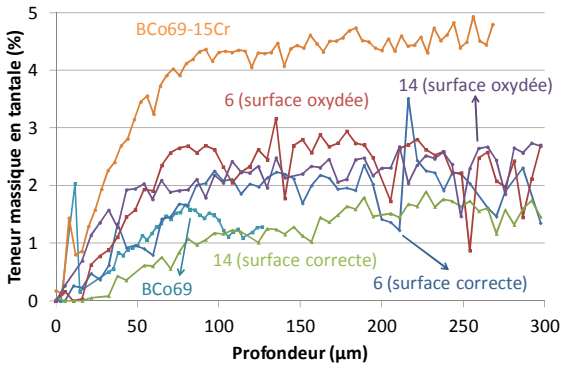
Alliage 14 C9R100 (surface oxydée)

Figure VI-28 : Etats de surface des alliages BCo69, BCo69-15Cr des deux alliages 6 et 14 enrichis

La Figure VI-29 présente les profils en concentration en chrome et en tantale pour les alliages BCo69, BCo69-15Cr, 6 et 14.



Profil en chrome



Profil en tantale

Figure VI-29 : Profils de concentration en Cr et Ta pour les alliages BCo69, BCo69-15Cr, 6 et 14

Remarque : pour les profils en Ta, les profils ont été simplifiés pour une question de lisibilité : Tous les pics ayant une teneur supérieure à 4% (intensité due à la présence d'un carbure ou de l'oxyde CrTaO4) ont été retirés.

La Figure VI-27 montre que les alliages 6 et 14 à 15% massiques revêtus se comportent bien mieux que l'alliage BCo69-15Cr. Cependant, l'analyse des courbes de prises de masse révèle des cinétiques qui ont tendance à devenir linéaires sur la fin de l'essai.

Cette cinétique s'explique grâce aux faciès d'oxydation présentés à la Figure VI-28. En effet, les alliages 6 et 14 ont globalement bien résisté à cette exposition à haute température avec la formation d'une couche de chromine en surface de l'alliage et un liseré de $CrTaO_4$ (Figure VI-28 surface correcte), comme c'est le cas pour l'alliage BCo69. Cette modification de la cinétique de la prise de masse est due à des oxydations importantes localisées observées par endroits à la surface et contenant de nombreux oxydes (Figure VI-28 surface oxydée). Cependant, la cause de ces oxydations semble différente pour les deux alliages :

- Pour l'alliage 6, ces fortes oxydations sont présentes en divers endroits de la surface de l'alliage et sont la conséquence de la faible teneur en chrome à la surface après formation de l'enrichissement en chrome (23,5%). Par endroits, une fois le chrome ajouté par pack-cémentation consommé, l'alliage s'oxyde fortement.
- En ce qui concerne l'alliage 14, ces oxydations localisées sont présentes uniquement au niveau des arrêtes de l'alliage.

Les profils de concentration en chrome confirment ces observations. En effet, les teneurs en chrome obtenues près des surfaces ayant été recouvertes de chromine sont respectivement de 11 et 13% pour les alliages 6 et 14. Ces valeurs sont proches de la teneur à cœur de l'alliage et une "bosse" due à l'enrichissement est visible pour ces alliages avec des maximums d'environ 17%. Ceci signifie que le chrome incorporé par pack-cémentation est encore présent et donc, que l'alliage est encore capable de résister à une exposition à haute température.

Par contre, là ou les surface sont oxydées, les teneurs en chrome à la surface sont très faibles, environ 4%. Cette valeur est plus importante que celle observée pour l'alliage BCo69-15Cr (1,5%). La totalité du chrome incorporé par cémentation a été consommée et la quantité de chrome présente (15% massiques) au sein de l'alliage n'est pas suffisante pour permettre à l'alliage d'avoir un comportement correct en oxydation. De fait, une forte oxydation locale est alors observée entraînant une faible teneur en chrome en surface.

Les observations sur les concentrations en tantale sont similaires à celles faites pour les alliages étudiés précédemment. Comme expliquée précédemment, ces teneurs en tantale montrent une diffusion de celui-ci vers la surface et que celui-ci est majoritairement présent au sein des carbures.

Ces alliages n'ont pas été testés en oxydation cyclique à cause de la présence de ces importantes oxydations localisées.

2.3 Conclusions

Ces deux alliages présentent un comportement relativement moyen en oxydation isotherme. En effet, les cinétiques d'oxydation tendent à être linéaires au bout de 50h à 1200°C. La majorité de l'alliage est recouverte d'une couche de chromine continue et protectrice avec l'apparition d'une "bosse" dans le profil de concentration en chrome, montrant que la totalité du chrome ajouté par cémentation n'a pas été consommé. Cependant, à certains endroits, et en particulier près des arrêtes, une forte oxydation localisée est observée. Cela signifie qu'à ces endroits, tout le chrome apporté par pack-cémentation a été consommé, ce qui explique la cinétique linéaire des courbes thermogravimétriques obtenues.

3. Modification de la composition chimique par ajout d'yttrium

Les données bibliographiques concernant l'effet de l'élément yttrium montre que sa présence permet d'améliorer le comportement en oxydation grâce à une meilleure adhérence de la couche d'oxyde en surface. Ceci permet l'amélioration des cinétiques en oxydation isotherme et la réduction de l'écaillage en oxydation cyclique. Ces données nous laissent espérer un progrès possible pour les alliages à base de cobalt comme le montre la Figure II-6. Nous avons donc procédé à l'ajout d'yttrium à l'alliage TaTiC4 de référence.

3.1 Compositions, microstructures et températures de fusion

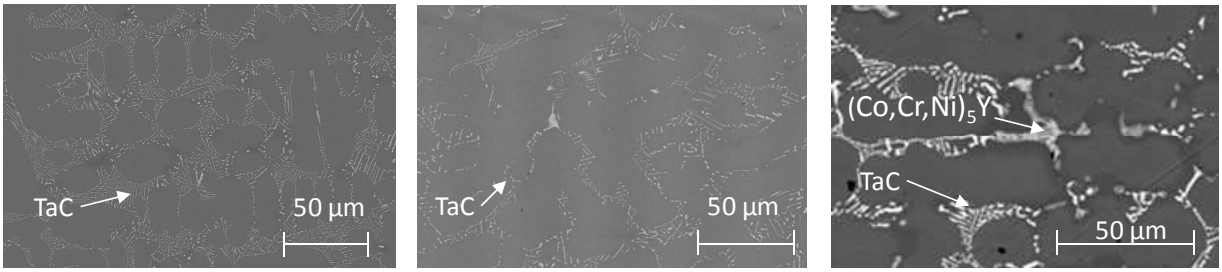
Deux alliages basés sur l'alliage TaTiC4 et additionnés d'yttrium ont été élaborés. L'yttrium est connu pour posséder une grande affinité pour l'oxygène et il ne peut donc pas être incorporé sous forme d'yttrium pur lors de l'élaboration. Il a été pré-allié au nickel afin de former un composé intermétallique : Ni_5Y. Ce dernier a été intégré lors de la fusion pour obtenir des teneurs en yttrium de 0,5 et 1% massiques, tout en conservant la teneur en nickel de l'alliage TaTiC4.

Les compositions des deux alliages élaborés ainsi que celle de l'alliage TaTiC4 sont données dans le Tableau VI-7.

Tableau VI-7 : Compositions des alliages contenant de l'yttrium élaborés et de l'alliage de référence (TaTiC4)

Alliage	Co	Cr	Ni	Ta	Ti	C	Y
TaTiC4	Base	28,4	8,7	3,0	1,5	0,4	/
TaTiC4 + 0,5Y	Base	28,4	8,7	3,0	1,5	0,4	**0,5**
TaTiC4 + 1Y	Base	28,4	8,7	3,0	1,5	0,4	**1,0**

La Figure VI-30 présente les microstructures brutes des trois alliages.



TaTiC4 TaTiC4 + 0,5Y TaTiC4 + 1Y

Figure VI-30 : Microstructures à l'état brut des trois alliages

L'addition d'une faible quantité d'yttrium (0,5% massiques) ne modifie pas la microstructure de l'alliage. Par contre, l'ajout d'une quantité plus importante entraîne l'apparition d'une nouvelle phase au sein de l'alliage, riche en yttrium et en nickel, de formulation générale $(Co,Cr,Ni)_5Y$. Cette phase possède une stœchiométrie proche de l'intermétallique servant à incorporer l'yttrium (Ni_5Y). Ceci signifie qu'il existerait une teneur limite au-dessus de laquelle la matrice n'accepterait plus d'yttrium en solution solide, entraînant alors la persistance de la phase Ni_5Y, dans laquelle une partie du nickel est substituée par du cobalt et du chrome pour conduire à $(Co,Cr,Ni)_5Y$. Ce phénomène avait déjà été observé dans la thèse de M. Vilasi [3] sur des alliages à base de nickel.

Cependant, à l'exception de la phase $(Co,Cr,Ni)_5Y$, aucune autre phase contenant de l'yttrium n'a pas été détectée au MEB et à la microsonde de Castaing, vraisemblablement à cause de la faible quantité incorporée. Pour le détecter, nous avons utilisé une autre technique : la spectrométrie SIMS.

La Figure VI-31 présente les images obtenues à l'aide de la technique « SIMS » pour les éléments suivants : Ta, Ti et Y. Une superposition de ces trois images a été réalisée pour les deux alliages contenant de l'yttrium

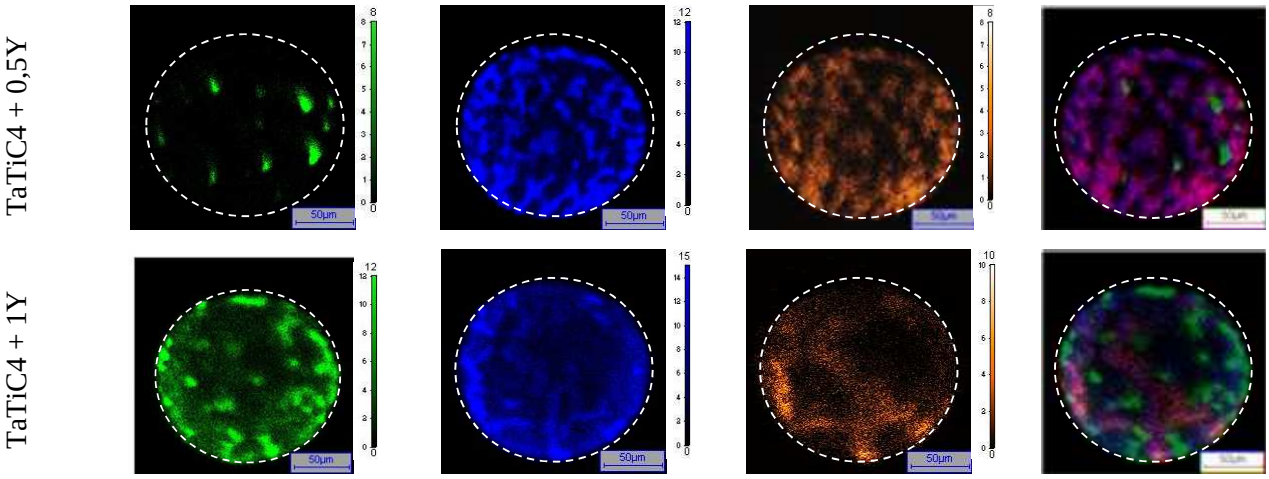


Figure VI-31 : Résultats SIMS pour la détection de l'yttrium pour les alliages contenant de l'yttrium
La couleur violette correspond à la superposition des couleurs du Ta et du Ti.

La Figure VI-31 révèle que l'yttrium n'est pas réparti uniformément dans la matrice mais se trouve sous la forme de petits amas dispersés. Elle montre également que le tantale et le titane sont localisés au même endroit, révélant ainsi la position des carbures interdendritiques au sein de l'alliage. La superposition des images montre que l'yttrium n'est pas situé au sein des carbures.

La température de début de fusion est abaissée du fait de la présence de la phase $(Co,Cr,Ni)_5Y$, passant de 1348°C (TaTiC4) à 1320°C. L'alliage contenant 0,5% massiques en yttrium conserve, quant à lui, une température de début de fusion équivalente à celle de l'alliage TaTiC4 (1350°C).

3.2 Comportement en oxydation

Afin de caractériser le comportement en oxydation de ces alliages, deux essais ont été réalisés : un essai thermogravimétrique de 50h à 1200°C et un essai de cyclage thermique à 1200°C.

3.2.1 Oxydation isotherme

La Figure VI-32 présente les prises de masse en fonction du temps pour les trois alliages à 1200°C.

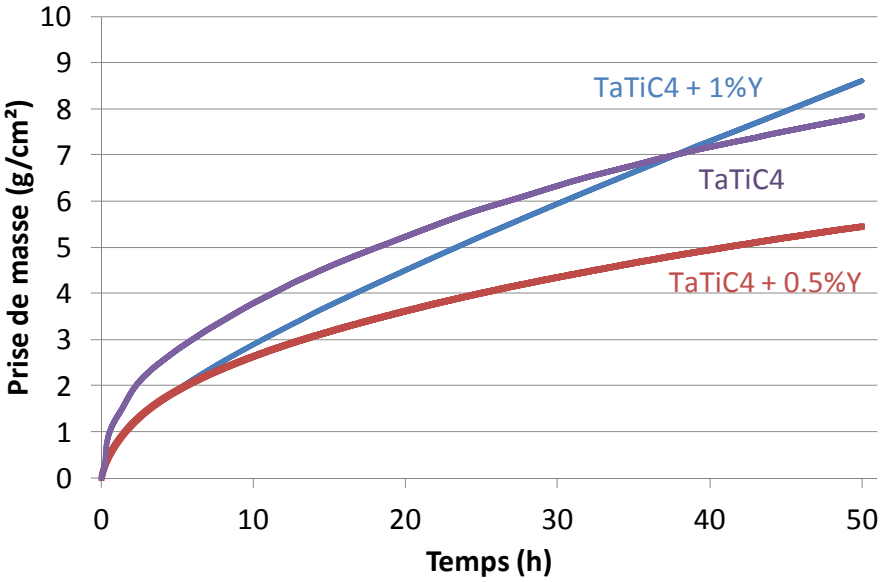


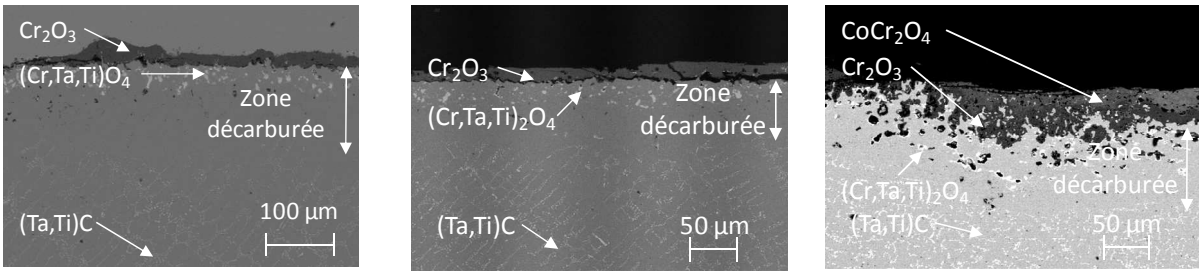
Figure VI-32 : Courbes de prises de masse pour les alliages TaTiC4 et TaTiC4 avec yttrium après 50h à 1200°C

Tableau VI-8 : Influence de l'addition d'yttrium sur le comportement en oxydation (Kp, Kv, Δm/S).

Alliage	Kp x10^{12} ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Kv x10^{9} ($g.cm^{-2}.s^{-1}$)	Prise de masse finale (mg/cm^2)
TaTiC4	291	18,4	7,85
TaTiC4 + 0,5%Y	111	6,7	5,45
TaTiC4 + 1%Y	linéaire		8,61

L'ajout d'yttrium, en faible quantité, a permis d'améliorer la résistance à l'oxydation de cet alliage, d'une part en conservant la cinétique parabolique et d'autre part en diminuant les constantes d'oxydation parabolique Kp et de volatilisation Kv d'un facteur avoisinant 3. L'ajout d'une quantité trop importante modifie la cinétique d'oxydation qui devient linéaire dès les premiers temps d'exposition, due à la présence de la phase riche en yttrium.

Les états de surface sont présentés dans la Figure VI-33.



TaTiC4 TaTiC4 + 0,5Y TaTiC4 + 1Y

Figure VI-33 : Etats de surface pour les alliages TaTiC4 et TaTiC4 avec yttrium après 50h à 1200°C

La Figure VI-33 confirme les résultats observés sur les courbes de la Figure VI-32. Une seule couche, constituée de chromine, est présente en surface de l'alliage contenant 0,5% massiques en yttrium, comme observée pour l'alliage TaTiC4. L'épaisseur de cette couche est assez similaire pour les deux alliages, de l'ordre de 16 µm. Le liseré de $(Cr,Ta,Ti)_2O_4$ est toujours présent dans l'alliage contenant de l'yttrium. Cependant, l'épaisseur de la zone décarburée semble bien moins importante dans l'alliage contenant 0,5% d'yttrium.

En ce qui concerne l'alliage TaTiC4 + 1%Y, il présente un moins bon comportement en oxydation. En plus de la chromine à l'interface alliage-oxyde, le spinelle $CoCr_2O_4$ est observé à la surface, conséquence de l'oxydation d'une partie de la matrice. L'interface oxyde-métal est très accidentée. Toutes ces observations confirment la moins bonne résistance à l'oxydation de l'alliage à 1% Y.

La Figure VI-34 présente les profils de concentration en chrome, en tantale et en titane après 50h à 1200°C pour ces trois alliages.

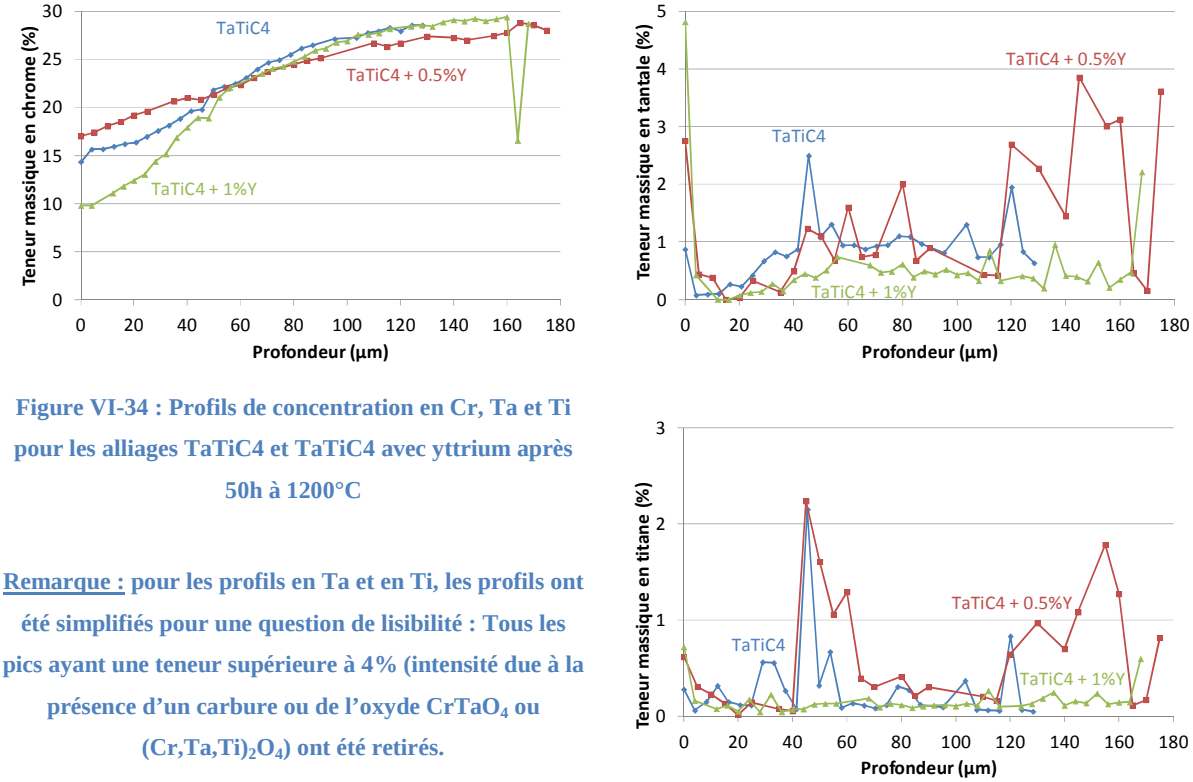


Figure VI-34 : Profils de concentration en Cr, Ta et Ti pour les alliages TaTiC4 et TaTiC4 avec yttrium après 50h à 1200°C

Remarque : pour les profils en Ta et en Ti, les profils ont été simplifiés pour une question de lisibilité : Tous les pics ayant une teneur supérieure à 4% (intensité due à la présence d'un carbure ou de l'oxyde $CrTaO_4$ ou $(Cr,Ta,Ti)_2O_4$) ont été retirés.

La teneur en chrome à la surface de l'alliage à 0,5%Y est plus élevée que celle de l'alliage de base en accord avec le caractère toujours chromine-formeur en surface. Cette teneur supérieure peut s'expliquer par une substitution possible du chrome par de l'yttrium dans la chromine lors de l'édification de la couche de chrome.

La teneur en chrome en surface de l'alliage à 1% est plus faible (9,8%) et confirme le moins bon comportement en oxydation de cet alliage. En effet, la teneur en chrome en surface ne permet plus à l'alliage de résister à haute température ce qui contribue à l'oxydation d'une partie de la matrice avec pour conséquence la formation d'autres oxydes en plus de la chromine en surface tel que le spinelle $CoCr_2O_4$.

Les profils en tantale et en titane sont fortement perturbés par la présence le long de ceux-ci de carbures ou d'oxydes contenant du tantale ou du titane, les rendant difficilement exploitables.

Toutes ces observations tendent à montrer qu'il existe une teneur limite en yttrium au-dessus de laquelle le comportement en oxydation se dégrade. En effet, l'alliage à 1% en yttrium présente une cinétique linéaire de prise de masse en accord avec la présence en surface de plusieurs oxydes après essai (chromine, spinelle).

Pour l'alliage contenant 0,5% d'yttrium, les résultats obtenus montrent une amélioration du comportement en oxydation. Cela a été expliqué dans les travaux de Stott *et al.* [4]. En effet, si l'yttrium permet une édification plus rapide de la couche de chromine dans les premiers temps d'exposition, celle-ci permet à l'alliage d'avoir plus rapidement une protection contre l'oxydation. Ainsi, la constante d'oxydation Kp ainsi que la prise de masse finale sont réduites, traduisent donc une meilleure résistance à l'oxydation. Cette édification plus rapide est due à la formation, dans les premiers temps, d'autres oxydes que la chromine, comme Y_2O_3 ou $YCrO_3$ qui vont servir de sites de germination pour la formation de la couche de chromine. Cette couche se développe donc plus rapidement permettant d'une part de consommer moins de chrome et donc de réduire la profondeur de la zone déchromisée et d'autre part, d'avoir en surface des teneurs en chrome plus importantes en surface comme observé sur le profil de concentration en chrome. L'yttrium n'a par contre pas d'influence sur la formation de l'oxyde $CrTaO_4$.

3.2.2 Oxydation cyclique

La Figure VI-35 présente les pertes de masse par oxydation cyclique pour les trois alliages.

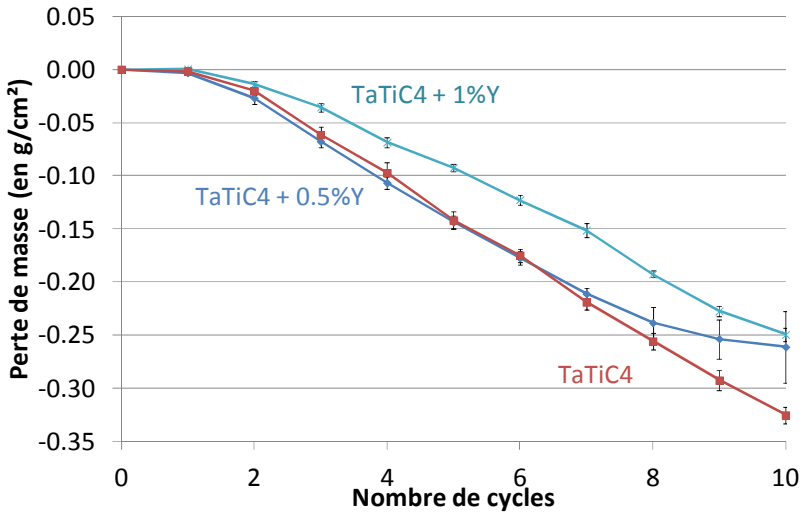
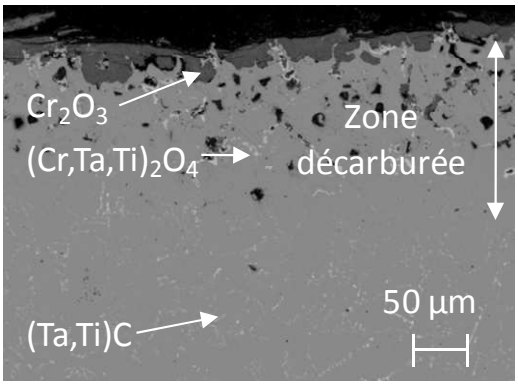


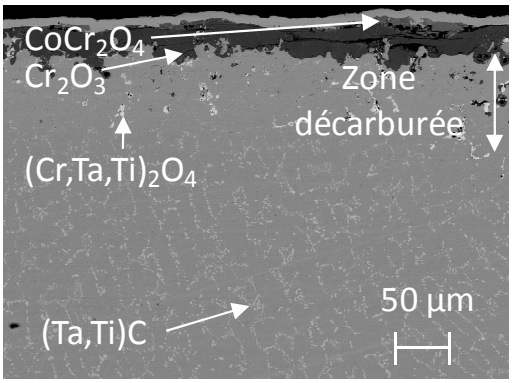
Figure VI-35 : Pertes de masse des alliages TaTiC4 et TaTiC4 enrichis en yttrium au cours des 10 cycles thermiques

L'ajout de 0,5% d'yttrium ne semble pas modifier la cinétique de perte de masse durant les 7 premiers cycles. A partir du cycle 8, un effet de stabilisation de la masse semble se produire dû au fait que les oxydes en surface de l'alliage ne s'écaillent plus. A plus forte quantité d'yttrium, il semble que l'alliage résiste mieux aux cycles thermiques, la perte de masse de l'alliage étant moins fort.

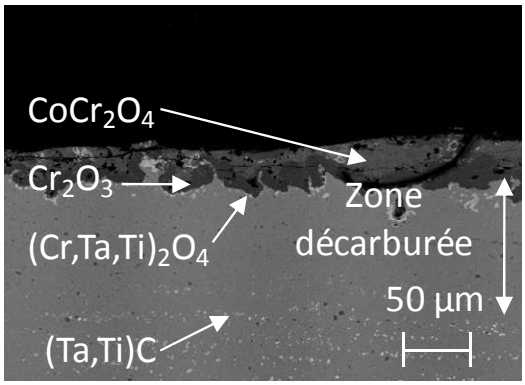
Les faciès d'oxydation sont présentés dans la Figure VI-36.



TaTiC4



TaTiC4 + 0,5Y



TaTiC4 + 1Y

Figure VI-36 : Etats de surface pour les alliages TaTiC4 et TaTiC4 avec yttrium après 10 cycles thermiques

L'interface alliage-oxyde de l'alliage de référence est relativement accidentée. La couche de chromine discontinue en surface et des nodules de chromine à l'intérieur de l'alliage se sont formés.

L'addition de 0,5% d'yttrium permet d'avoir une meilleure adhérence de la couche de chromine conduisent à une interface alliage-oxyde moins accidentée. De plus, la couche de chromine est continue. $CoCr_2O_4$ a été détectée en extrême surface. Ces observations permettent de montrer que cet alliage présente un meilleur comportement en oxydation cyclique grâce à une meilleure adhérence de la couche d'oxyde, expliquant le ralentissement de la perte de masse (Figure VI-37).

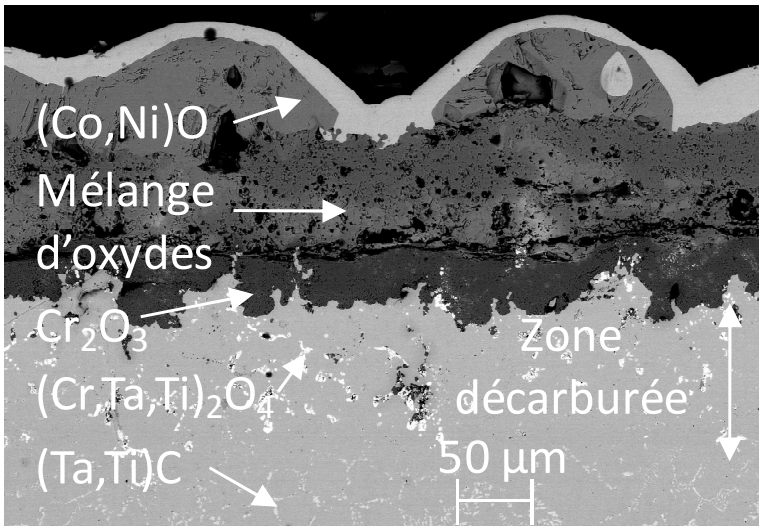


Figure VI-37 : Etats de surface pour l'alliage TaTiC4+0,5Y ayant conservé tous les oxydes en surface après 10 cycles thermiques

L'ajout d'une quantité plus importante (1% massique d'yttrium) améliore la résistance en oxydation cyclique. Cependant, l'état de surface semble dégradé. En effet, l'interface métal-oxyde est de nouveau accidentée avec une couche de chromine non continue à la surface de l'alliage, surmontée du spinelle $CoCr_2O_4$.

La profondeur décarburée est plus faible pour les alliages contenant de l'yttrium passant de 170 µm à environ 100 µm. Ceci est une des conséquences de l'édification plus rapide de la couche d'oxyde qui entraîne une oxydation moins importante de l'alliage.

Le liseré d'oxyde $(Cr,Ta,Ti)_2O_4$ est très faible pour les trois alliages comparé à celui observé en oxydation isotherme.

Les profils en concentration en chrome, en tantale et en titane présentés dans la Figure VI-38 nous permettent d'avoir des informations supplémentaires sur le meilleur comportement des alliages avec yttrium.

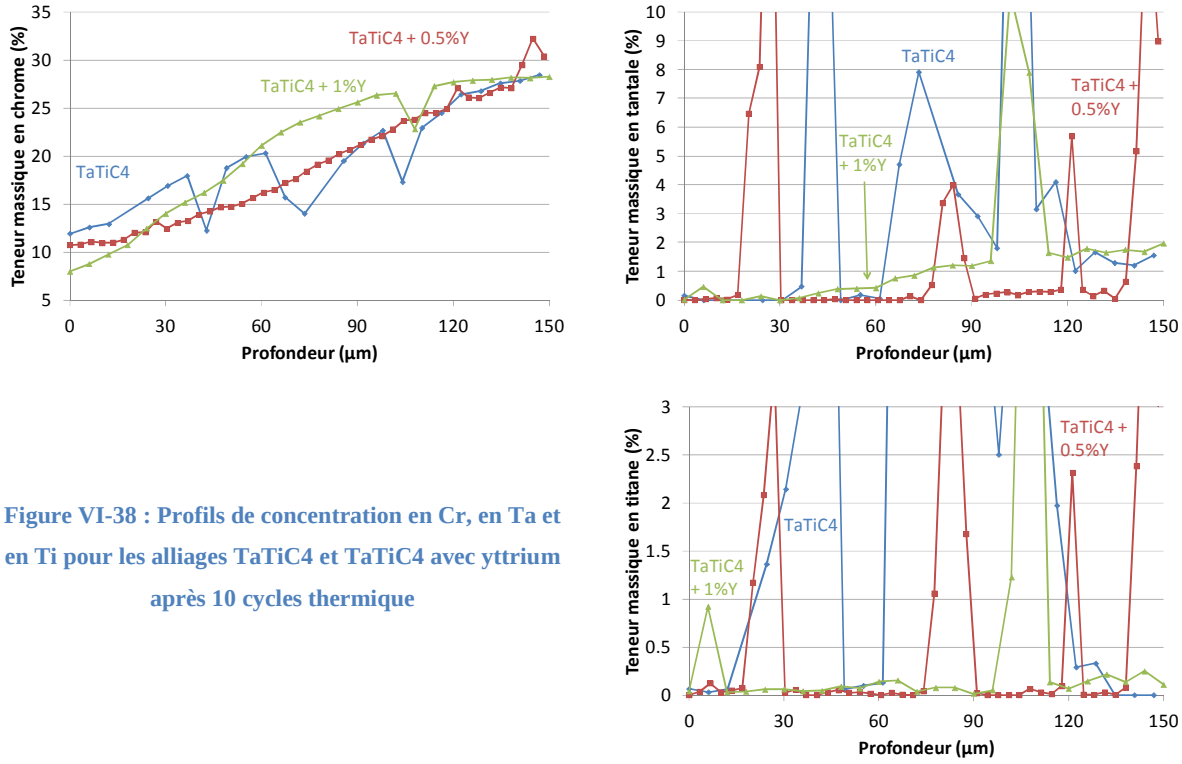


Figure VI-38 : Profils de concentration en Cr, en Ta et en Ti pour les alliages TaTiC4 et TaTiC4 avec yttrium après 10 cycles thermique

La teneur en chrome en surface est relativement similaire d'environ 11-12% entre l'alliage sans yttrium et celui avec 0,5%Y. La profondeur déchromisée semble être similaire. Ceci explique la similitude des courbes de pertes de masse entre ces deux alliages. La meilleure adhérence de la couche d'oxyde explique l'interface alliage-oxyde moins accidentée. L'ajout d'une plus grande quantité d'yttrium entraîne la diminution de la teneur en chrome en surface de l'ordre de 8% tandis que la profondeur déchromisée est similaire à celle des deux autres alliages. Si la perte de masse est réduite, l'interface alliage-oxyde est beaucoup plus accidenté à cause vraisemblablement de la présence de la phase $(Ni,Co,Cr)_5Y$.

En ce qui concerne les profils de concentration en tantale et en titane, leurs teneurs sont nulles en surface, puis un gradient croissant est visible de la surface vers l'alliage. Comme expliquée dans les paragraphes précédents, la dissolution des carbures, la diffusion

des éléments (Ta, Ti, Cr) et l'oxydation de ces derniers en $(Cr,Ta,Ti)_2O_4$ sont à l'origine de ce gradient.

Enfin, les oxydes perdus par écaillage ont été analysés par diffraction des rayons X. Les résultats sont présentés dans la Figure VI-39.

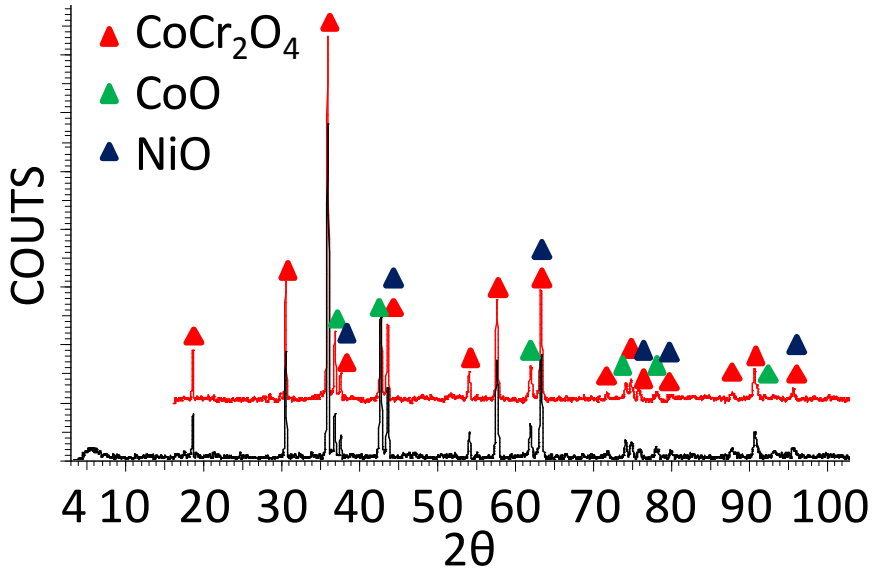


Figure VI-39 : Diffractogrammes des rayons X des oxydes perdus par écaillage pour les deux alliages avec yttrium

Les oxydes perdus sont identiques à ceux perdus pour l'alliage TaTiC4. La chromine semble donc, ici aussi, rester en surface de l'alliage et ne s'écaille pas.

3.3 Conclusions sur les alliages avec yttrium

L'addition d'yttrium a pu être réalisée grâce à l'utilisation d'un alliage-mère Ni_5Y. Ces travaux ont permis de localiser l'yttrium au sein de la matrice grâce à la technique « SIMS ». De plus, ils ont mis en évidence l'existence d'une teneur limite d'addition. En effet, l'ajout de 0,5% d'yttrium permet de conserver la microstructure et une bonne réfractarité. En plus grande quantité, il entraîne la formation d'une troisième phase, riche en yttrium, provoquant une diminution sensible de la réfractarité du matériau et une modification de la microstructure.

L'addition d'yttrium, en faible quantité (0,5%), au sein de l'alliage TaTiC4, a permis d'améliorer le comportement en oxydation grâce à une meilleure adhérence de la couche de

chromine, ce qui a permis de réduire la cinétique de prise de masse (oxydation isotherme) et a réduit l'écaillage (oxydation cyclique).

4. Conclusion

Deux voies ont été étudiées afin d'améliorer le comportement en oxydation : d'une part, un enrichissement en chrome de la surface d'alliages contenant du chrome en faible quantité à cœur et d'autre part, l'addition d'un élément réactif, l'yttrium.

La première voie étudiée a permis de définir les conditions de faisabilité de la méthode de pack-cémentation et de définir les conditions de réalisation (pack, température, …), notamment concernant la composition des alliages. Cette technique a ensuite été transposée avec succès sur des alliages dérivant du BCo69 et du TaTiC4 et appauvris en chrome. Les différentes durées de cémentation et de recuit ont permis d'obtenir des teneurs avoisinant les 30% massiques en chrome à la surface et des profondeurs d'enrichissement variables. L'oxydation des différents alliages enrichis a permis de constater qu'il est nécessaire d'avoir une bonne teneur en chrome en surface mais aussi une grande profondeur de diffusion du chrome. Les meilleurs résultats en oxydation isotherme ont été observés pour les alliages ayant été cémentés pendant 9h et recuits durant 100h, ce qui a conduit à retenir ces durées pour la suite des travaux. Cependant, en oxydation cyclique, la résistance des alliages enrichis en chrome en surface s'est révélée faible, caractérisée par une consommation totale du chrome ajouté par pack-cémentation lors des premiers cycles, ce qui a entraîné la dégradation partielle ou totale de l'alliage au bout des 10 cycles thermiques.

Les alliages excédentaires en tantale et appauvris en chrome ont, eux aussi, été enrichis en chrome à la surface. Les teneurs en chrome superficielles ont été assez différents entre les deux alliages : soit une bonne teneur en chrome en surface, équivalente à celle observée sur le BCo69-15Cr (alliage 6), soit une teneur moyenne en surface et plus faible que celle observée sur le BCo69-15Cr (alliage 14). De fait, lors de l'oxydation de ces alliages, l'absence d'une forte teneur en chrome à la surface a provoqué de fortes oxydations locales sur les faces et sur les arrêtes pour l'alliage 6 ou sur les arrêtes pour les deux alliages. Le comportement en oxydation de ces deux alliages ne nous a pas permis de les caractériser mécaniquement.

La seconde voie a consisté en l'addition d'un élément actif, l'yttrium, au sein de l'alliage TaTiC4. Ces travaux ont, premièrement, permis la localisation de l'yttrium au sein de la matrice et deuxièmement, ont montré l'existence d'une teneur limite d'addition. De plus, l'ajout d'yttrium a permis d'améliorer l'adhérence de la couche de chromine en surface de ces alliages avec pour résultat une diminution de la cinétique en oxydation isotherme et une réduction de l'écaillage en oxydation cyclique. Plusieurs phénomènes, décrits dans la littérature (Chapitre II p 37), seraient probablement intervenus au cours de l'oxydation à haute température des alliages étudiés ici mais aucun n'a pu être mis en évidence.

---

[1] J.W. LEE, J.G. DUH, "Mechanisms and diffusional kinetics of the hard chromizing process on carbon steels", *Proceeding of the Conference Multiphase Phenomena and CFD Modeling and Simulation Materials Processes, Charlotte (USA)*, **2004**

[2] V.R. BEHRANI, P.M. SINGH, "Corrosion behavior of aluminized and chromized carbon steel in fluctuating oxidizing-sulfidizing environments", *Proceeding of the conference Corrosion 2007, Nashville (USA)*, **2007**

[3] M. VILASI, "Etude de l'oxydation et de la corrosion à haute température des phases constitutives d'un alliage NiCoCrAlYTa", *Thèse de doctorat, Université de Nancy I*, **1989**

[4] F.H. STOTT, G.C. WOOD, J. STRINGER, "The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales", *Oxidation of Metals, 44(1-2), p113-145*, **1995**

Chapitre VII: Adaptation de la technique de pack-cémentation et de l'addition d'yttrium pour l'amélioration de la résistance à l'oxydation au fibrage à 1000-1050°C

Lors du fibrage à 1000-1050°C, les principales causes de la ruine des assiettes est l'oxydation par les gaz et la corrosion par le verre fondu. Dans le chapitre précédent, la résistance à l'oxydation des alliages, servant à fibrer à 1200°C, a pu être améliorée par deux méthodes : soit par un enrichissement en chrome de la surface, soit par l'ajout d'un élément actif au sein de la matrice : l'yttrium. L'objectif de ce chapitre est de constater si la transposition des deux méthodes citées ci-dessus peut améliorer le comportement en oxydation de l'alliage BCo19, alliage constitutif de certaines assiettes pour le fibrage à 1000-1050°C.

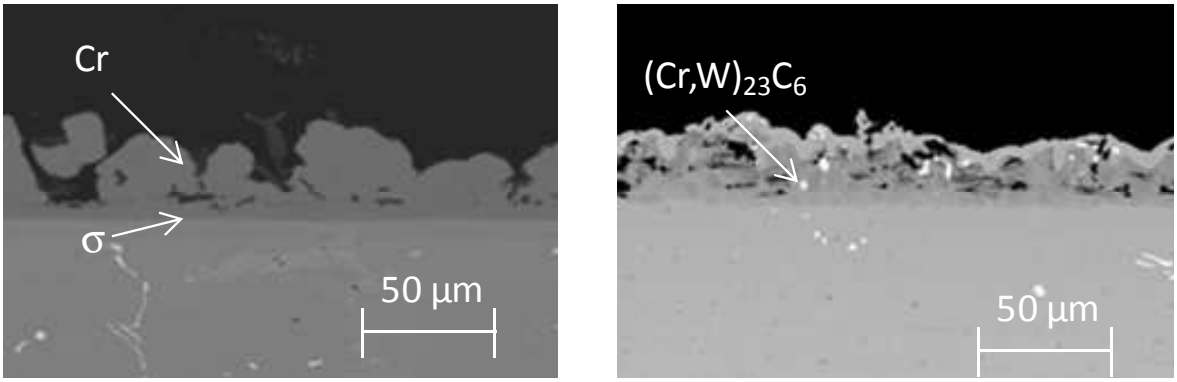
Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la transposition de la méthode d'enrichissement en chrome de la surface par pack-cémentation. La seconde partie du chapitre va se concentrer sur l'ajout d'yttrium au sein de l'alliage BCo19. Les caractérisations de ces alliages seront effectuées grâce à des tests d'oxydation isotherme et cyclique. De plus, la réfractarité sera contrôlée et des essais de fluage 3 points seront réalisés afin de vérifier que ces propriétés n'ont pas été dégradées.

1. Enrichissement superficiel en chrome et influence de la teneur en carbone

1.1 Cas de l'alliage de référence BCo19

Un revêtement à base de chrome a été réalisé en surface de l'alliage BCo19 dans le but d'améliorer la résistance à l'oxydation. Pour le réaliser, la technique de pack-cémentation, utilisée au chapitre 6, a été appliquée sur cet alliage. Les durées et températures pour la cémentation et le recuit sont les mêmes qu'au chapitre précédent : 9h à 1050°C pour la cémentation et 100h à 1200°C pour le recuit.

La Figure VII-1 montre les états de surface après 9h de cémentation et après 100h de recuit.



BCo19 C9 BCo19 C9R100

Figure VII-1 : Etats de surface de l'alliage BCo19 après 9h de cémentation (à gauche) et après 100h de recuit (à droite)

A l'issue de la cémentation, une couche constituée majoritairement de chrome pur est obtenue en surface de l'alliage. Au-dessus de cette dernière est aussi apparue une couche de phase σ.

Après le recuit, une couche de carbures de chrome et de tungstène est visible à la surface de l'alliage. Elle a été identifiée par diffraction des rayons X comme étant $(Cr,W)_{23}C_6$. Cette couche est due à la présence des carbures de chrome et de tungstène au sein de la matrice de l'alliage BCo19. De plus, en-dessous de cette couche de carbures, on peut noter que l'alliage a perdu ces carbures.

La Figure VII-2 présente les profils de concentration en chrome, en tantale et en tungstène obtenus au travers de la surface et de la sub-surface de l'alliage cémenté et recuit.

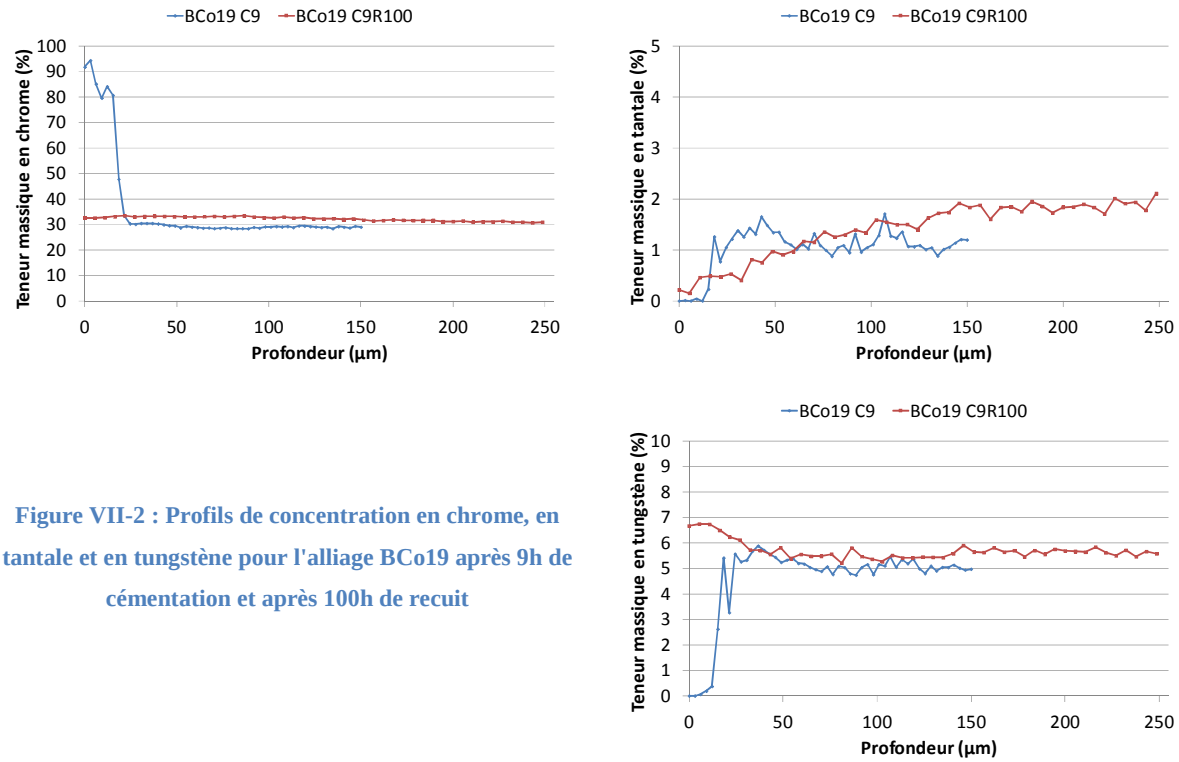


Figure VII-2 : Profils de concentration en chrome, en tantale et en tungstène pour l'alliage BCo19 après 9h de cémentation et après 100h de recuit

Les profils de concentration en chrome de la Figure VII-2 confirment la présence d'une couche de chrome pur en surface de l'alliage cémenté durant 9h. Après le recuit, la phase $(Cr,W)_{23}C_6$ n'apparaît pas sur le profil car celui-ci a été réalisé à partir de l'interface « couche de carbures – alliage » (suite à un problème lors des premiers points du profil au sein de la couche de carbures). La diffusion des différents éléments présents dans l'alliage entraîne tout de même un léger enrichissement en sub-surface de l'alliage, avec une teneur en chrome en surface d'environ 32,5% qui diminue progressivement pour atteindre la teneur nominale de l'alliage (29%) sur une profondeur d'environ 170 µm.

Après la cémentation, les teneurs en tantale et en tungstène sont quasiment égales à zéro sur une profondeur équivalente à celle de la couche de chrome pur. Au-delà, leurs teneurs augmentent rapidement pour atteindre celles généralement observées au cœur de l'alliage BCo19. Toutefois, la dissolution des carbures en sub-surface (TaC ou $(Cr,W)_{23}C_6$) entraîne un léger enrichissement en ces deux éléments Après le recuit, les carbures $(Cr,W)_{23}C_6$ et TaC se sont dissociés en sub-surface permettant au carbone de diffuser vers la surface afin d'y former la couche de carbures externe. Le tungstène est resté dans la sub-

surface tandis que le tantale a diffusé vers la zone enrichie en chrome, créant un gradient de concentration.

Ce phénomène observé sur l'alliage BCo19 est assez similaire à celui observé pour l'alliage ternaire Co-10Cr-1C, décrit dans le Chapitre VI 1.1.2. Contrairement à l'alliage ternaire, la présence simultanée des deux types de carbures (TaC et $Cr_{23}C_6$) permet la formation d'une couche de chrome pur en surface et d'un léger enrichissement en chrome de la sub-surface pendant la pack-cémentation. Mais le recuit à 1200°C déstabilise les carbures mixtes de chrome-tungstène entraînant la formation d'une couche de carbures en surface comme observée pour l'alliage ternaire. Cependant, le chrome pur présent après la pack-cémentation a pu diffuser en surface de l'alliage lors du recuit permettant ainsi un enrichissement de la sub-surface malgré le développement simultané de la couche de carbures en surface.

Afin d'éviter la formation de cette couche de carbure en surface, des modifications de la teneur en carbone de l'alliage BCo19 ont été réalisées dans le but d'obtenir uniquement des carbures TaC au cœur de l'alliage.

1.2 Cas d'un alliage BCo19 à teneur en carbone abaissée

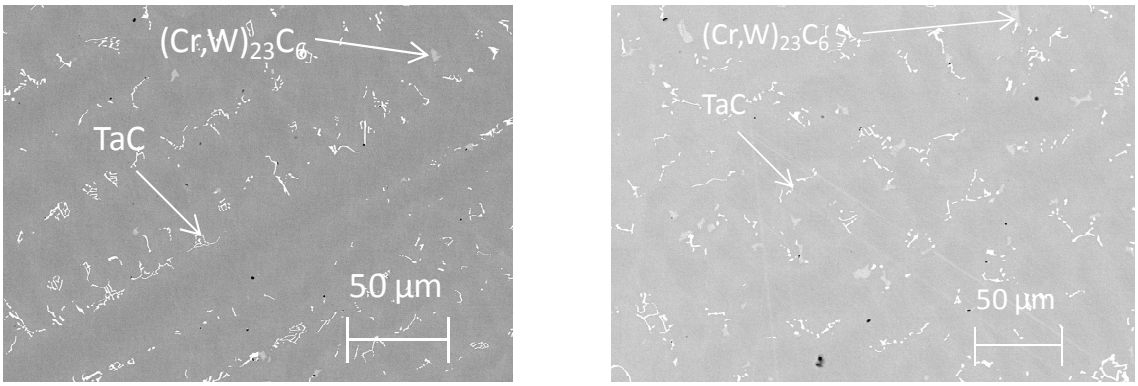
1.2.1 Compositions et microstructures

Lors des travaux réalisés par P. Berthod au sein du CRPAM pour Saint-Gobain, un alliage de composition quasiment similaire à l'alliage BCo19 a été développé ne contenant que des carbures TaC avec la même quantité que dans le BCo19 grâce à une réduction de la teneur en carbone. La composition de cet alliage, appelé BCo67, est donnée dans le Tableau VII-1. Cependant, les propriétés mécaniques de cet alliage s'en sont trouvées fortement diminuées et il n'a pas été conservé. Nous avons donc réalisé des compositions intermédiaires entre ces deux alliages afin d'observer la teneur en carbone pour laquelle seuls des carbures TaC sont présents au sein de l'alliage.

Tableau VII-1 : Compositions chimiques massiques

	Co	Cr	Ni	W	Ta	C	C/Ta (atomique)
BCo67 nominal	54,24	28,20	8,60	5,70	3,00	0,22	1,00
BCo19 - 0.25C	53,45	29,00	8,50	5,80	3,00	**0,25**	**1,26**
BCo19 - 0.30C	53,40	29,00	8,50	5,80	3,00	**0,30**	**1,51**
BCo19 - 0.35C	53,35	29,00	8,50	5,80	3,00	**0,35**	**1,76**
BCo19 nominal	53,30	29,00	8,50	5,80	3,00	0,40	2,00

Au vu du rapport atomique C/Ta, aucun des nouveaux alliages ne possèderait que des carbures TaC. Les alliages contenant potentiellement le moins de carbures de chrome ont été retenus : L'alliage à 0,25%C et l'alliage à 0,30%C. Les microstructures sont présentées dans la Figure VII-3



BCo19-0,25C BCo19-0,30C

Figure VII-3 : Microstructures des alliages BCo19 à 0,25% et 0,30% massiques en carbone

La Figure VII-3 confirme la présence des carbures TaC au sein de la matrice de l'alliage à 0,25%C mais aussi d'une faible quantité de carbures $(Cr,W)_{23}C_6$. Les carbures de chrome-tungstène sont visibles en plus grande quantité dans l'alliage BCo19-0,30C.

Afin de pouvoir observer l'influence de ces phases sur la réfractarité de l'alliage, des analyses thermiques différentielles ont été réalisées. Les résultats sont présentés dans la Figure VII-4.

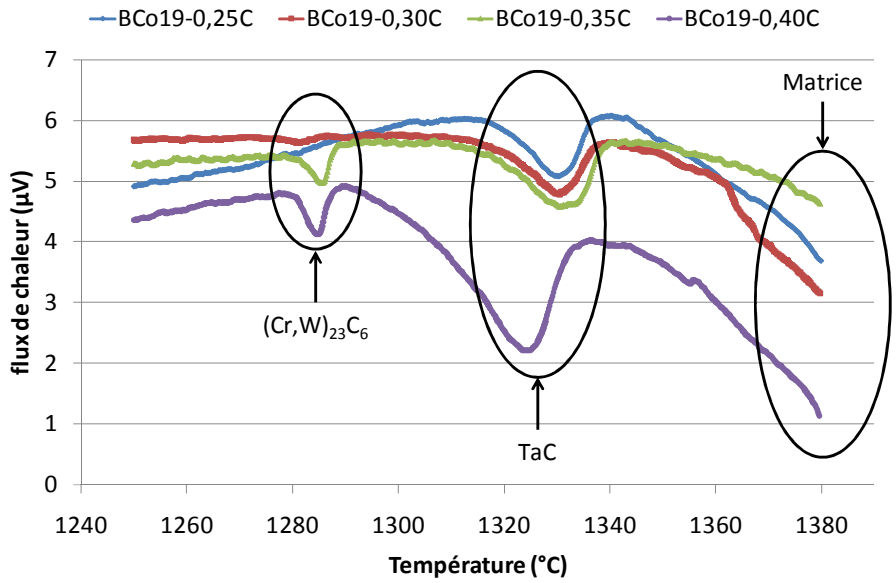


Figure VII-4 : Résultats de l'analyse thermique différentielle pour les alliages BCo19 et BCo19 à teneur réduite en C

La Figure VII-4 révèle une disparition progressive du pic des carbures de chrome et de tungstène avec la réduction de la teneur en carbone entraînant un gain en réfractarité pour l'alliage BCo19-0,25C. Pour ce dernier, la faible quantité de carbures $(Cr,W)_{23}C_6$ n'a pas d'influence sur la température de début de fusion de l'alliage. Pour les alliages contenant 0,30 et 0,35%C, la réfractarité est la même que celle de l'alliage BCo19 classique.

1.2.2 Enrichissement en chrome des alliages BCo19 à teneur réduite en carbone

La présence de carbures de chrome-tungstène à cœur au sein de l'alliage BCo19 a entraîné la formation d'une couche de carbures de chrome et de tungstène en surface lors de l'opération de pack-cémentation. L'absence totale ou quasi totale de ces carbures dans les alliages à basse teneur en carbone devrait nous permettre de réussir l'enrichissement à la sub-surface, en évitant la formation d'une couche de carbures. Les durées et les températures de la cémentation et du recuit ont été conservées afin de pouvoir les comparer avec les résultats précédents. Un traitement de précipitation secondaire a été appliqué dans le but de précipiter des carbures TaC secondaires, nécessaires à une bonne tenue mécanique de l'alliage.

La Figure VII-5 présente les microstructures des deux alliages BCo19 appauvris en carbone, après la cémentation C9, après le recuit C9R100 et après le traitement thermique TT.

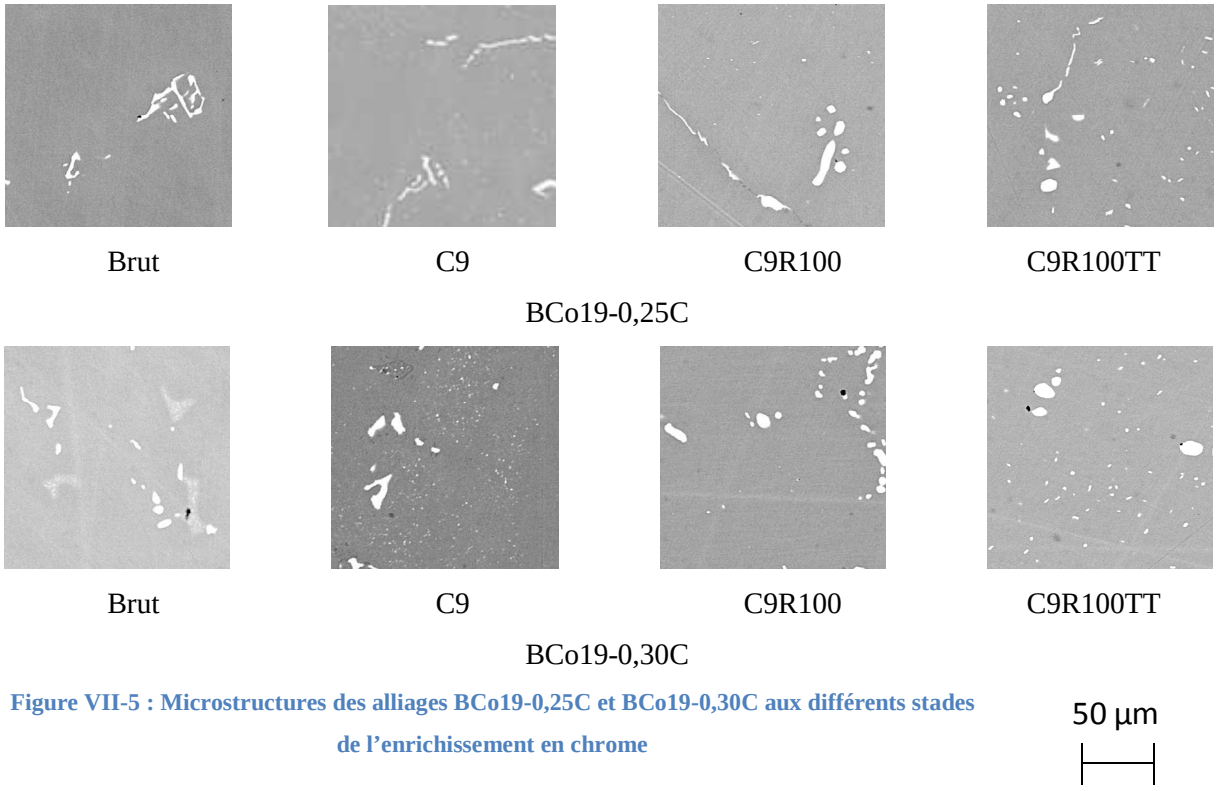
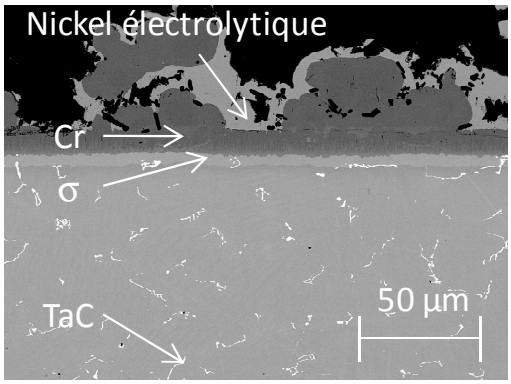


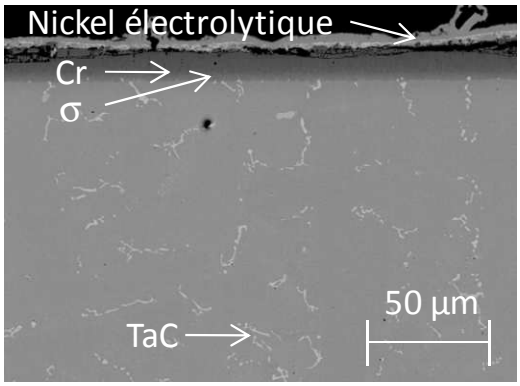
Figure VII-5 : Microstructures des alliages BCo19-0,25C et BCo19-0,30C aux différents stades de l'enrichissement en chrome

La Figure VII-5 montre que le traitement de cémentation entraîne la précipitation de carbures TaC secondaires dans les deux alliages. La disparition des carbures de chrome et de tungstène est observée pour l'alliage à 0,30C. Le recuit à 1200°C provoque une dissolution de ces carbures secondaires au sein de la matrice dans les deux cas. Si un traitement thermique de précipitation de carbures secondaires (10h à 1000°C) est appliqué à la suite du recuit, ces carbures secondaires réapparaissent et leur taille semble plus grosse qu'après la cémentation.

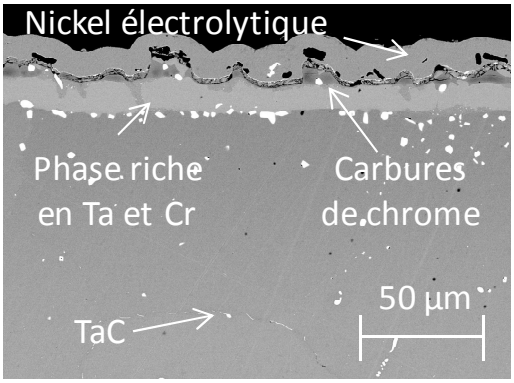
La Figure VII-6 présente les états de surface après la cémentation, après le recuit et après le traitement de précipitation des carbures secondaires.



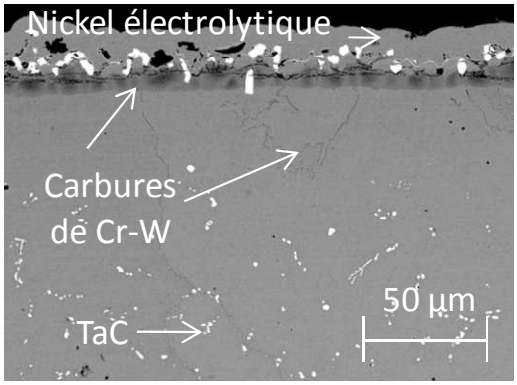
BCo19-0,25C C9



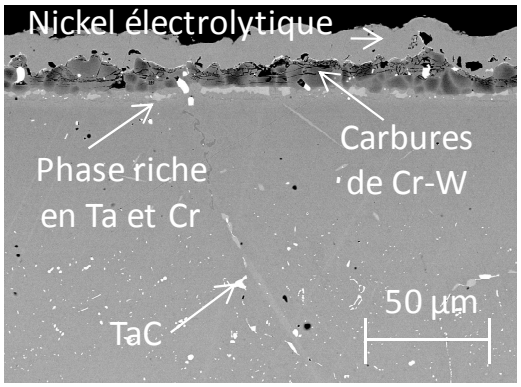
BCo19-0,30C C9



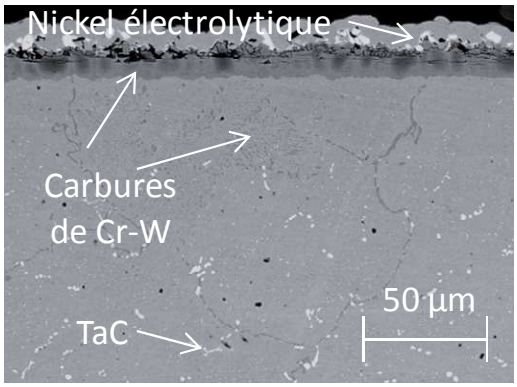
BCo19-0,25C C9R100



BCo19-0,30C C9R100



BCo19-0,25C C9R100TT



BCo19-0,30C C9R100TT

Figure VII-6 : Etats de surface des alliages BCo19 à 0,25% et 0,30% C après la cémentation et le recuit

Les profils de concentration en chrome, en tantale et en tungstène sont présentés dans la Figure VII-7.

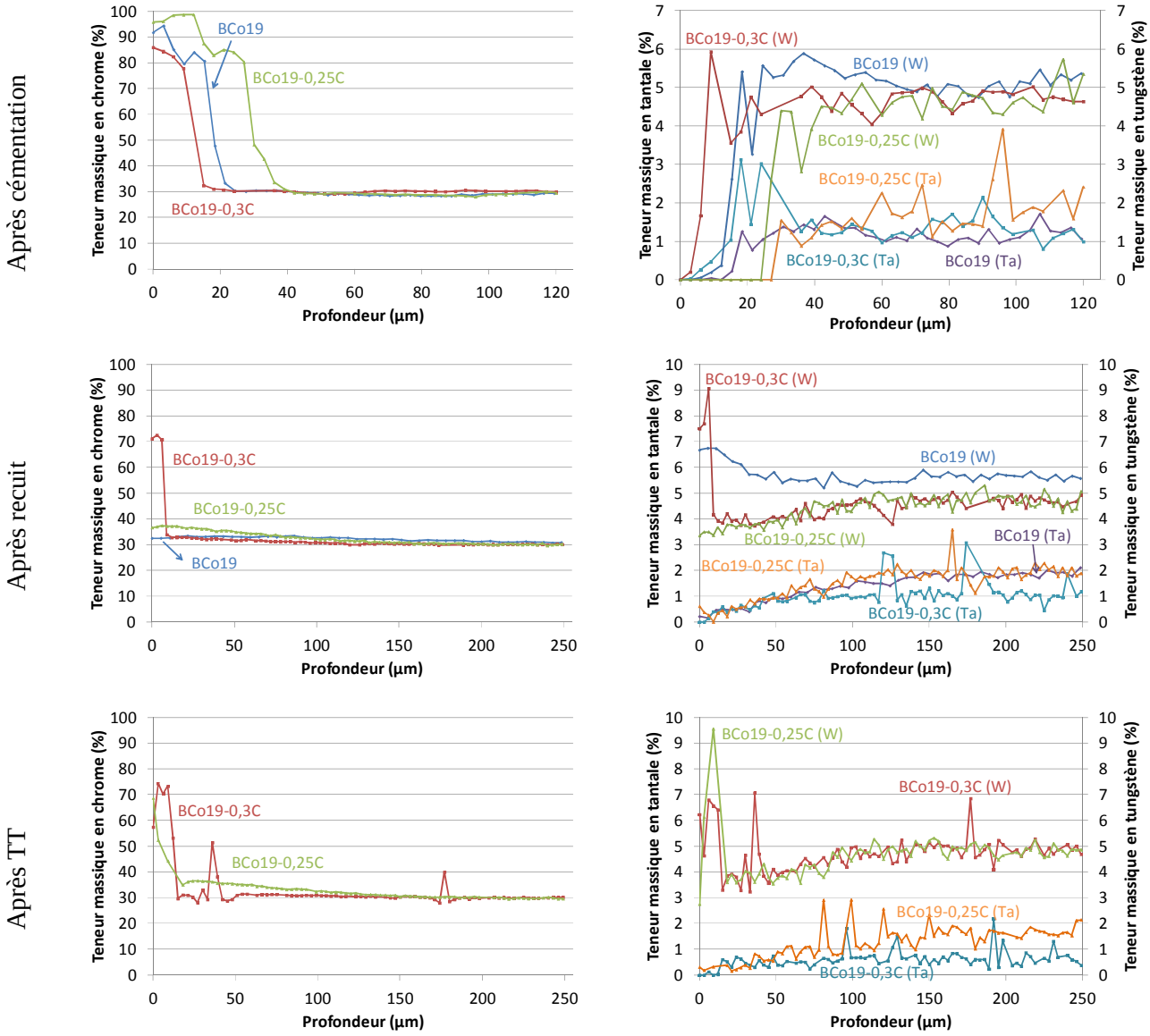


Figure VII-7 : Profils de concentration en chrome, tantale et tungstène après les différentes étapes de l'enrichissement

Après la cémentation, les deux alliages appauvris en carbone présente, comme l'alliage BCo19, une couche de chrome pur en surface. Cependant, les profils de concentration en tungstène révèlent que ce dernier a diffusé au sein de cette couche de chrome pur à l'interface « chrome pur – alliage ». Dans les deux cas, la phase σ est observée sous l'interface « chrome pur – alliage » comme dans le cas de l'alliage BCo19. La teneur en tantale est quasiment nulle sur une profondeur équivalente à la couche de chrome pur, puis au-delà de cette couche, elle augmente rapidement pour atteindre la teneur de l'alliage.

Par contre, les comportements de ces deux alliages diffèrent après le recuit :

- Pour **l'alliage BCo19-0,25C**, une phase riche en tantale et en chrome est présente à la surface surmontée d'îlots de carbures de chrome et de tungstène. Ils se sont formé grâce au carbone en excès dans la matrice (C/Ta = 1,26). Le profil de concentration en chrome révèle un enrichissement en cet élément avec une teneur en surface de l'ordre de 37% qui diminue progressivement sur une profondeur de 150 µm.

  Une zone sans carbures est visible en surface. Les éléments respectifs (C, Cr, Ta, W) des carbures passent en solution solide. La diffusion des éléments au sein de la sub-surface enrichi en chrome entraine des gradients de concentration en tantale et en tungstène croissants de la surface vers l'alliage
- En ce qui concerne **l'alliage avec 0,30%C** le résultat est sensiblement similaire à celui observé pour l'alliage BCo19 classique avec l'apparition d'une couche de carbures en surface. Cependant, l'épaisseur de cette couche est plus faible, du fait de la quantité de carbone plus faible par rapport à celle présente dans l'alliage BCo19. Le profil de concentration en chrome confirme la présence de cette couche et celui en tungstène montre sa présence au sein de celle-ci. De plus, un faible enrichissement en chrome est obtenu en surface avec une teneur d'environ 32% en surface sur une profondeur de 150 µm.

  Une zone dépourvue de carbures interdendritiques TaC et de $(Cr,W)_{23}C_6$ est observée en surface. Au sein de cette zone, des carbures de chrome et de tungstène ont précipité le long des joints de grains. Pour cet alliage, le tantale et le tungstène ont ainsi diffusé au sein de la zone enrichis et des gradients de concentration sont alors observés sur les profils de concentration en ces éléments.

Enfin, après le traitement de précipitation, une couche de carbures est observée en surface des deux alliages appauvris en carbone. Toutefois, les profils de concentration en chrome révèlent que l'enrichissement en chrome créé à la surface est conservé. Cette couche s'épaissit dans le cas du BCo19-0,30C passant d'environ 6,5 à 10 µm. Dans le cas de l'alliage BCo19-0,25C, la phase riche en tantale et en chrome a disparu au profit de ces carbures. Le carbone en excès, non piégé dans les carbures TaC (C/Ta = 1,26), a permis la formation d'une couche de carbures continue en surface. La zone sans carbures interdentritiques est toujours présente pour les deux alliages, ainsi que la précipitation de carbures de chrome aux joints de

grains de l'alliage Bco19-0,30C. Ce traitement n'a pas eu d'influence sur les profils en concentration en Ta et en W par rapport aux valeurs obtenues après le recuit.

1.3 Comportement en oxydation isotherme

Le comportement en oxydation de ces alliages appauvris en carbone, enrichis ou non en chrome par pack-cémentation, a été caractérisé en effectuant un essai d'oxydation isotherme de 50h à 1200°C, qui a été ensuite comparé à celui de l'alliage BCo19 classique. Les résultats sont donnés dans la Figure VII-8 pour l'alliage BCo19-0,25C et dans la Figure VII-9 pour le BCo19-0,30C.

Figure VII-8 Courbes de prise de masse à 1200°C pour la série d'alliage BCo19-0,25C

<u>Remarque :</u> Courbe de l'alliage BCo19-0,25%C C9R100 stoppé au bout de 37h suite à un arrêt de la thermobalance

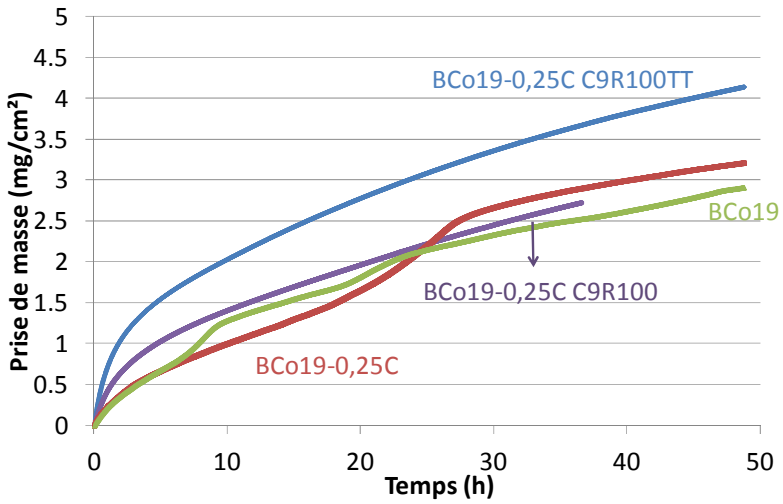
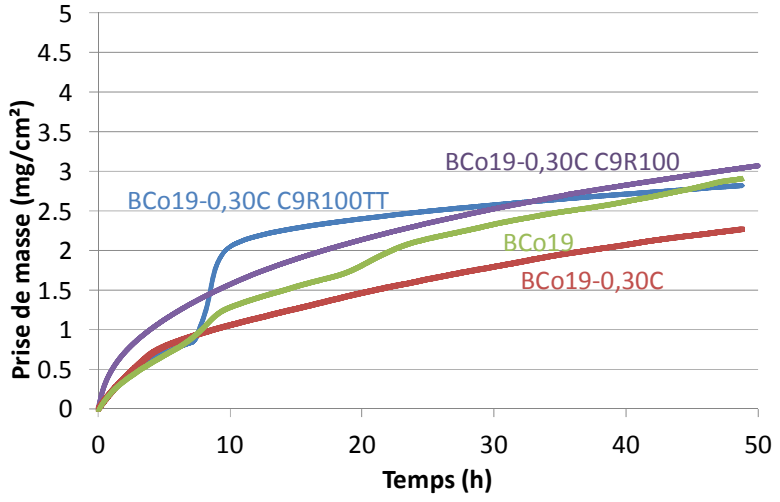


Figure VII-9 Courbes de prise de masse à 1200°C pour la série d'alliage BCo19-0,30C



La présence sur de nombreuses courbes de sauts de prises de masse n'a pas permis de déterminer les constantes d'oxydation parabolique Kp et de volatilisation de la chromine Kv pour tous les thermogrammes. De fait, des valeurs ont été calculées à titre indicatif et la comparaison sera faite à l'aide des prises de masse finales et de l'allure générale des courbes. Les résultats sont présentés dans le Tableau VII-2.

Tableau VII-2 : Influence de la tenue en chrome sur le comportement en oxydation (Kp, Kv, Δm/S)

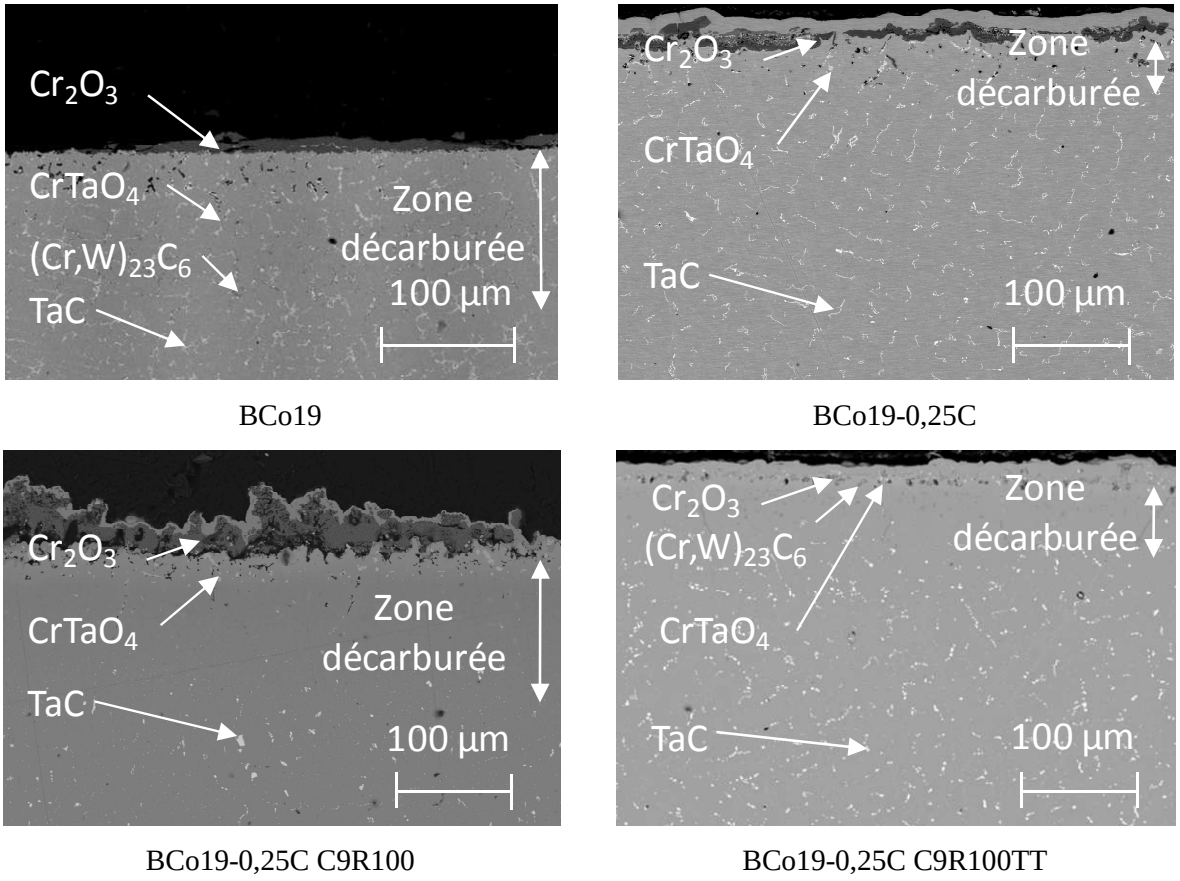
Alliage	Kp x10^{12} ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Kv x10^{9} ($g.cm^{-2}.s^{-1}$)	Prise de masse finale (mg/cm^2)
BCo19	21,5	18,8	2,94
BCo19-0,25C	18,1*	/	3,24
BCo19-0,25C C9R100	30*	/	2,73 (37h)
BCo19-0,25C C9R100TT	84	9,40	4,19
BCo19-0,30C	17,5	1,15	2,29
BCo19-0,30C C9R100	55,8	1,09	3,07
BCo19-0,30C C9R100TT	/ **		2,84

*** : valeur de Kp obtenue avec l'équation à cause de la présence de sauts d'oxydation :** $^{\Delta m}/_{S} = \sqrt{Kp \times t}$

**** : pas de possibilité d'obtenir une valeur avant la présence de saut de prise de masse**

Les courbes de la Figure VII-8 et de la Figure VII-9 révèlent que le comportement en oxydation des alliages appauvris en carbone et sans enrichissement en chrome est assez similaire à l'alliage BCo19 de référence. Les alliages revêtus possèdent, quant à eux, une résistance à l'oxydation moins bonne que les alliages non revêtus. En effet, leur prise de masse finale est généralement supérieure. Une exception est à noter pour l'alliage BCo19-0,30%C C9R100TT qui présente un saut de prise de masse important dans les premières heures (7h), vraisemblablement dû au décollement de la couche de carbures en surface, laissant alors le métal nu au contact de l'atmosphère oxydante. La pente au-delà de ce saut est alors très faible. L'enrichissement en chrome de la surface peut expliquer cette cinétique lente.

La Figure VII-10 présente les faciès d'oxydation de l'alliage BCo19 et BCo19-0,25C et ceux de l'alliage BCo19-0,30C sont dans l'Annexe 4.



BCo19 BCo19-0,25C

BCo19-0,25C C9R100 BCo19-0,25C C9R100TT

Figure VII-10 : Etats de surface des alliages BCo19 et BCo19-0,25C après 50h à 1050°C

L'état de surface de l'alliage **BCo19-0,25C** ressemble à celui de l'alliage de référence avec une couche de chromine en surface et avec une zone décarburée au sein de laquelle des oxydes mixtes chrome-tantale sont présents. L'absence de chromine à certains endroits révèle un décrochement de cet oxyde lors du refroidissement.

Pour l'alliage revêtu **BCo19-0,25C C9R100**, une couche de chromine d'épaisseur assez variable (en moyenne 30 µm) et poreuse est visible en surface de l'alliage. Elle est suivie d'une zone décarburée contenant très peu d'oxydes Ta_2O_5 ou $CrTaO_4$. De plus, les carbures à cœur sont très fragmentés.

Enfin, l'alliage **BCo19-0,25C C9R100TT** présente un faciès d'oxydation où l'oxyde s'est totalement décroché au refroidissement. Une zone décarburée est présente avec très peu d'oxydes. Les carbures sont aussi très fragmentés avec une forme arrondie.

Pour les alliages à 0,30% massiques de carbone, une couche de chromine est observée en surface des alliages **BCo19-0,30C** et **BCo19-0,30C C9R100**. Des oxydes $CrTaO_4$ sont présents pour l'alliage **BCo19-0,30C**. En ce qui concerne l'alliage **BCo19-0,30C-C9R100TT**, une oxydation interne, avec la présence de la chromine, est observe en sub-surface de l'alliage. Cette oxydation résulte de l'oxydation de la couche de carbures présente avant le test d'oxydation.

La Figure VII-11 présente les profils de concentration en chrome, en tungstène et en tantale de l'alliage BCo19 et des alliages BCo19-0,25C et BCo19-0,30C.

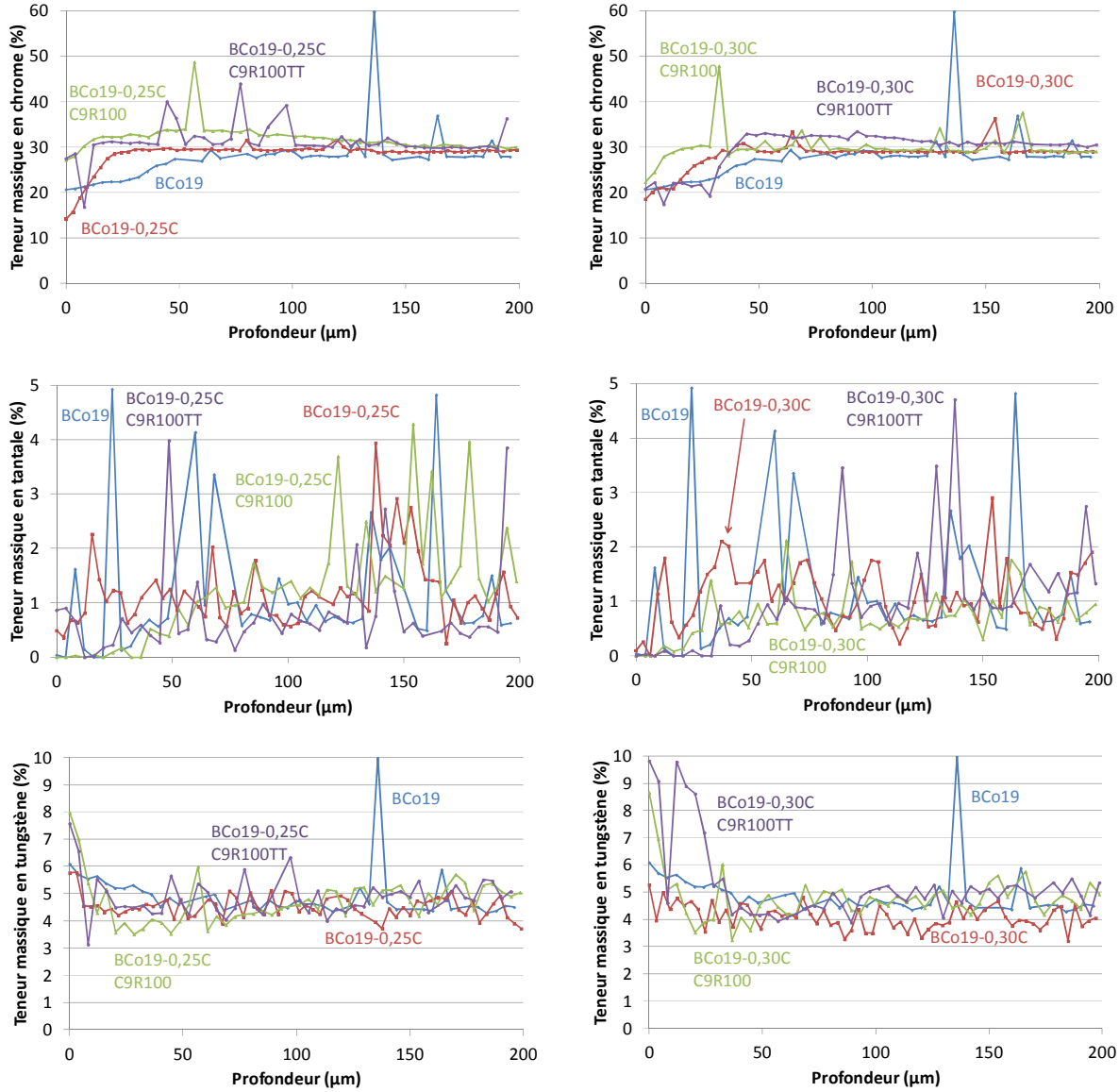


Figure VII-11 : Profils de concentration en Cr, Ta et W pour les alliages BCo19, BCo19-0,25C et BCo19-0,30C après 50h à 1050°C

Remarque, les profils de concentration en tantale sont donnés à titre indicatif. Ces fortes variations sont dues à la présence de l'oxyde $CrTaO_4$ ou des carbures TaC le long du profil.

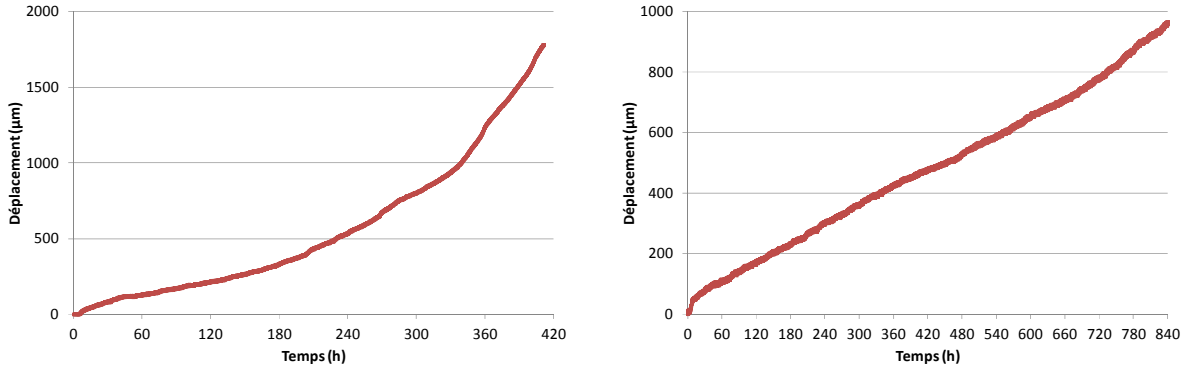
En ce concerne les alliages à 0,25%C, l'alliage non revêtu présente une teneur en chrome en surface plus faible que l'alliage BCo19. L'enrichissement en chrome de la sub-surface de ces alliages permet, après le test d'oxydation, d'avoir des teneurs plus élevées en surface, de l'ordre de 27% massiques en chrome. De plus, une "bosse" sur le profil de concentration en chrome est observée pour les deux alliages enrichis avec des teneurs maximales de 34 et 32% pour les alliages BCo19-0,25C C9R100 et BCo19-0,25C C9R100TT. Comme expliquée pour les alliages BCo69 et TaTiC4 enrichis et oxydés, cette "bosse" montre que le chrome incorporé en sub-surface lors de la cémentation et du recuit n'a pas été consommé lors de l'oxydation.

Dans le cas des alliages contenant 0,3% de carbone, la teneur en chrome en surface est similaire pour les trois alliages d'environ 20% massiques. L'alliage BCo19-0,30C C9R100TT présente une stabilisation de la teneur en chrome sur une trentaine de micromètres correspondant à l'oxydation interne observée pour cet alliage. Comme précédemment, une "bosse" sur le profil de concentration en chrome est observée pour les alliages enrichis. Contrairement à l'alliage BCo19-0,25C, elle est plus importante pour l'alliage ayant subi le traitement thermique avec des valeurs maximales de 30% et 34% pour les alliages BCo19-0,30C C9R100 et BCo19-0,30C C9R100TT

Les profils de concentration en tungstène montrent pour tous les alliages une augmentation de la teneur en surface, avoisinant les 5,5-6%. Cette teneur diminue ensuite pour atteindre les 5% généralement observés au sein de l'alliage. Comme précédemment expliquée, cette augmentation provient de la dissolution des carbures en sub-surface.

1.4 Tenue mécanique

La Figure VII-12 montre les résultats en fluage 3 points pour les alliages BCo19-0,25C et BCo19-0,30C, cémentés pendant 9h, recuits durant 100h et ayant subi le traitement de précipitation de carbures secondaires.



BCo19-0,25C C9R100TT BCo19-0,30C C9R100TT

Figure VII-12 : Courbes de déformation pour les essais de fluage à 1025°C sous une charge de 31 MPa pour les alliages BCo19 à 0,25C et 0,30C, enrichis en surface

Tableau VII-3 : Vitesses de déformation des alliages BCo19-0,25C et BCo19-0,30C, enrichis à 1025°C sous une charge 31 MPa

Alliage	Vitesse de fluage ($\mu m.h^{-1}$)
BCo19D	0,71
BCo19-0,25C C9R100TT	1,69 (180h)
BCo19-0,30C C9R100TT	1,03

Il faut tout d'abord noter que l'alliage servant de référence est légèrement différent de celui utilisé : l'alliage BCo19D est un alliage BCo19 avec des teneurs modifiées en tantale (3 à 2%), en tungstène (5,8 à 4,5%) et en fer (3 à 2,4%).

Les deux alliages appauvris en carbone et cémentés possèdent des vitesses de déformation assez proche de l'alliage BCo19D. Cependant, la vitesse de déformation de l'alliage à 0,25%C accélère brutalement après 180h tandis que la vitesse du second alliage reste constante à environ 1 $\mu m.h^{-1}$ après 840h d'expérimentation.

Comme précisée précédemment, seule une expertise des éprouvettes pourront nous permettre d'expliquer ces comportements.

1.5 Conclusions

L'enrichissement de la surface de l'alliage BCo19 a entrainé le développement d'une couche de carbures en surface, suivie d'un enrichissement en chrome de la sub-surface. Cette couche de carbures est due à la présence des carbures $M_{23}C_6$.

A la suite de ces résultats, la cémentation en chrome a été réalisée sur des alliages appauvris en carbone (0,25 et 0,30%C), afin d'obtenir des alliages ne contenant que des carbures TaC. Sur ces alliages, un enrichissement en chrome a été observé. Cependant, le rapport atomique C/Ta de ces alliages étant toujours supérieur à 1, une couche de carbures s'est tout de même formée en surface lors du recuit ou lors du traitement de précipitation des carbures secondaires.

Les résultats en oxydation isotherme ont montré des comportements corrects pour ces alliages appauvris en carbone et enrichis en chrome. Les prises de masse finales sont du même ordre de grandeur que celui de l'alliage BCo19 classique. De plus, certains alliages présentent sur le profil de concentration en chrome après l'oxydation une bosse qui montre que tout le chrome incorporé par pack-cémentation n'a pas été consommé par l'oxydation.

Enfin, un alliage (BCo19-0,30C C9R100TT) présente des propriétés mécaniques équivalentes à celles obtenues pour l'alliage BCo19 classique.

2. L'alliage BCo19 additionné d'yttrium

La seconde voie susceptible d'apporter une amélioration de la résistance à l'oxydation est l'addition d'un élément réactif, comme l'yttrium. Comme dans les alliages pour le fibrage à 1200°C, l'addition d'yttrium a été réalisée sur l'alliage BCo19 dans le but d'avoir un meilleur comportement en oxydation, sans pour autant dégrader les autres caractéristiques de l'alliage comme la microstructure, la température de début de fusion ou la résistance au fluage.

Par commodité, le nom des alliages sera composé du nom de l'alliage BCo19 suivi de la teneur d'yttrium additionnée et de l'alliage-mère ayant servi à l'additionner.

2.1 Compositions, températures de début de fusion et microstructures

Dans le Chapitre VI 3.1, nous avons pu observer que l'ajout d'une trop grande quantité d'yttrium pouvait être néfaste pour les propriétés de l'alliage avec par exemple l'apparition d'une nouvelle phase entraînant la diminution de la température de début de fusion.

De fait, nous avons choisi d'additionner 0,5% massiques d'yttrium au sein de l'alliage. Deux alliages-mère ont été utilisés : l'alliage Ni_5Y, aussi utilisé dans le Chapitre VI 3 et l'alliage Co_5Y, si une industrialisation venait à être réalisée. Quel que soit l'alliage-mère utilisé, la composition de l'alliage avec de l'yttrium est donnée dans le Tableau VII-4.

Tableau VII-4 : Compositions massiques des alliages BCo19 et BCo19-0,5Y

Alliage	Co	Cr	Ni	Ta	W	C	Fe	Si	Y
BCo19	Base	29,0	8,5	3,0	5,8	0,40	2,5-3,5	0,2-0,4	/
BCo19-0,5Y	Base	29,0	8,5	3,0	5,8	0,40	2,5-3,5	0,2-0,4	**0,5**

Les températures de début de fusion des différents alliages ont été mesurées par analyse thermique différentielle :

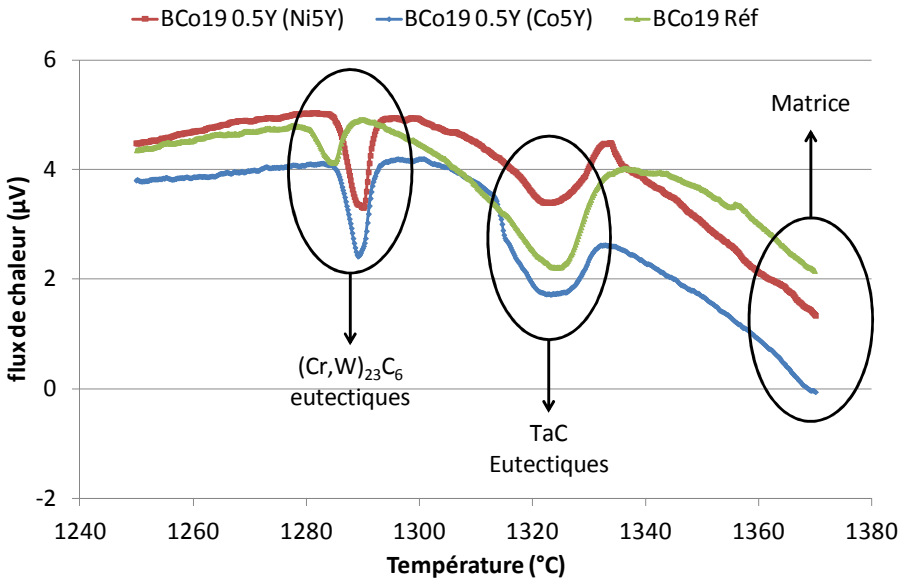
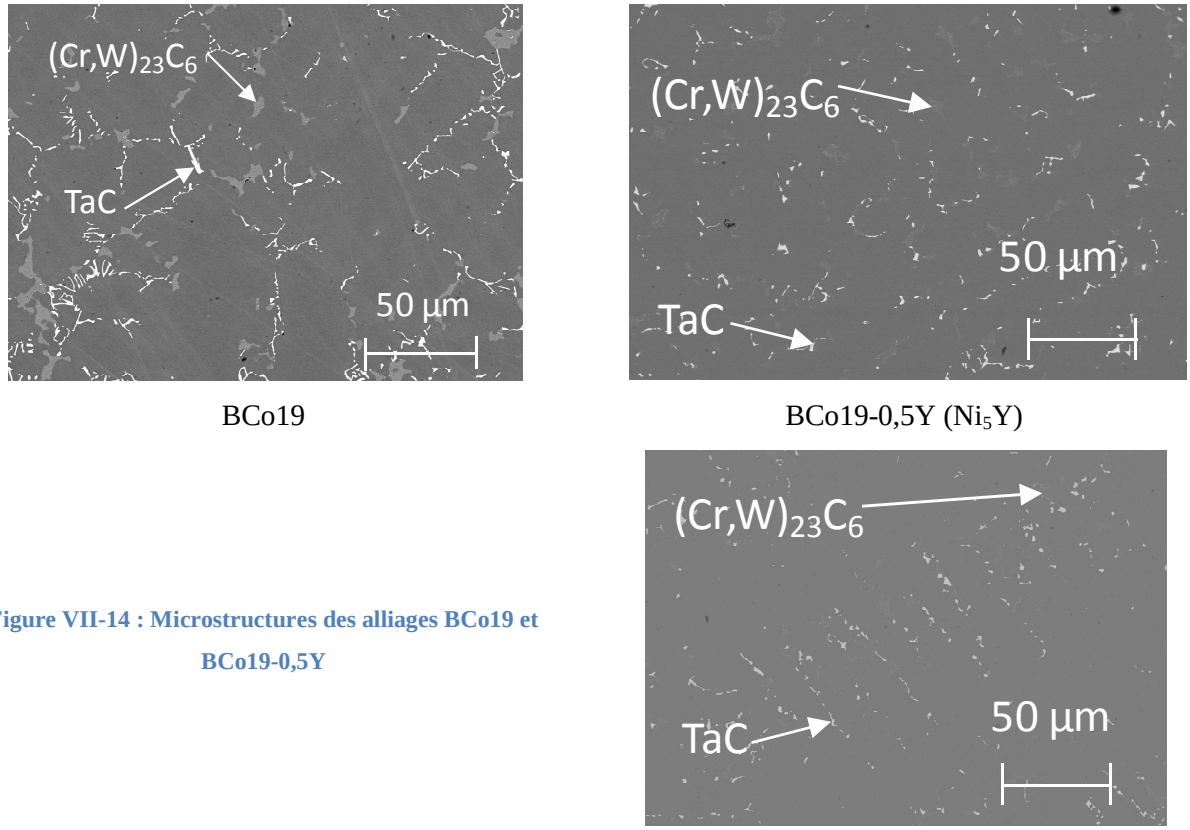


Figure VII-13 : Courbes d'analyse thermique différentielle des alliages BCo19 et BCo19-0,5Y

La Figure VII-13 montre que l'ajout d'yttrium ne modifie que très légèrement la température de début de fusion puisque celle-ci passe de 1280°C sans yttrium à 1283°C pour les deux alliages contenant de l'yttrium. La température de fusion de l'eutectique « TaC + Matrice » n'est, quant à elle, pas modifiée.

Les microstructures des trois alliages sont présentées dans la Figure VII-14.



BCo19

BCo19-0,5Y (Ni_5Y)

BCo19-0,5Y (Co_5Y)

Figure VII-14 : Microstructures des alliages BCo19 et BCo19-0,5Y

La Figure VII-14 montre que les alliages possèdent la même microstructure avec la présence simultanée des deux types de carbures eutectiques : $(Cr,W)_{23}C_6$ et TaC, ce qui explique la présence des pics endothermiques aux mêmes températures pour le trois alliages.

Afin de localiser l'yttrium, nous avons utilisé la spectroscopie « SIMS ». La Figure VI-31 présente les images de concentration, obtenues au SIMS, pour le tantale et pour l'yttrium, ainsi qu'une superposition des deux images pour les deux alliages contenant de l'yttrium.

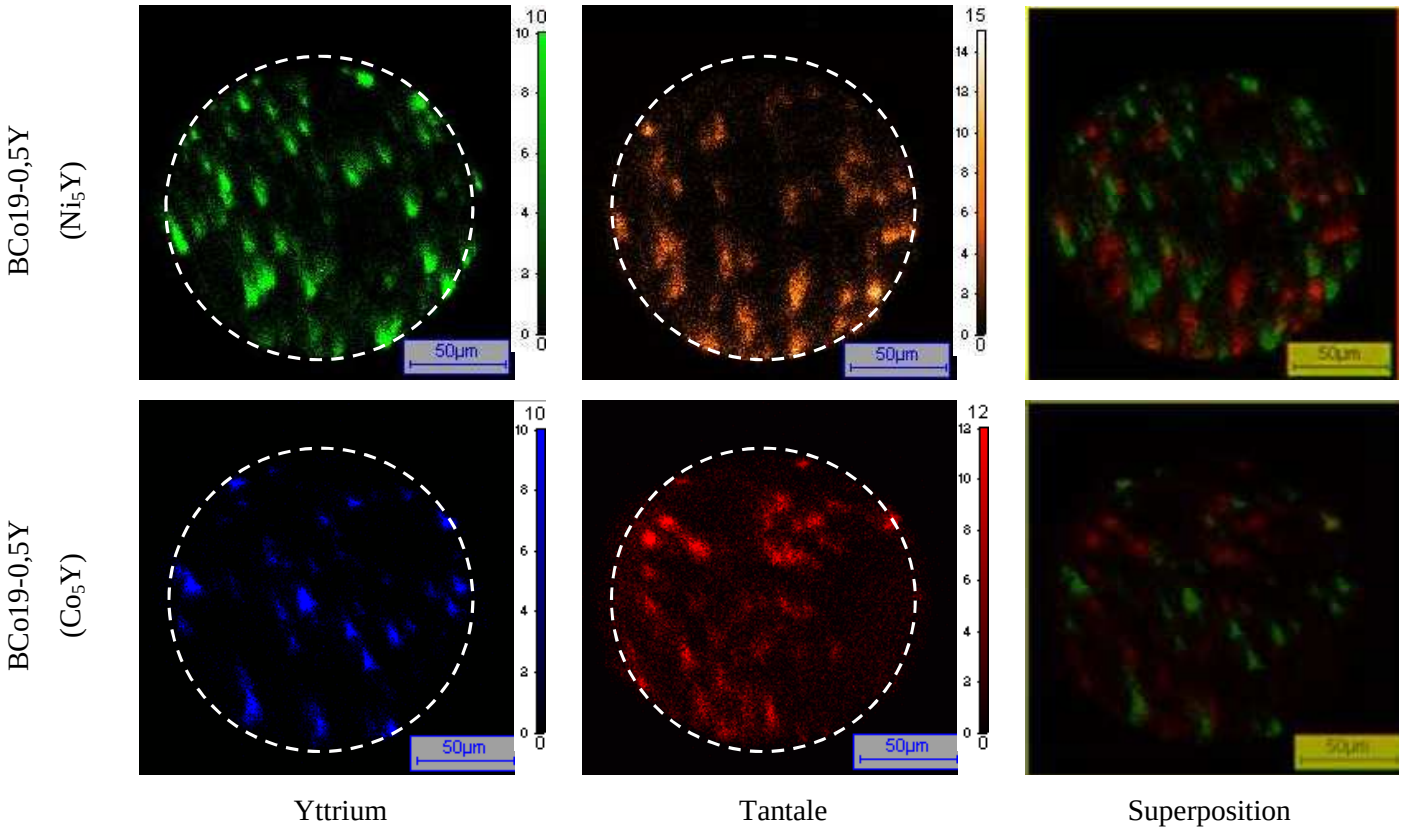


Figure VII-15 : Résultats SIMS pour la détection de l'yttrium pour les deux alliages.

Comme pour l'alliage TaTiC4, l'yttrium se trouve sous la forme de petits amas dispersés (Figure VII-15). L'alliage-mère ne semble donc pas avoir d'influence sur la localisation de l'yttrium.

Cela permet de voir que l'yttrium et le tantale ne sont pas localisés aux mêmes endroits (Figure VII-15). De ce fait, l'yttrium n'est pas situé au sein des carbures TaC mais soit dans des espaces interdendritiques de la matrice de l'alliage, soit dans les carbures $M_{23}C_6$. Cependant, comme le tungstène et le chrome sont à la fois dans la matrice et dans les carbures $(Cr,W)_{23}C_6$, il n'est pas possible d'obtenir une image SIMS permettant de localiser ces carbures et il est donc impossible de faire une localisation plus précise de l'yttrium.

2.2 Comportement en oxydation

L'addition d'yttrium au sein de l'alliage BCo19 n'a donc pas modifié la réfractarité et la microstructure de l'alliage. Nous allons maintenant étudier le comportement en oxydation isotherme ou cyclique de l'alliage BCo19 additionné d'yttrium.

2.2.1 Oxydation isotherme

La Figure VII-16 présente les résultats d'analyse thermogravimétrique de l'oxydation à 1050°C.

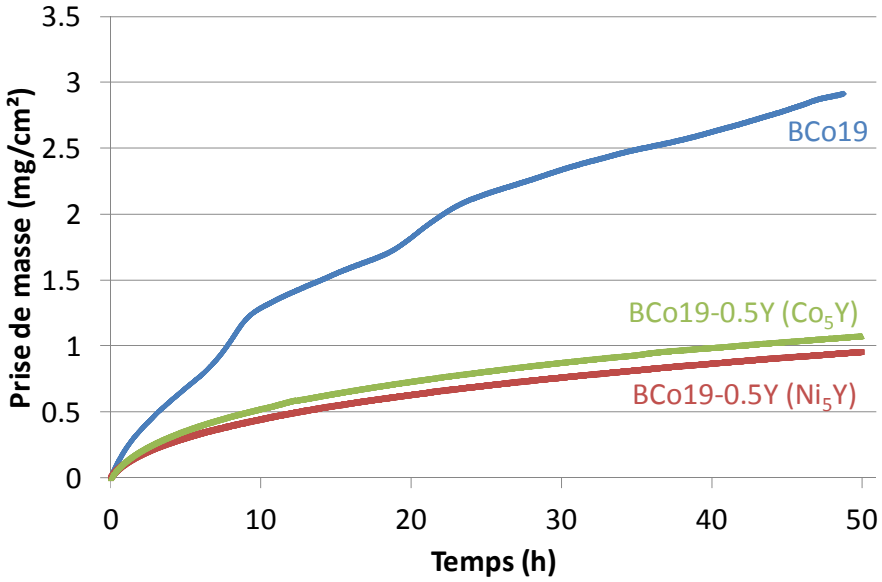


Figure VII-16 : Résultats thermogravimétriques pour les alliages BCo19 et BCo19-0,5Y après 50h à 1050°C

L'ajout d'yttrium au sein de l'alliage permet de réduire d'un facteur 3 la prise de masse finale quel que soit l'alliage-mère utilisé. De plus, aucun saut de prise de masse n'est observé sur les alliages contenant de l'yttrium.

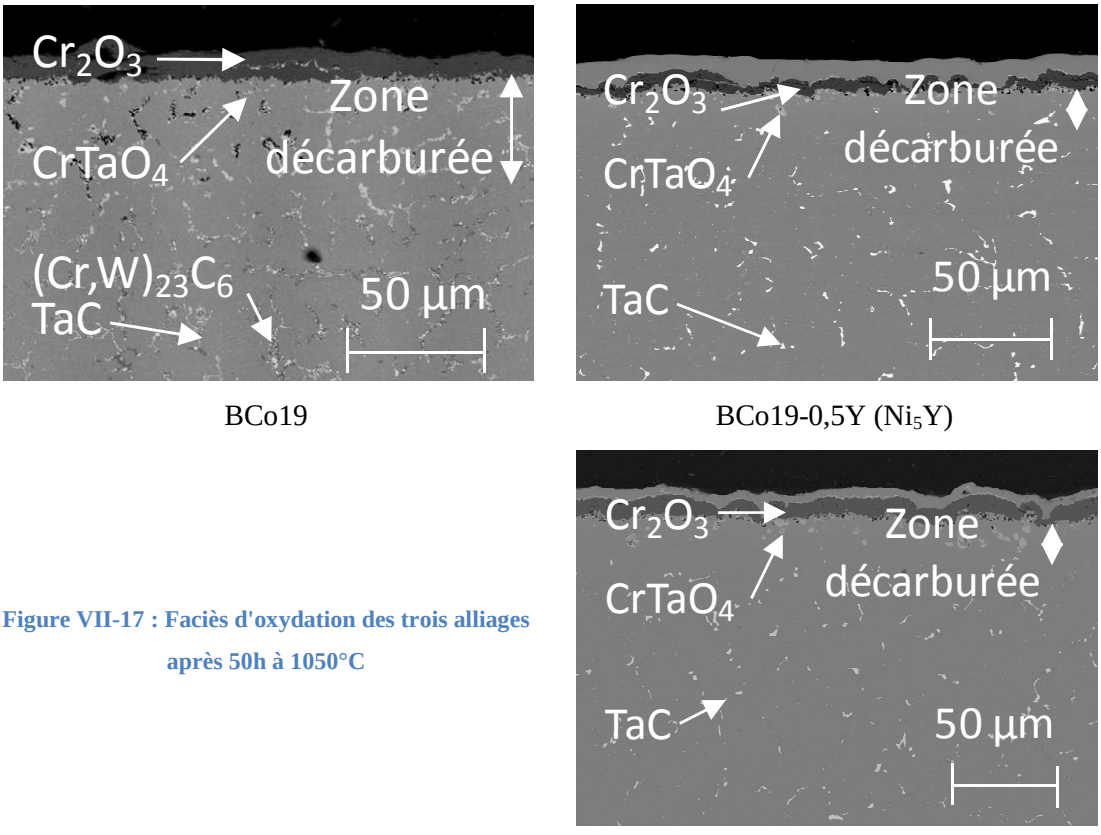
Le Tableau VII-5 présente les valeurs des constantes Kp et Kv déterminées à partir des trois essais réalisés.

Tableau VII-5 : Influence de l'addition d'yttrium sur le comportement en oxydation (Kp, Kv, Δm/S)

Alliage	Kp x10^{12} ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Kv x10^{9} ($g.cm^{-2}.s^{-1}$)	Prise de masse finale (mg/cm^2)
BCo19	21,5	18,8	2,94
BCo19-0,5Y (Ni_5Y)	4,20	20,2	0,96
BCo19-0,5Y (Co_5Y)	6,57	33,2	1,08

Les constantes d'oxydation Kp du Tableau VII-5 confirment les résultats observés sur les thermogrammes avec une réduction de la cinétique d'oxydation pour les alliages additionnés d'yttrium. Les constantes de volatilisation de la chromine sont quasiment similaires pour les trois alliages.

Les états de surface de ces alliages sont présentés à la Figure VII-17.



BCo19

BCo19-0,5Y (Ni_5Y)

BCo19-0,5Y (Co_5Y)

Figure VII-17 : Faciès d'oxydation des trois alliages après 50h à 1050°C

Pour les trois alliages, une couche de chromine est observée en surface de l'alliage. La profondeur de la zone décarburée est plus faible d'un facteur 2 pour les alliages additionnés d'yttrium (40 µm pour l'alliage BCo19 contre environ 20 µm pour les alliages BCo19-0,5Y).

Les profils de concentration en chrome, en tantale et en tungstène sont présentés dans la Figure VII-18.

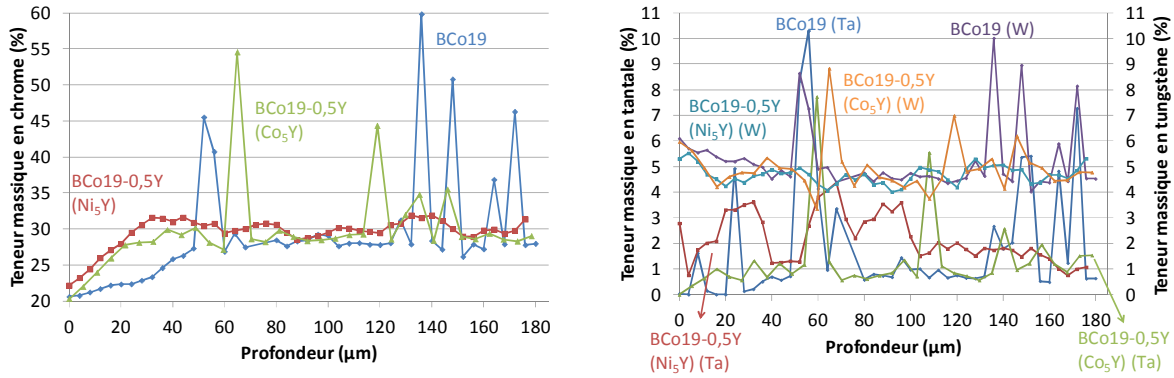


Figure VII-18 : Profils de concentration en Cr, Ta et W pour trois alliages après 50h à 1050°C

Les profils de concentration en chrome montrent des teneurs en surface équivalentes pour les trois alliages de l'ordre de 20-22% massiques. Cependant, la zone déchromisée est plus faible pour les alliages additionnés d'yttrium (environ 30 µm contre 70 µm pour l'alliage BCo19).

Les profils en tungstène sont assez similaires dans les trois cas, une teneur d'environ 5,5% est observée à la surface puis celle-ci se stabilise entre 4 et 5% qui est la teneur observée à cœur.

Les profils en tantale sont relativement similaires avec une zone détantalisée en surface suivie de la teneur habituellement rencontré à cœur (~ 1%). Des teneurs plus importantes sont observées pour l'alliage BCo19-0,5Y (Ni_5Y) vraisemblablement dues à la présence de carbures TaC proches du profil.

Concernant l'yttrium, celui-ci n'a pas pu être détecté ni à la microsonde de Castaing à cause de sa faible teneur, et les quelques essais de profils réalisés au SIMS n'ont malheureusement pas permis de le localiser au sein de la couche d'oxyde et en sub-surface de l'alliage.

L'amélioration de la cinétique d'oxydation peut s'expliquer par la meilleure adhérence de la couche de chromine à la surface de l'alliage. Comme dans le Chapitre II 3.1.1.2, cette meilleure résistance peut s'expliquer par une édification plus rapide de la couche de chromine, expliquée par Stott *et al.* [1]. En effet, les profils en chrome montrent une profondeur déchromisée plus faible pour les alliages additionnés d'yttrium.

L'addition d'yttrium ne semble pas avoir d'influence sur le comportement du tantale et du tungstène. En effet, les alliages additionnés d'yttrium présentent les mêmes comportements pour le tantale et le tungstène que celles de l'alliage BCo19 de référence. Durant l'oxydation, les carbures TaC et $(Cr,W)_{23}C_6$ ont disparu et leurs éléments constitutifs sont passés en solution solide dans la matrice créant une zone décarburée en surface. Le tantale s'est oxydé en CrTaO4 tandis que le tungstène semble être resté en sub-surface de l'alliage.

2.2.2 Oxydation cyclique

La Figure VII-19 présente les résultats d'oxydation cyclique à 1050°C.

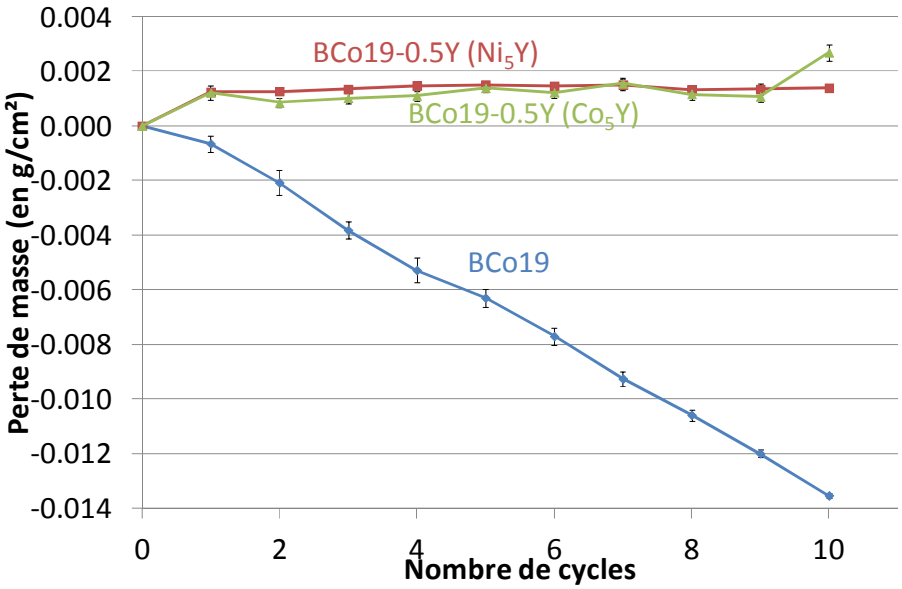
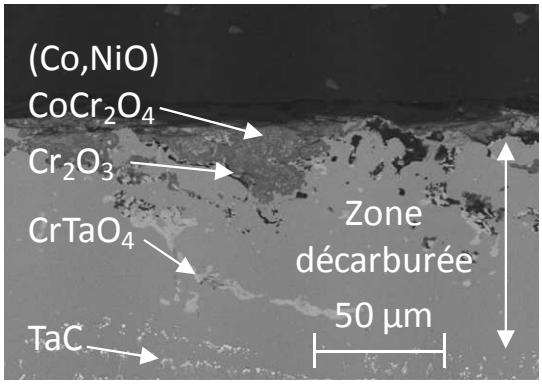


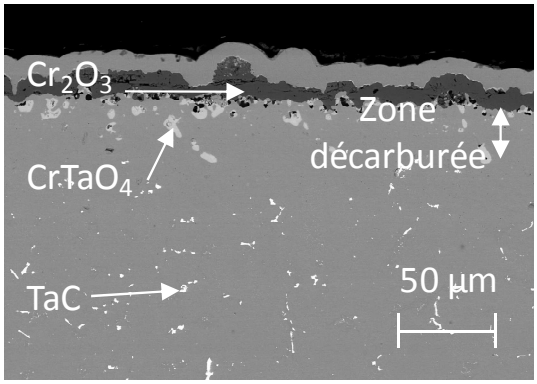
Figure VII-19 : Résultats d'oxydation cyclique pour les alliages BCo19 et BCo19-0,5Y au cours des 10 cycles thermiques

L'ajout d'yttrium au sein de l'alliage permet d'éviter la perte d'oxyde par écaillage. L'augmentation de la masse de l'échantillon lors du premier cycle correspond à l'édification de la couche d'oxyde en surface contrairement à l'alliage sans yttrium qui perd régulièrement de la masse de l'ordre de 1,5 $mg.cm^{-2}$ après chaque cycle par écaillage lors du refroidissement.

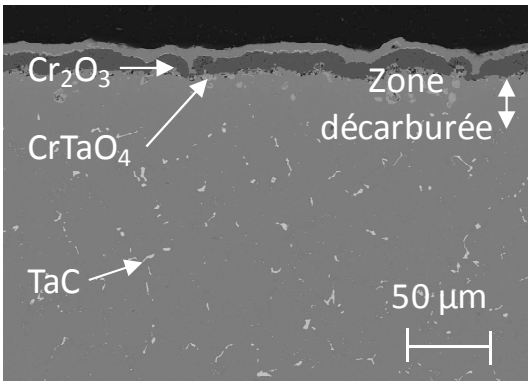
Les faciès d'oxydation sont illustrés dans la Figure VII-20 et les profils de concentration en chrome, en tantale et en tungstène sont présentés dans la Figure VII-21.



BCo19

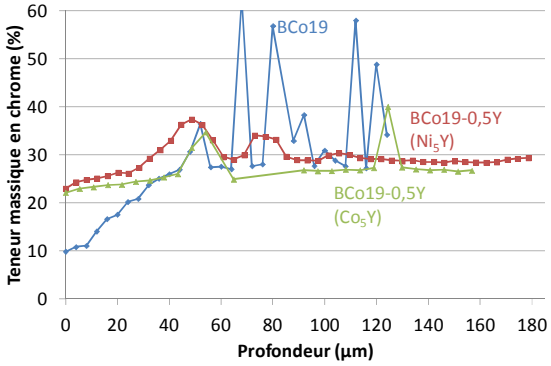


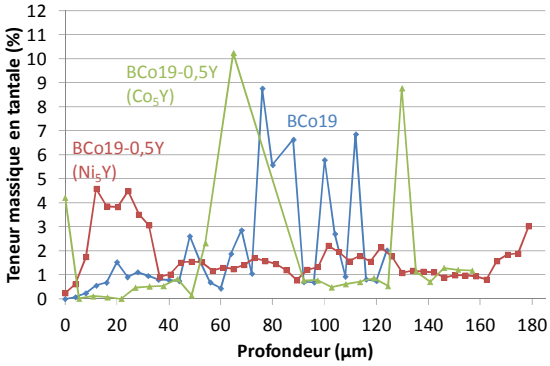
BCo19-0,5Y (Ni_5Y)



BCo19-0,5Y (Co_5Y)

Figure VII-20 : Faciès d'oxydation des trois alliages après 10 cycles d'oxydation





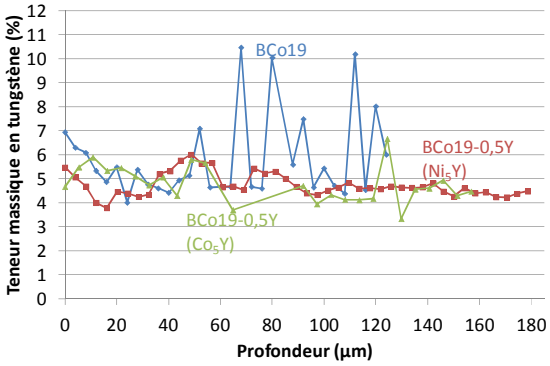


Figure VII-21 : Profils de concentration en Cr, Ta et W pour trois alliages après 10 cycles d'oxydation à 1050°C

La Figure VII-20 montre une nette différence entre l'état de surface de l'alliage BCo19 sans yttrium et ceux des alliages contenant de l'yttrium.

En effet, l'état de surface du BCo19 est fortement dégradé par oxydation cyclique. L'interface alliage-oxyde est très accidentée. La profondeur de la zone décarburée est importante (70 µm) avec la présence d'oxydes $CrTaO_4$ de taille importante dans cette zone. Les alliages additionnés d'yttrium présentent, quant à eux, une interface alliage-oxyde relativement linéaire. Une couche de chromine est observée en surface avec une faible zone décarburée (25 µm) et un liseré d'oxyde $CrTaO_4$ en surface. Cette différence d'état de surface est en accord avec les résultats observés à la Figure VII-19. En effet, pour l'alliage BCo19, les écaillages successifs n'ont pas permis à l'alliage de former une couche protectrice en surface provoquant ainsi une dégradation importante du faciès d'oxydation et donc une diminution de la masse de l'alliage. Pour les alliages avec de l'yttrium, une couche protectrice, constituée d'une épaisseur d'environ 8 µm de chromine, a pu s'établir en surface. La présence de l'yttrium permet une meilleure adhérence de cette couche de chromine et empêche donc l'écaillage de celle-ci. De fait, le comportement en oxydation cyclique est grandement amélioré avec une masse restant relativement stable malgré les cyclages successifs.

Les profils de concentration en chrome de la Figure VII-21 confirment cette amélioration de la résistance en oxydation cyclique des alliages additionnés d'yttrium. En effet, la teneur pour ces alliages est d'environ 22% massiques alors que pour l'alliage BCo19, cette teneur n'est que de 11% massiques. Cette faible teneur est due à la succession des cyclages, qui provoque l'écaillage de la couche d'oxyde lors du refroidissement mettant alors le métal à nu. De fait, quand l'alliage se retrouve à haute température, il forme en surface une nouvelle couche de chromine consommant ainsi le chrome en surface de l'alliage. Dans le cas des alliages BCo19-0,5Y, la couche de chromine reste en surface lors du retour à la température ambiante. Lors du retour à la température de travail (1200°C), la chromine joue toujours son rôle protecteur et elle permet ainsi de consommer beaucoup moins de chrome en surface. La teneur en chrome en surface est quasiment équivalente à celle observée après une oxydation isotherme de 50h à 1200h.

Les profils en tantale et en tungstène montrent, comme dans le cas de l'oxydation isotherme, que l'yttrium n'a pas d'influence sur leur comportement. En effet, la teneur en tungstène est élevée à la surface tandis que la teneur en tantale est quasiment égale à zéro. Les teneurs généralement observées à cœur sont retrouvées au-delà de la zone décarburée, après

20-25 µm alors que pour l'alliage BCo19, ces teneurs sont obtenues après environ 50 µm. La différence de profil entre le tantale et le tungstène provient du fait que le tantale diffuse vers la surface afin de former les oxydes de tantale tandis que le tungstène reste lui en sub-surface comme expliqué précédemment.

Comme pour l'oxydation isotherme, l'yttrium n'a pas pu être localisé dans la couche d'oxyde ou en surface de l'alliage.

2.3 Propriétés en fluage

L'addition d'yttrium a permis d'améliorer le comportement en oxydation de l'alliage BCo19. Nous allons maintenant vérifier si celui-ci a une influence sur le comportement en fluage.

Malgré des courbes bruitées, des vitesses de déformation obtenues lors du fluage à 1025°C sous une charge de 45 MPa sont présentées dans le Tableau IV-3 pour l'alliage BCo19-0,5Y (Ni_5Y). Le signal obtenu sous une charge de 31 MPa était trop faible, l'essai a donc été réalisé sous une charge de 45 MPa.

Tableau VII-6 : Vitesses de fluage de l'alliage BCo19 à 1025°C sous une charge 45 MPa

Alliage	Vitesse de fluage ($\mu m.h^{-1}$)
BCo19D	0,71
BCo19-0,5Y	0,32
	0,39

Avant de pouvoir faire des constatations sur les résultats, il est nécessaire de faire quelques remarques :

- L'alliage de référence est l'alliage BCo19D et non, l'alliage BCo19 comme expliqué précédemment. Pour rappel, une diminution des teneurs en tantale (3 à 2%), en tungstène (5,8 à 4,5%) et en fer (3 à 2,4%) a été réalisée pour obtenir l'alliage BCo19D.
- Il y a une différence au niveau de l'élaboration. L'alliage BCo19D a été élaboré chez Saint-Gobain SEVA, tandis que l'alliage BCo19-0,5Y l'a été au laboratoire. Ces deux

méthodes d'élaboration entraînent des microstructures différentes comme décrites dans le Chapitre IV 2.1 entraînant généralement de meilleurs résultats avec les alliages élaborés au laboratoire (microstructure plus fine).

- La composition entre l'alliage BCo19D et BCo19-0,5Y est légèrement différente (diminution des teneurs en Ta et W expliquée dans le Chapitre I 2.1.2)
- La précipitation des carbures secondaires n'a pas été réalisée pour l'alliage BCo19-0,5Y. Cependant, à la vue de la durée de l'expérimentation (environ 200h) et de la température (1025°C) proche de celle utilisée pour la précipitation (1000°C), les carbures ont vraisemblablement précipité lors du début de l'essai de fluage.

En tenant compte de ces remarques, la vitesse de déformation de l'alliage n'est pas dégradée par l'ajout d'yttrium au sein de l'alliage. L'amélioration est vraisemblablement du à la microstructure plus fine de l'alliage avec yttrium, élaboré au laboratoire.

2.4 Conclusions

L'addition d'yttrium, en faible quantité (0,5% massiques) au sein de l'alliage BCo19 a été réalisée en utilisant deux alliages-mères : Ni_5Y et Co_5Y. Celui-ci se trouve dans la matrice sous la forme de petits amas interdendritiques généralement à la proximité des carbures.

Il a notamment permis de faire des progrès sensibles sur le comportement en oxydation grâce à une meilleure édification et une meilleure adhérence de la couche de chromine. En oxydation isotherme, il a permis de diminuer la prise de masse d'un facteur 3 et d'empêcher le décollement de l'oxyde en surface, entraînant l'apparition de sauts de prise de masse sur la courbe. En oxydation cyclique, sa présence a nettement amélioré l'adhérence de la couche protectrice de chromine, et donc empêché l'écaillage. Malheureusement, les essais pour localiser l'yttrium au sein de la couche d'oxyde ou en surface de l'alliage n'ont pas abouti.

De plus, cet ajout a permis de conserver toutes les autres propriétés de l'alliage. La microstructure et la réfractarité de l'alliage ne sont pas modifiées tandis que la vitesse de déformation par fluage n'est pas dégradée par la présence de l'yttrium.

Comme lors de l'addition d'yttrium au sein de l'alliage TaTiC4 (Chapitre VI-3), aucun des phénomènes pouvant expliquer ces résultats et qui ont été décrits dans la littérature (Chapitre II p37) n'ont pu être mis en évidence.

3. Conclusions générales sur l'amélioration de l'alliage BCo19

La principale cause de la ruine des assiettes en BCo19 est l'oxydation. Il est donc été nécessaire d'améliorer le comportement en oxydation de cet alliage. La transposition de la cémentation et de l'addition d'yttrium a été utilisée pour améliorer les propriétés de l'alliage BCo19.

La réalisation de la pack-cémentation sur l'alliage BCo19, appauvri ou non en carbone, a montré des résultats différents de ceux obtenus pour les alliages BCo69 ou TaTiC4. Une couche de carbures de chrome s'est formée en surface de ces alliages, suivie d'un enrichissement en chrome. Cependant, cette couche de carbures n'a pas été préjudiciable sur le comportement en oxydation de ces alliages. L'alliage BCo19-0,30C, cémenté durant 9h, recuit pendant 100h et traité thermiquement, possède un bon comportement en fluage 3 points avec une faible vitesse de déformation.

Dans le cas de l'addition d'yttrium au sein de l'alliage BCo19, cet ajout a été entrepris et réussi à l'aide de deux alliages-mère. La microstructure et la réfractarité de l'alliage ont été conservées. L'yttrium a été localisé à proximité des carbures, sous la forme d'amas. Le comportement en oxydation isotherme a été amélioré avec une réduction de la prise de masse et une conservation de la cinétique d'oxydation parabolique. Le principal progrès observé se situe en oxydation cyclique avec l'absence d'écaillage et le maintien de la couche de chrome en surface.

[1] F.H. STOTT, G.C. WOOD, J. STRINGER, "The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales", *Oxidation of Metals, 44(1-2), p113-145*, **1995**

Conclusions générales

L'assiette de fibrage utilisée dans le procédé TEL de Saint-Gobain doit faire face en fonctionnement à de nombreuses sollicitations simultanément, quelles soient mécaniques ou chimiques. A l'échelle industrielle le superalliage à base de nickel (le SG 30), qui était jusqu'à il y a une dizaine d'années le principal matériau constitutif de cette assiette, a été remplacé avantageusement par des superalliages à base de cobalt dans les cas où la détérioration mécanique était la cause principale de l'arrêt d'utilisation de l'assiette : le BCo19 pour le fibrage de verre à 1000-1050°C (verre CM210 par exemple) et le BCo69 puis le TaTiC4 pour le fibrage de verres devant être travaillés à plus haute température (1200°C) à cause de leurs compositions chimiques. Ces nouveaux alliages ont fait l'objet d'améliorations et d'optimisations au laboratoire dans le cadre des travaux doctoraux ou post-doctoraux de Jean Di Martino, de Sylvain Michon, d'Anne-Sophie Renck et de Ludovic Héricher. Le BCo19 est devenu un BCo19D à teneurs en tungstène et en tantale légèrement plus faibles et ensuite à teneurs optimisées en éléments résiduels, tels que le fer et le silicium. Cet alliage BCo19D devait ainsi présenter de meilleures résistances à l'oxydation et à la corrosion. Le TaTiC4, qui a succédé au BCo69 (premier alliage de fonderie à permettre à des assiettes TEL de fibrer du verre à 1200°C sur une durée convenable), a vu sa composition chimique évoluer vers des teneurs plus basses en titane pour accéder à une tenue mécanique encore meilleure.

Les présents travaux de thèse ont ainsi poursuivi ces efforts pour accéder à de meilleures propriétés pour ces alliages BCo69/TaTiC4 et BCo19/BCo19D actuellement utilisés, afin de marquer de nouveaux points sur la durée de vie des assiettes. A titre préliminaire, ces alliages de base ont fait l'objet d'une nouvelle évaluation de leurs propriétés microstructurales, de résistance au fluage et de résistance à l'oxydation à haute température dans les conditions actuelles d'essai. Celles-ci ont servi par la suite à caractériser les nouvelles versions de ces alliages développées dans la présente thèse. A l'issue de cette réactualisation, une étude bibliographique a été entreprise. Il a été ainsi constaté que les alliages utilisés pour le fibrage sont très spécifiques (« base Co + carbures TaC » ou « Base Co + carbures MC ») et que ce type d'alliages est assez peu décrit dans la littérature. Atteindre de meilleures résistances au fluage à très haute température (1200°C), et améliorer le comportement en

oxydation des alliages aux deux niveaux de température a été l'objectif de cette étude bibliographie.

L'augmentation de la résistance au fluage a été recherchée par l'intermédiaire d'une augmentation de la réfractarité des alliages, dans le sillage des premiers travaux réalisés sur le sujet par d'une part S. Michon, A.S. Renck et L. Héricher (diminution des teneurs en nickel et en chrome des alliages BCo et TaTiC) et d'autre part L. Héricher et Pierric Lemoine (nouveaux systèmes métalliques réfractaires). Les nouveaux travaux, surtout focalisés sur la diminution de la teneur en chrome, ont confirmé par les calculs thermodynamiques et par l'expérience réelle, qu'il était en effet possible d'augmenter la température de début de fusion des alliages types BCo69 et TaTiC4 d'une cinquantaine de degrés Celsius en descendant leur teneur en chrome des valeurs actuelles (28-29% en masse) à de plus basses valeurs, allant même jusqu'à 10% massiques. Une telle réduction de la teneur en chrome s'est révélée sans conséquence pour la microstructure des alliages, notamment pour la quantité des carbures MC renforçateurs, bien qu'un changement de morphologie (finesse) des carbures TaC eutectiques ait pu être noté dans le BCo69 à 10%Cr. Par contre, cette réduction de la teneur en chrome en-dessous voire très en-dessous des 30% massiques, teneur considérée habituellement comme nécessaire aux alliages à base de cobalt pour leur assurer un comportement chromine-formeur, a fait perdre aux BCo69 et TaTiC4 leur capacité à développer une couche continue de chromine en leur surface pouvant les protéger d'une oxydation rapide. Une dégradation sensible du comportement des alliages à teneurs réduites en chrome a en effet été constatée aussi bien en oxydation isotherme (prises de masse accélérées) qu'en oxydation cyclique (pertes de masses plus importantes à chaque refroidissement), puis par l'examen métallographique des surfaces oxydées et en diffraction des oxydes perdus révélant de plus grandes épaisseurs et une multiplication des oxydes formés. Cette oxydation rapide n'a pas permis de vraiment vérifier que l'amélioration de la réfractarité de ces alliages se traduisait par celle de leur résistance au fluage, l'oxydation généralisée en surface avec incursions profondes en certains endroits pénalisant les éprouvettes en cours de test.

Le même problème a été rencontré lors de la recherche de hautes réfractarités et durcissement structural en solution solide avec des alliages à base de cobalt riches en tantale et à teneurs réduites en chrome et/ou en nickel. Si de plus hautes températures de début de fusion ont pu être obtenues, le mauvais comportement en oxydation des alliages n'a pas non plus permis de caractériser leur résistance en fluage. Par contre d'autres alliages à hautes températures de début de fusion, obtenus en choisissant d'autres bases (nickel-fer) et d'autres

modes de renforts (éléments lourds en solution solide) dont des carbures eutectiques limitent nécessairement l'augmentation de la réfractarité, ont pu tout à la fois faire preuve d'un bon comportement général en oxydation à haute température et de fait d'une aptitude à la réalisation d'essais de fluage. Cependant aucun comportement intéressant en fluage n'a pu être observé avec les alliages testés.

Le dépôt de chrome par pack-cémentation sur les alliages s'est montré comme une possibilité de pallier au problème posé par la teneur trop faible en chrome des nouveaux alliages à base de cobalt à réfractarité améliorée. L'enrichissement en chrome de la surface des alliages, préalablement rendus plus réfractaires par une diminution en chrome, a permis pour la première fois pour des alliages à base de cobalt pour assiettes de fibrage de répartir les obligations du cahier des charges entre deux alliages distincts : un structural devant assurer la résistance mécanique de l'assiette et un superficiel devant protéger le premier de l'agressivité chimique du verre fondu et des gaz chauds. Le principe de transport du chrome par un vecteur gazeux s'est trouvé être particulièrement adapté au problème présent puisqu'il permet de déposer cet élément en tous endroits d'une assiette y compris sur les parois des trous de fibrage, sans vraie dépendance de l'épaisseur de dépôt vis-à-vis de l'accessibilité des différentes zones superficielles de l'assiette. La méthode a ainsi été adaptée, en termes de composition de pack et de température, pour pouvoir former essentiellement des chlorures de chrome gazeux (en évitant les réactions possibles avec l'alliage lui-même qui auraient pu conduire à des chlorures de cobalt, de nickel, …) et les décomposer en surface des échantillons d'alliages à base de cobalt, puis de le faire diffuser en profondeur de façon à obtenir une zone superficielle riche en chrome et d'épaisseur suffisante. L'application de ce traitement aux alliages peu résistants à l'oxydation, dont les BCo69 et TaTiC4 à basse teneur en chrome, a ensuite rendu possible la caractérisation en fluage de ces derniers sans que leur comportement mécanique ne souffre des conséquences d'oxydation trop rapide.

L'addition d'yttrium aux superalliages TaTiC4 et BCo19 nominaux a été réalisée avec succès, grâce à la mise au point d'un protocole d'incorporation limitant la perte de cet élément très réactif comme cela s'était produit antérieurement lors de premiers essais tant au CRPAM (P. Berthod) dans le milieu des années 1990 pour des coulées de plusieurs kilogrammes et au début des années 2000 au LCSM pour des lingots de quelques dizaines de grammes (Thèse J. Di Martino). Cela a été possible en adaptant une méthode utilisée par les fabricants industriels de superalliages, au moyen d'un alliage-mère préalablement élaboré avec le même four de fusion à haute fréquence qui est utilisé au laboratoire pour élaborer des

alliages. Dans le cas présent, les alliages Ni_5Y puis Co_5Y ont été choisis, de préférence à un alliage NiY, pour servir de vecteurs d'incorporation de l'yttrium dans les alliages finaux sans trop de perte. Cela a conduit à des alliages TaTiC4 (dont l'oxydation à 1200-1250°C peut induire un affaiblissement mécanique) et BCo19 (dont l'oxydation et la corrosion à 1000-1050°C sont les causes de ruine) présentant une résistance très nettement améliorée à l'oxydation isotherme et surtout à l'oxydation cyclique, tout en conservant leurs microstructures favorables à de très bonnes tenues au fluage.

Ainsi, si nombre des travaux réalisés dans le présent mémoire peuvent être considérés comme des prolongements ou approfondissements de divers travaux antérieurement réalisés au laboratoire, tels la recherche de meilleures réfractarités en intervenant sur les teneurs d'éléments déjà présents dans les superalliages à base de cobalt actuellement utilisés, ou en explorant des systèmes métalliques nouveaux avec les alliages nickel-fer-chrome renforcés en solution solide, ce travail de thèse a apporté deux contributions prometteuses à l'avenir de l'assiette de fibrage en superalliages à base de cobalt : un mode opératoire pour réussir l'incorporation de l'yttrium dans les alliages de l'étude, et l'enrichissement en chrome de leur surface ou sub-surface par une technique non limitée par la complexité géométrique de l'assiette (extérieur, intérieur, trous), dans les deux cas en vue d'une meilleure résistance à l'oxydation par les gaz chauds et à la corrosion par le verre fondu. C'est surtout ce deuxième point qui, par son originalité et par le volume de travail réalisé, aura marqué la présente recherche doctorale et c'est pourquoi nous allons revenir sur ces résultats dans le paragraphe suivant et les commenter.

La triple association {pack-cémentation, chrome, superalliage de cobalt} s'est révélée inédite, la littérature étant parue quasiment inexistante dans ce domaine. Cette technique de pack-cémentation est connue depuis très longtemps et appliquée pour déposer – voire co-déposer – chrome, aluminium, silicium, … sur des alliages à base de nickel, à base fer-nickel ou sur des aciers. En plus du réglage des paramètres classiques tenant à la composition du pack (gaz porteur+alliage mère+diluant) et aux conditions de temps et de températures du dépôt comme du traitement thermique de diffusion postérieure, des conditions portant sur la microstructure du substrat {superalliage base cobalt} ont pu être précisées à l'aide de l'observation et de l'interprétation de phénomènes apparus sur des alliages binaires, ternaires, quaternaires puis sur les superalliages en question : pas de

carbures, notamment interdendritiques, susceptibles d'être déstabilisés pendant la cémentation ou le traitement de diffusion. Autrement dit les alliages pour lesquels il est possible d'obtenir une zone extérieure enrichie en chrome sur une profondeur suffisante et restée métallique sont des alliages dénués de carbures (par exemple renforcés par durcissement en solution solide) ou renforcés par des carbures plus stables que les carbures de chrome tels que les TaC, (Ta,Ti)C. La présence de carbures de chrome conduit à la disparition de ces renforts et à la formation d'une couche de carbures de chrome superficielle, probablement moins efficace contre l'oxydation qu'une couche métallique enrichie en chrome et pouvant se désolidariser du substrat lorsque la température varie, du fait de son manque de ductilité et de son écart de dilatation thermique avec l'alliage. Désormais, des profils de concentration en chrome peuvent être obtenus (teneurs en surface, profondeurs enrichies en chrome) en fonction des paramètres de température et de durée de l'opération de cémentation, comme de ceux du traitement thermique. Il existe en prime un effet de la présence de carbures MC interdendritiques qui facilitent la diffusion du chrome vers l'intérieur de l'alliage ainsi que vers le front d'oxydation comme observé antérieurement. De même un début de connaissance du comportement en oxydation à haute température de ces alliages à base de cobalt, préalablement enrichis en chrome en surface, a pu être obtenu avec notamment le constat d'un comportement plutôt bon pour des alliages de substrat à basse teneur en chrome. Une « bosse » a été mise en évidence dans le profil de concentration en chrome et se déplace vers l'intérieur de l'alliage par poursuite de la diffusion alors que sa hauteur diminue avec la diffusion du chrome vers la couche de chromine en cours de croissance du côté extérieur.

En perspectives « académiques » à ces travaux, nous pouvons signaler déjà que l'étude de l'influence, sur les distributions de chrome obtenues depuis la surface (teneur maximale en surface, profondeur de pénétration), des paramètres température et durée du dépôt par pack-cémentation, comme de ceux du traitement thermique de diffusion du chrome dans les alliages à base de cobalt, demande à être enrichie par d'autres couples de conditions (T,t), avec de plus une étude plus systématique des paramètres suivants :

- Influence du type de carbures : non seulement TaC ou (Ta,Ti)C mais aussi HfC ou ZrC qui poseraient moins de problèmes et l'étude de leur influence sur la diffusion du chrome vers l'extérieur en situation d'oxydation à haute température comme vu antérieurement au laboratoire,
- Influence de la densité de ces carbures, à l'instar des effets de ces paramètres sur la diffusion du chrome pendant l'oxydation à haute température,

- De même, influence de l'orientation dendritique et de la finesse microstructurale,
- Effet de la teneur en nickel de la matrice et de la présence d'atomes lourds en solution solide toujours sur cette cinétique de diffusion.

A l'issue de tels essais et observations, ou en parallèle, on peut aussi penser à chercher à modéliser ces phénomènes aux moyens des lois de la diffusion, que ce soit après cémentation ou après oxydation des alliages à base de cobalt cémentés (loi d'évolution de la « bosse » de teneur en chrome), éventuellement extraire des coefficients de diffusion des profils obtenus.

Plus proche de l'application, même si des résultats sont maintenant disponibles au sujet du comportement en fluage des alliages à haute réfractarité, suite à de faibles teneurs en chrome et préalablement enrichis en chrome en surface par pack-cémentation, cette connaissance du comportement en fluage de ces alliages nécessite d'être confortée par davantage d'essais. Il en est de même pour l'évaluation de la tenue à la corrosion par le verre fondu des alliages ayant bénéficié du dépôt de chrome par pack-cémentation.

En perspectives « appliquées », on peut penser réaliser et tester des assiettes de fibrage en BCo69 ou en TaTiC4 à faible teneur en chrome et enrichies superficiellement en chrome par pack-cémentation, ou encore en BCo69, TaTiC4 ou BCo19 additionnés d'yttrium, et comparer leurs comportements face aux sollicitations complexes à haute température et face aux assiettes actuellement utilisées, afin de juger sur site des progrès recherchés.

Annexes

1. Base de données de Thermo-Calc

Le Tableau 1 présente tous les diagrammes binaires inclus dans la base de données pour l'étude des superalliages base cobalt.

Tableau 1 : Diagrammes binaires présents dans notre base de données de Thermo-Calc

	Co	Ni	Cr	Ta	Ti	Zr
C	1	1	1	2	3	4
Zr	5	5	5	6	7	
Ti	8	9	10	-		
Ta	11	12	13			
Cr	1	1				
Ni	1					

La base contient également toutes les données relatives aux ternaires suivants : C-Co-Cr [1], C-Co-Ni [1], C-Cr-Ni [1], C-Co-Ta [14], C-Co-Ti [14], C-Ni-Ta [15], C-Cr-Ti [16] et Cr-Ni-Ta [17]

[1] SSOL Database, SGTE Solutions Database, Scientific Group Thermodata Europe, Bo Sundman, Stockholm, Sweden

[2] K. FRISK, A. FERNANDEZ GUILLERMET, "Gibbs Energy Coupling of the Phase Diagram and Thermochemistry in the Ta-C System", *Journal of Alloys and Compounds*, **1996, vol 238, p 167-179**

[3] S. JONSSON, "Assessment of the Ti-C System", *Z. Metallkd.*, **1996, vol 87, p 703-712**

[4] A. FERNANDEZ GUILLERMET, "Analysis of Thermochemical Properties and Phase Stability in the Zr-C System", *Journal of Alloys and Compounds*, **1995, vol 217, p 69-89**

[5] N. DUPIN, I. ANSARA, C. SERVANT, C. TOFFOLON, C. LEMAIGNAN, J.C. BRACHET, "A Thermodynamic Database for Zirconium Alloys", *Journal of Nuclear Materials*, **1999, vol 275, p 287-295**

[6] A FERNANDEZ GUILLERMET, "Phase Diagram and Thermochemical properties of the Zr-Ta System", *Journal of Alloys and Compounds*, **1995, vol 226, p 174-184**

[7] K.C. HARI KUMAR, P. WOLLANTS, L. DELAEY, "Thermodynamic assessment of the Ti-Zr System and Calculation of the Nb-Ti-Zr Phase Diagram", *Journal of Alloys and Compounds*, **1994, vol 206, p 121-127**

[8] G. CACCIAMANI, R.FERRO, I. ANSARA, N. DUPIN, "Thermodynamic Modelling of the Co-Ti System", *Intermetallics*, **2000, vol 8, p 213-222**

[9] P. BELLEN, K.C. HARI KUMAR, P. WOLLANTS, "Thermodynamic Assessment of the Ni-Ti Phase Diagram", *Z. Metallkd.*, **1996, vol 87, p 972-978**

[10] W. ZHUANG, J. SHEN, Y. LIU, L. LING, S. SHANG, Y. DU, J.C. SCHUSTER, "Thermodynamic Optimization of the Cr-Ti System", *Z. Metallkd.*, **2000, vol 91, p 121-127**

[11] Z. LIU, Y.A. CHANG, "Thermodynamic Assessment of the Co-Ta System", *Calphad*, **1999, vol 23, p 339-356**

[12] I. ANSARA, M. SELLEBY, "Thermodynamic Analysis of the Ni-Ta System", *Calphad*, **1994, vol 18, p 99-107**

[13] N. DUPIN, I. ANSARA, " Thermodynamic Assessment of the Cr-Ta System", *Journal of Phase Equilibria*, **1993, vol 14, p 451-456**

[14] L. DUMITRESCU, M. EKROTH, B. JANSSON, "Thermodynamic Assessment of the Me-Co-C Systems (Me=Ti, Ta or Nb)", *Metallurgical and Materials Transactions A*, **2001, vol 32A, p 2167-2174**

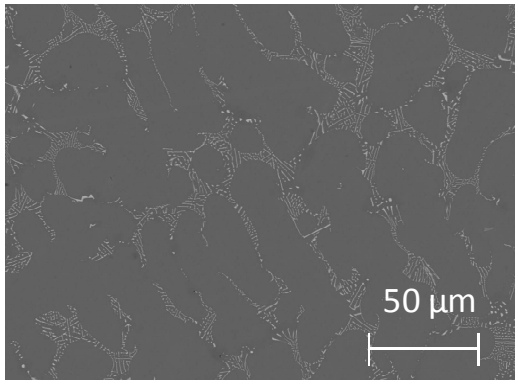
[15] C. YUWEN, J. ZHANPENG, "Thermodynamic Assessment of Ni-Ta-C ternary system", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **1999, vol 9, p 757-763**

[16] J. SCHUSTER, Y. DU, "Thermodynamic description of the System Ti-Cr-C", *Calphad*, **1999, vol 23, p 393-408**

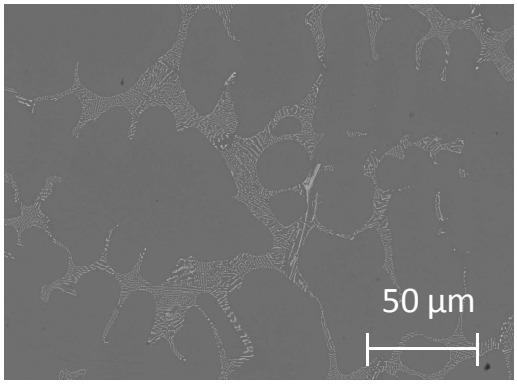
[17] N. DUPIN, I. ANSARA, " Thermodynamic Assessment of the Cr-Ni-Ta System", *Z. Metallkd.*, **1996, vol 87, p 555-561**

2. Les alliages BCo69 et TaTiC4 appauvris en chrome

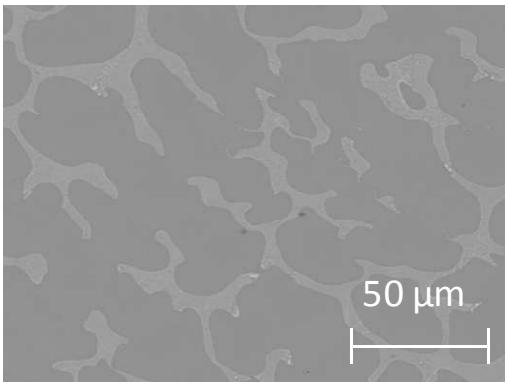
2.1 Microstructures brutes



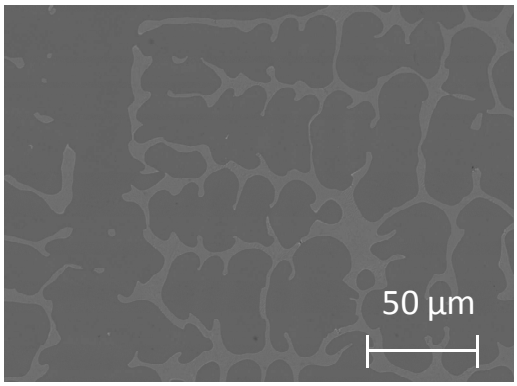
BCo69



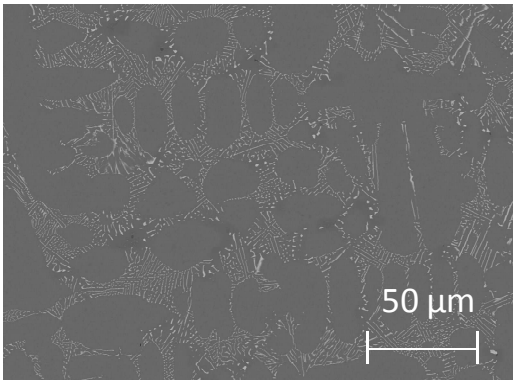
BCo69-20Cr



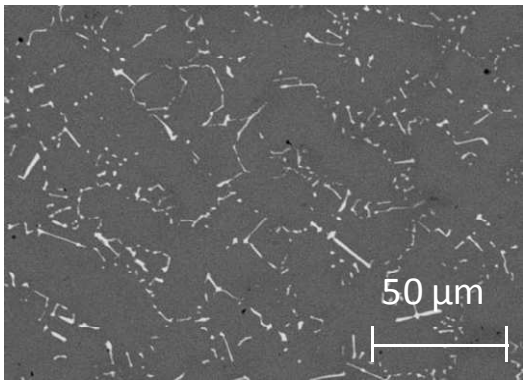
BCo69-15Cr



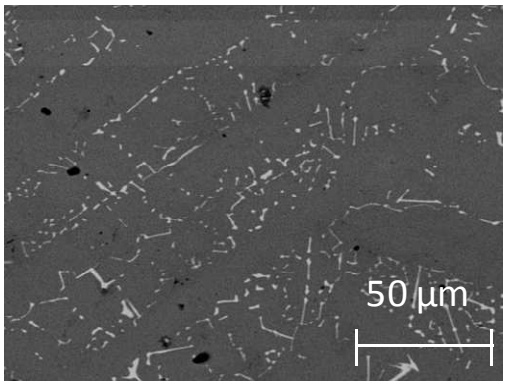
BCo69-10Cr



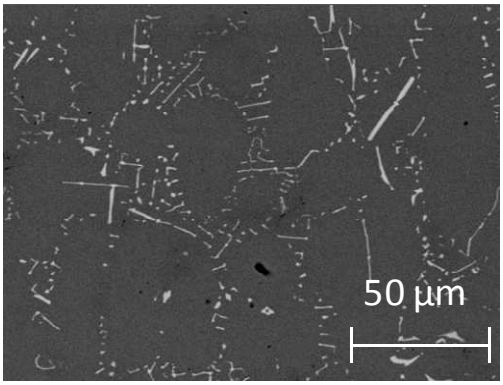
TaTiC4



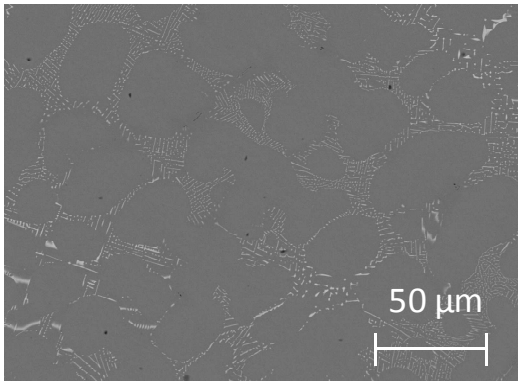
TaTiC4-27,5Cr



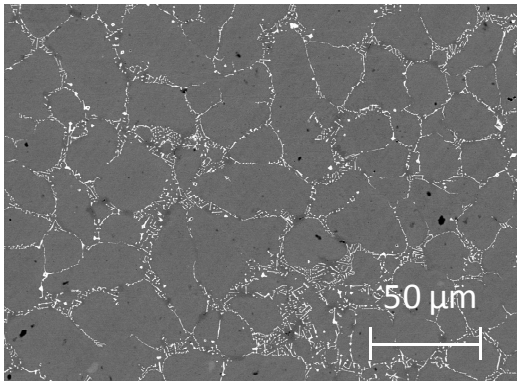
TaTiC4-25Cr



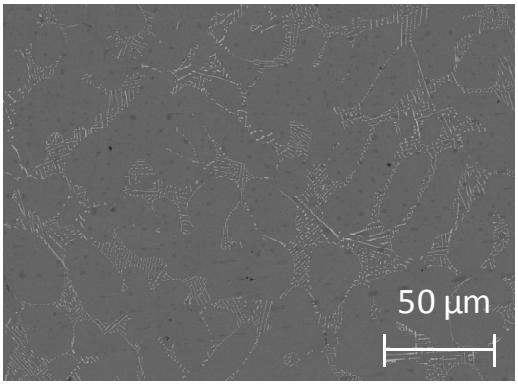
TaTiC4-22,5Cr



TaTiC4-20Cr

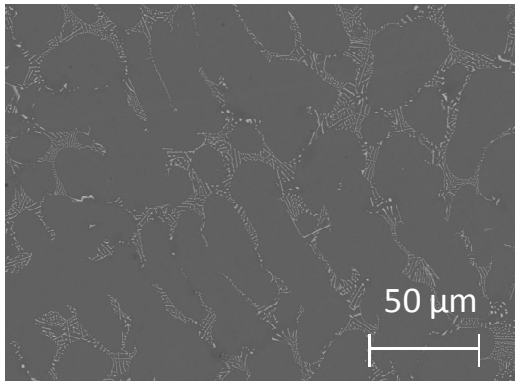


TaTiC4-15Cr

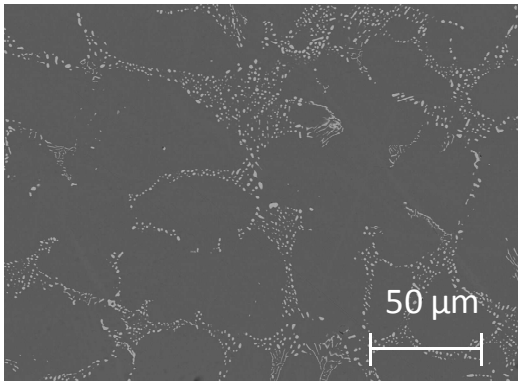


TaTiC4-10Cr

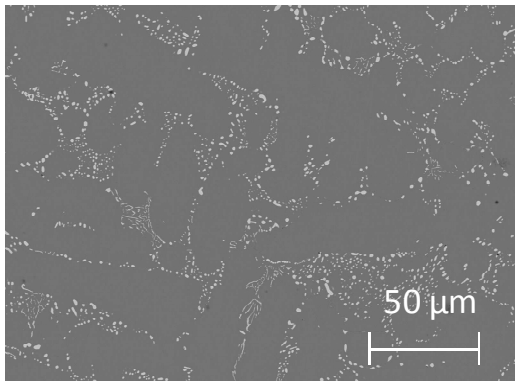
2.2 Stabilité microstructurale



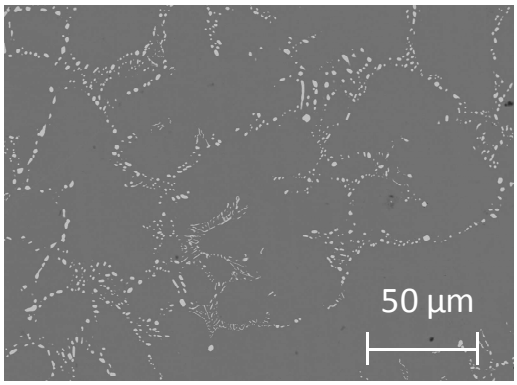
BCo69 0h à 1200°C



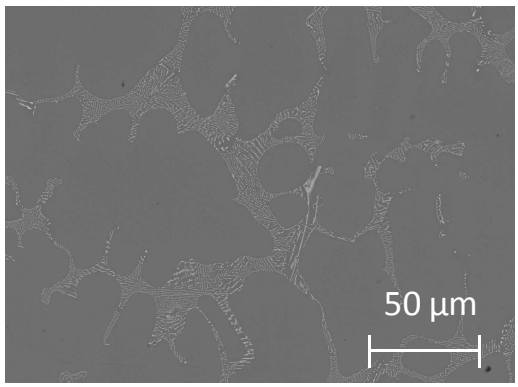
BCo69 50h à 1200°C



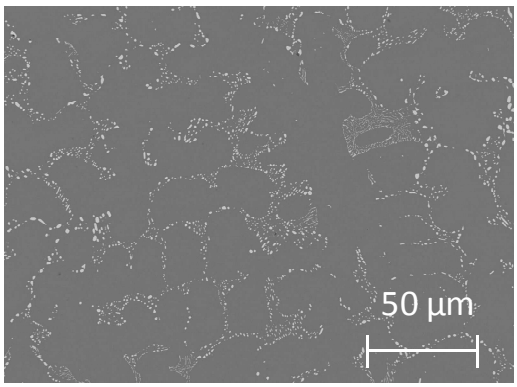
BCo69 100h à 1200°C



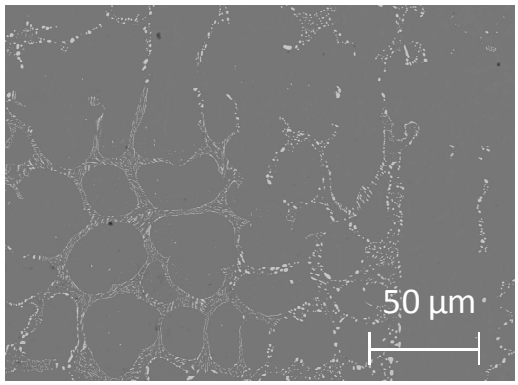
BCo69 200h à 1200°C



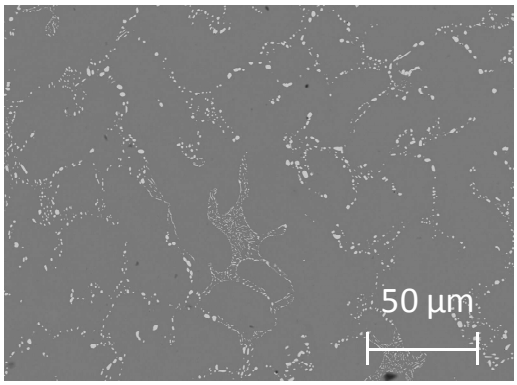
BCo69-20Cr 0h à 1200°C



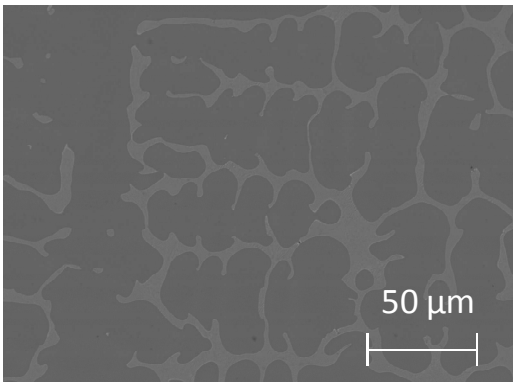
BCo69-20Cr 50h à 1200°C



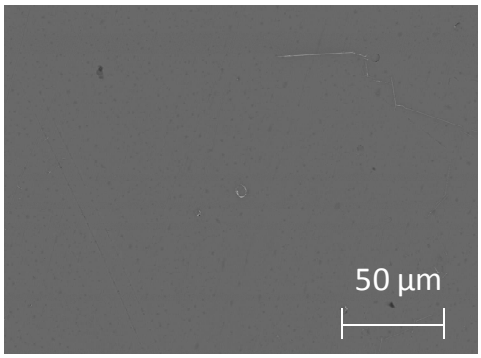
BCo69-20Cr 100h à 1200°C



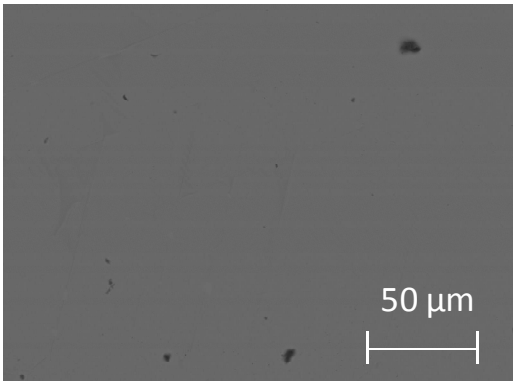
BCo69-20Cr 200h à 1200°C



BCo69-10Cr 0h à 1200°C



BCo69-10Cr 50h à 1200°C

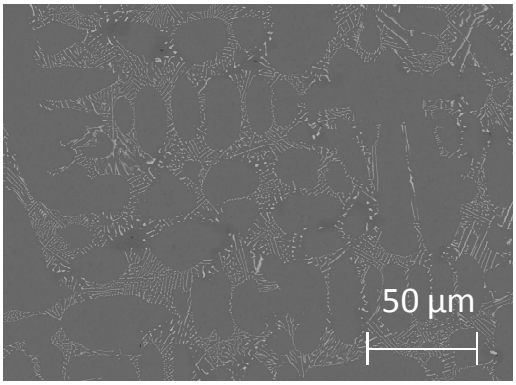


BCo69-10Cr 100h à 1200°C

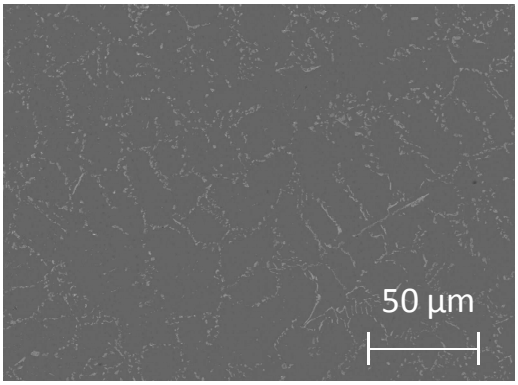
Oxydation catastrophique

Matériau totalement consommé

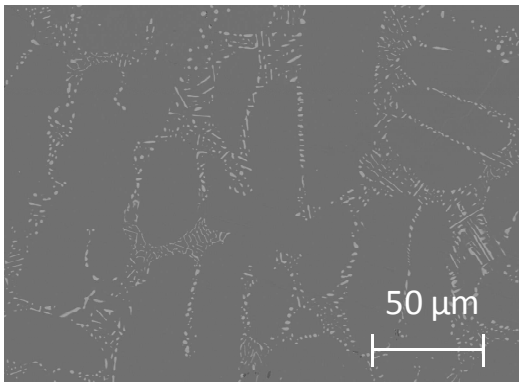
BCo69-10Cr 200h à 1200°C



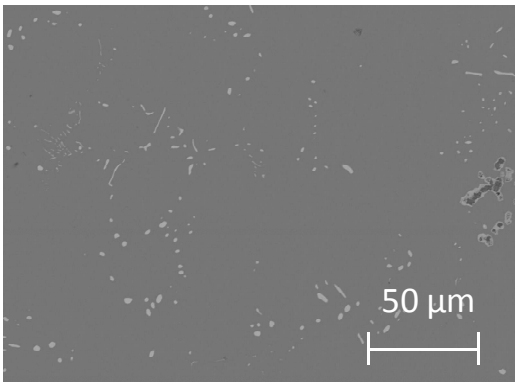
TaTiC4 0h à 1200°C



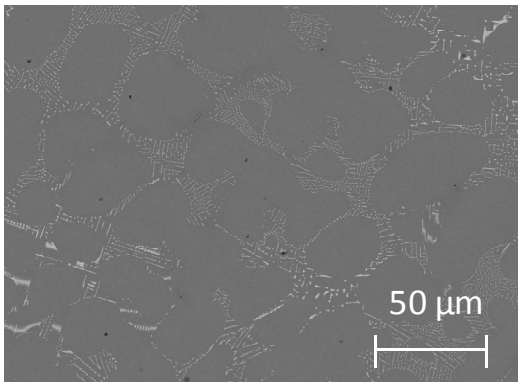
TaTiC4 50h à 1200°C



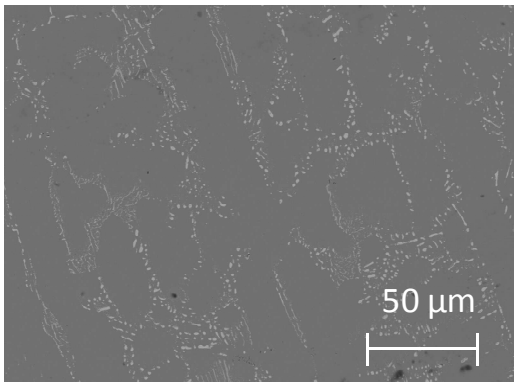
TaTiC4 100h à 1200°C



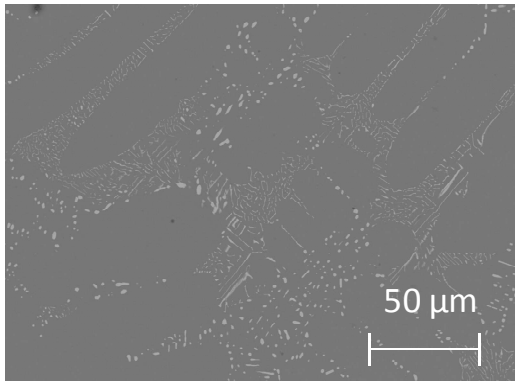
TaTiC4 200h à 1200°C



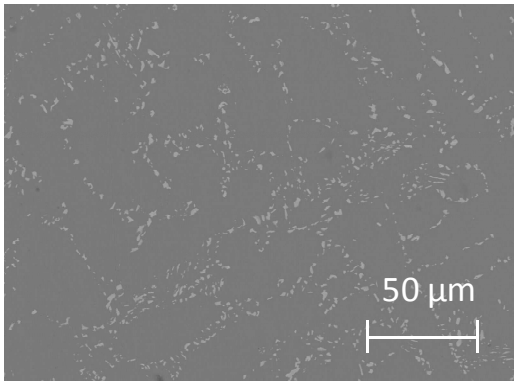
TaTiC4-20Cr 0h à 1200°C



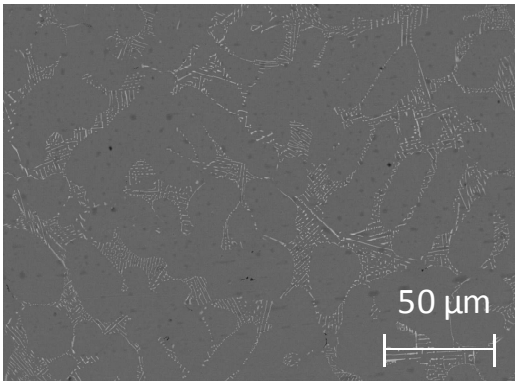
TaTiC4-20Cr 50h à 1200°C



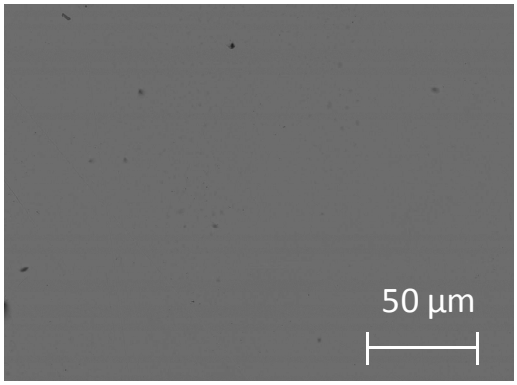
TaTiC4-20Cr 100h à 1200°C



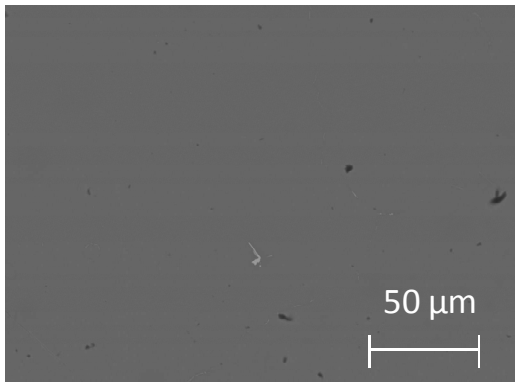
TaTiC4-20Cr 200h à 1200°C



TaTiC4-10Cr 0h à 1200°C



TaTiC4-10Cr 50h à 1200°C



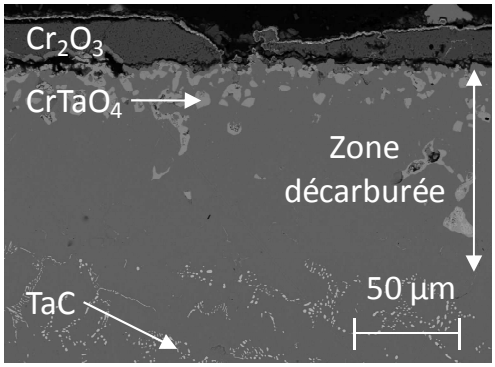
TaTiC4-10Cr 100h à 1200°C

Oxydation catastrophique

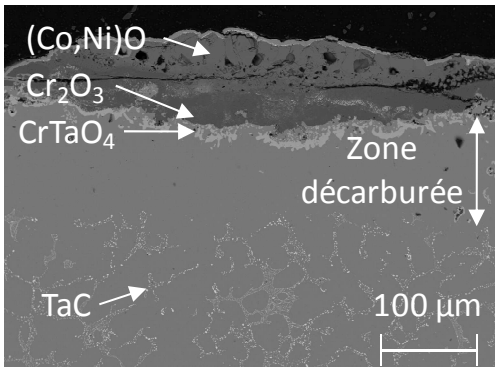
Matériau totalement consommé

TaTiC4-10Cr 200h à 1200°C

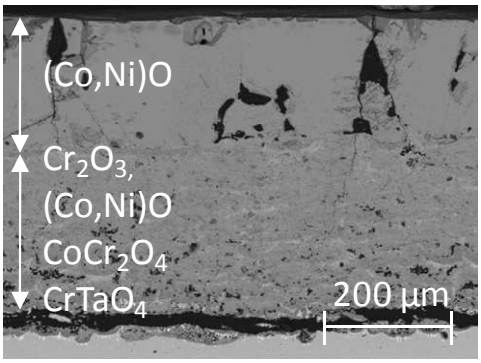
2.3 Faciès d'oxydation (50h à 1200°C)



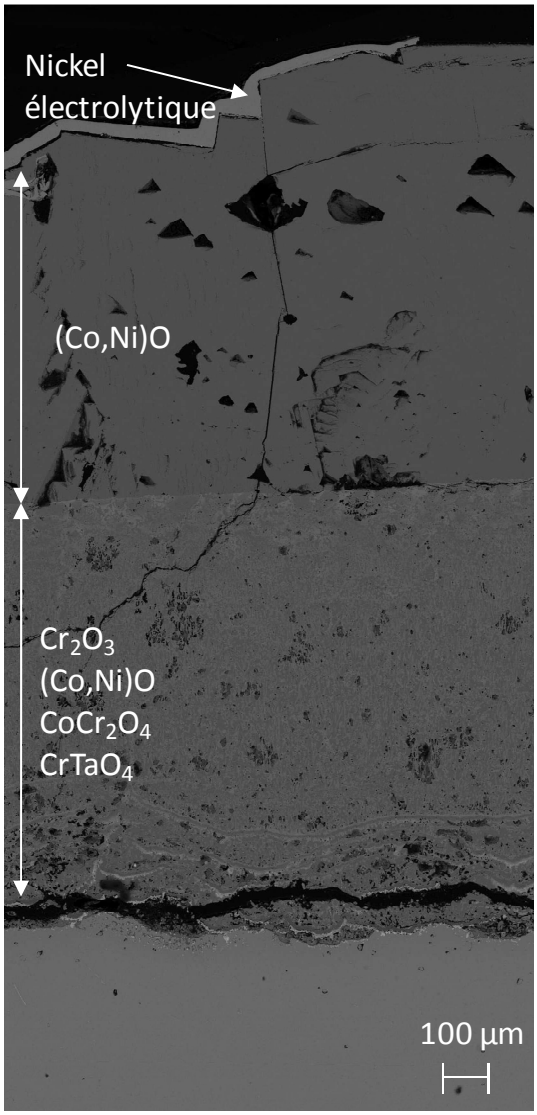
BCo69



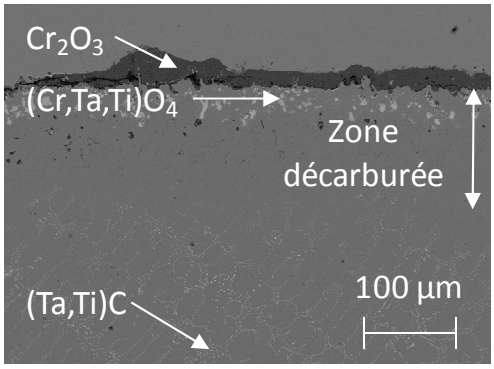
BCo69-20Cr



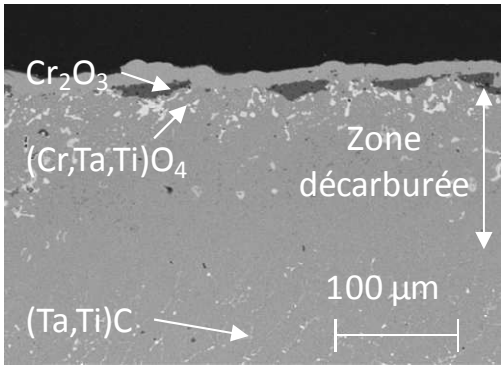
BCo69-15Cr



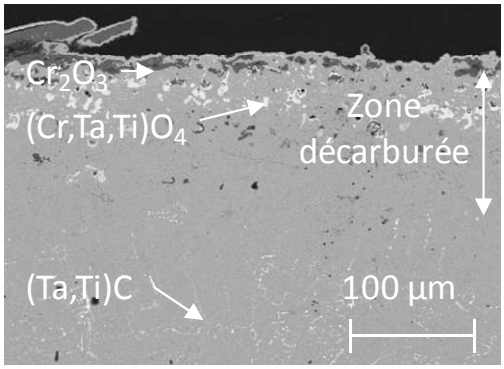
BCo69-10Cr



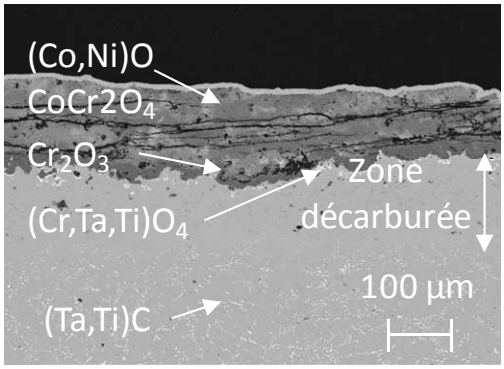
TaTiC4



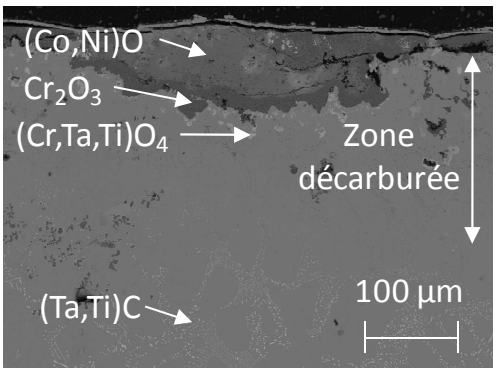
TaTiC4-27Cr



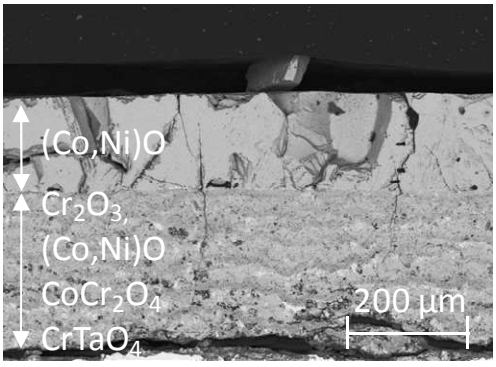
TaTiC4-25Cr



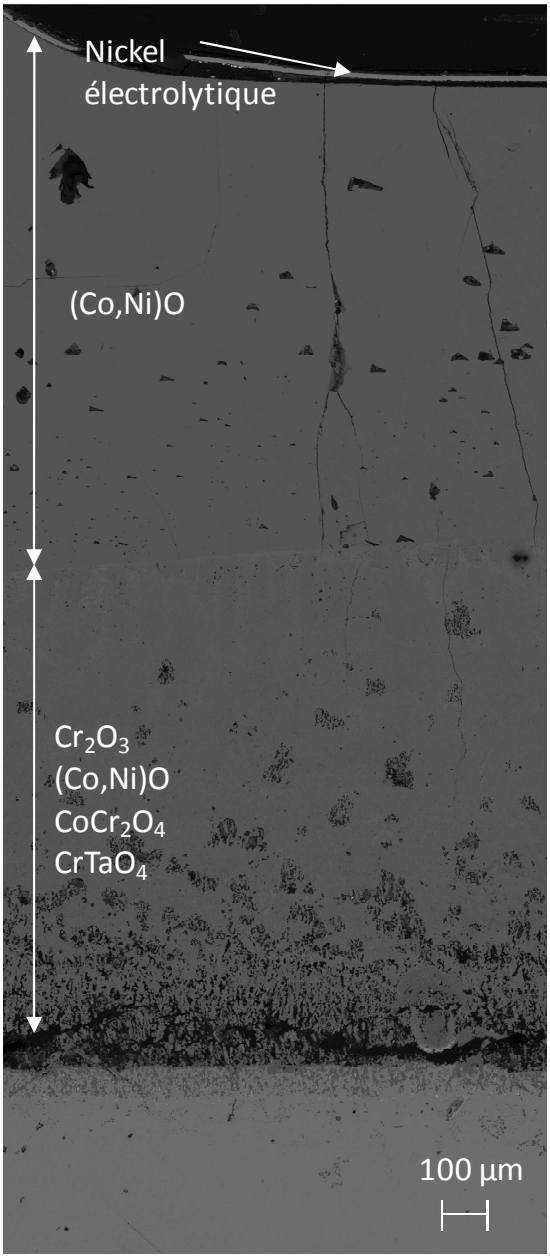
TaTiC4-22,55Cr



TaTiC4-20Cr

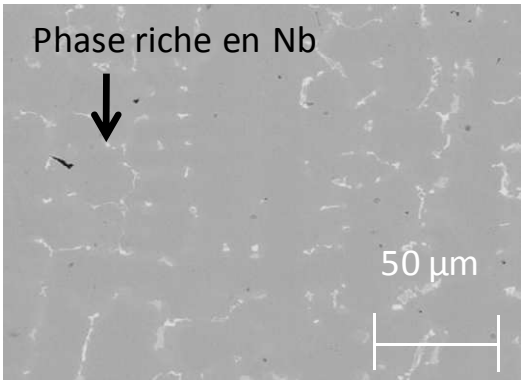


TaTiC4-15Cr

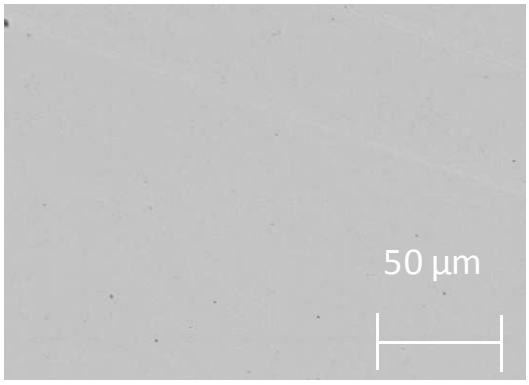


TaTiC4-10Cr

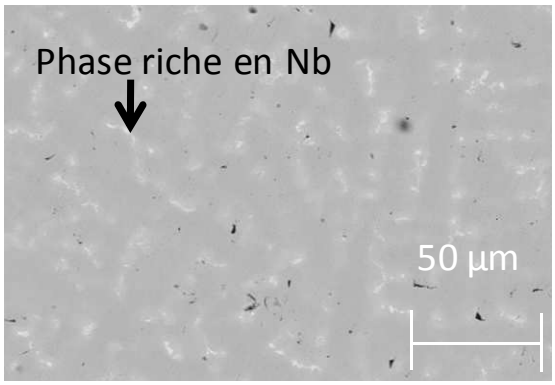
2.4 Microstructures brutes des alliages à base de nickel et de fer



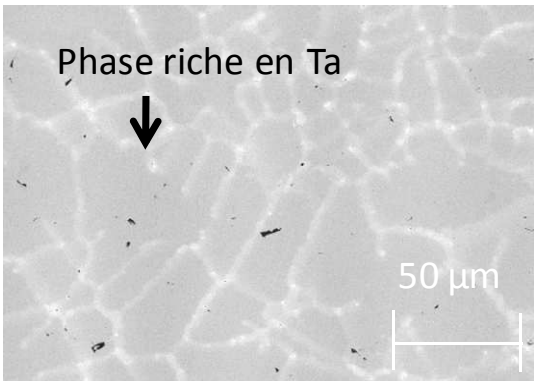
NiFe1Nb4



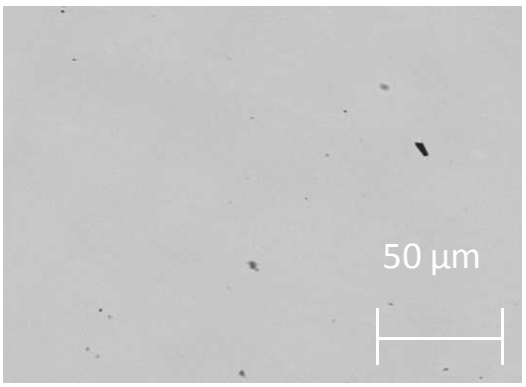
NiFe1W4



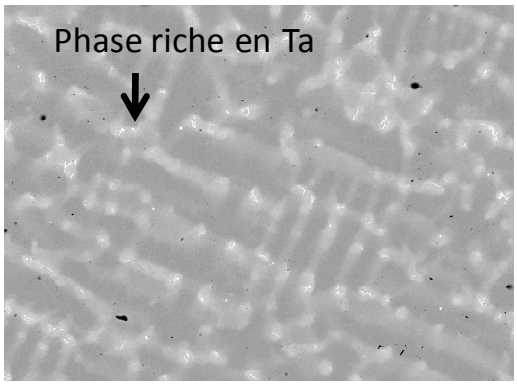
NiFe4Nb6



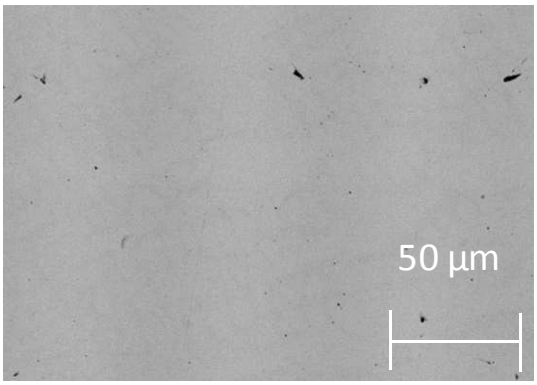
NiFe4Ta6



NiFe4W6



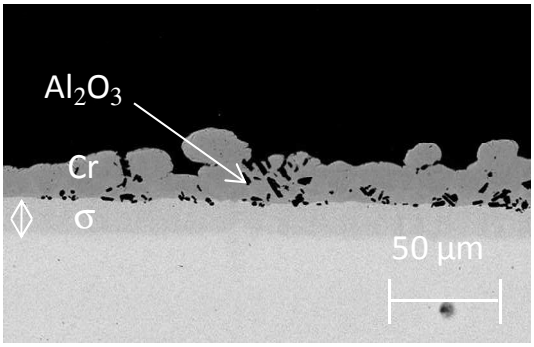
NiFe4Ta10



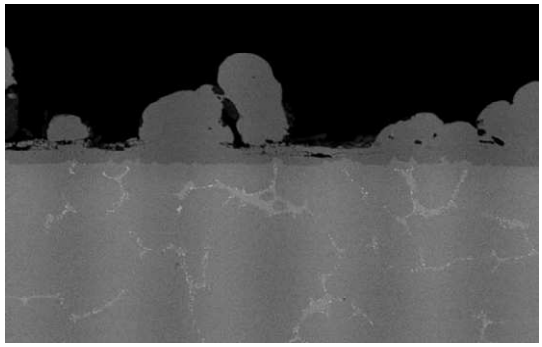
NiFe4W10

3. L'enrichissement en chrome

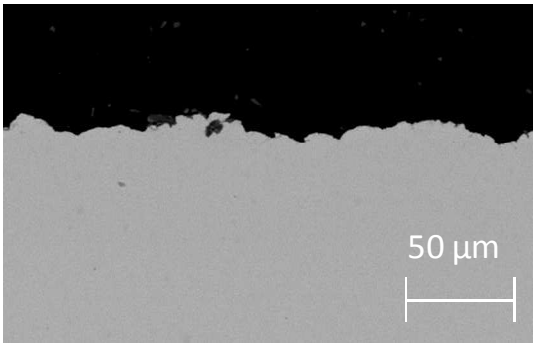
3.1 Etats de surface après cémentation et après recuit des alliages simples binaire et quaternaire



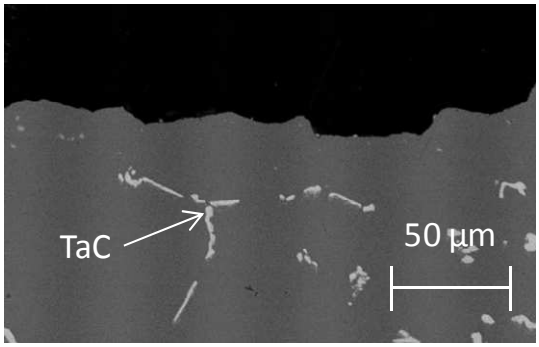
Co-10Cr C7h30



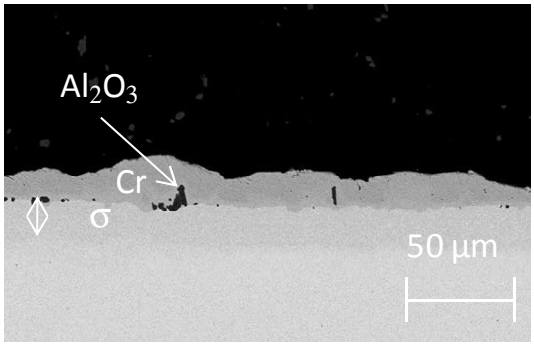
Co-10Cr-TaC C7h30



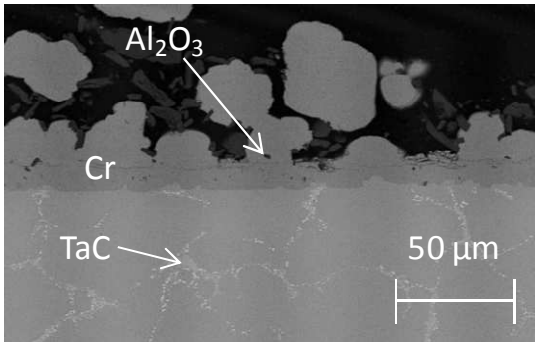
Co-10Cr C7h30R75



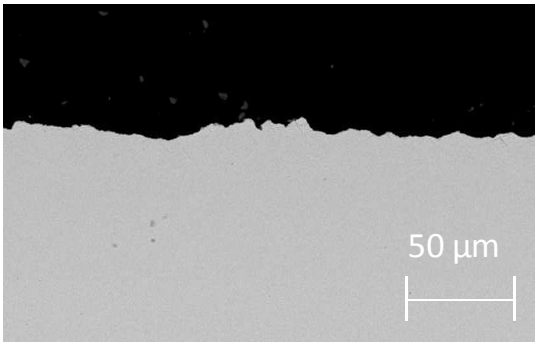
Co-10Cr-TaC C7h30R75



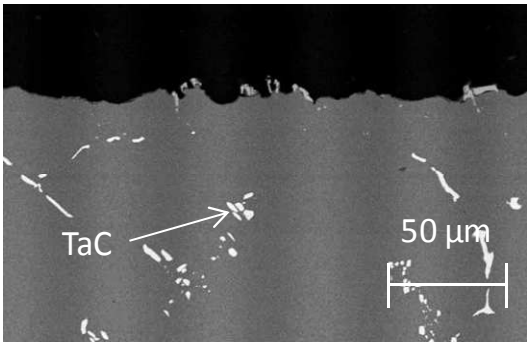
Co-10Cr C15h



Co-10Cr-TaC C15h

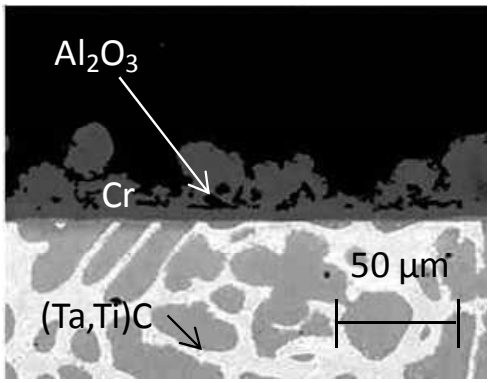


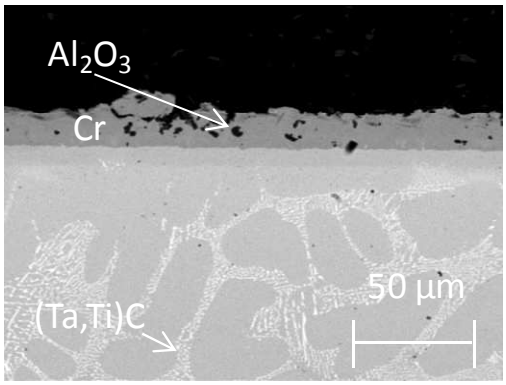
Co-10Cr C15hR75

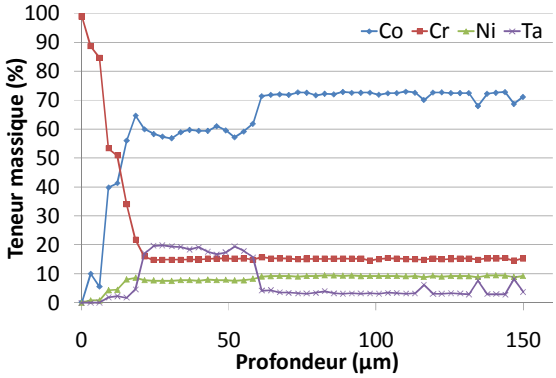


Co-10Cr-TaC C15hR75

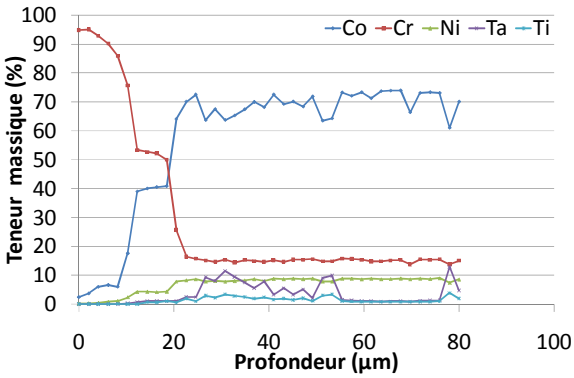
3.2 Etats de surface après cémentation et après recuit des alliages industriels BCo69 et TaTiC4 à 15% massiques en chrome



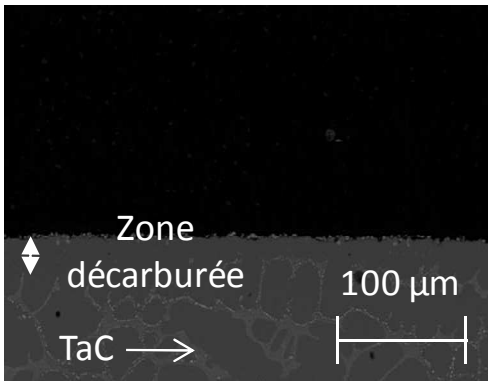


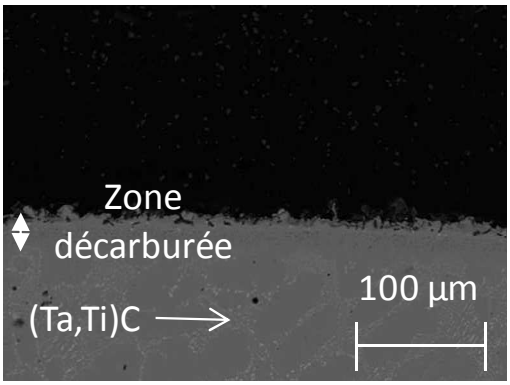


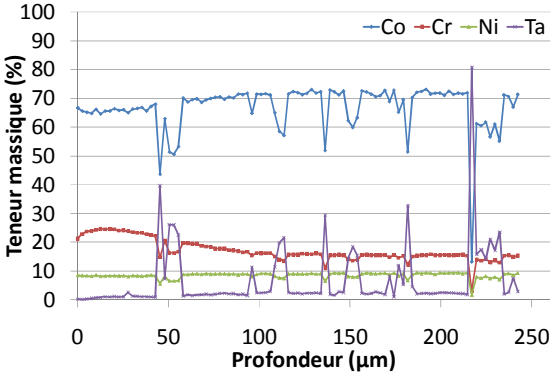
BCo69-15Cr C4



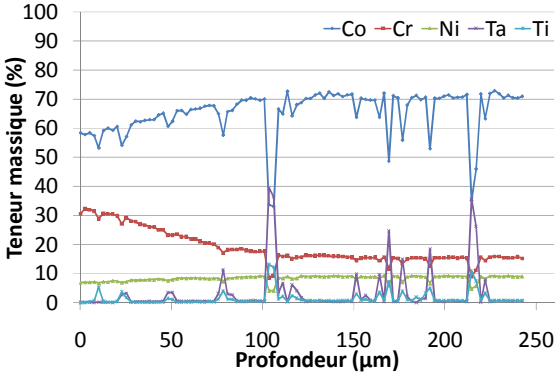
TaTiC4-15Cr C4



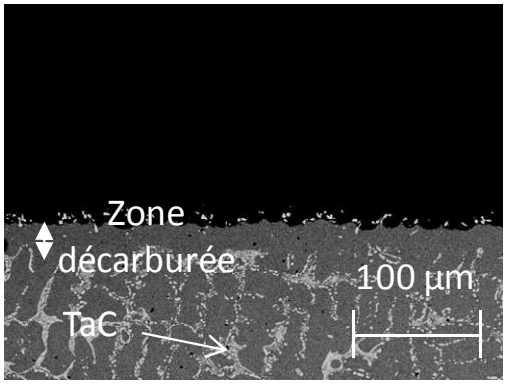


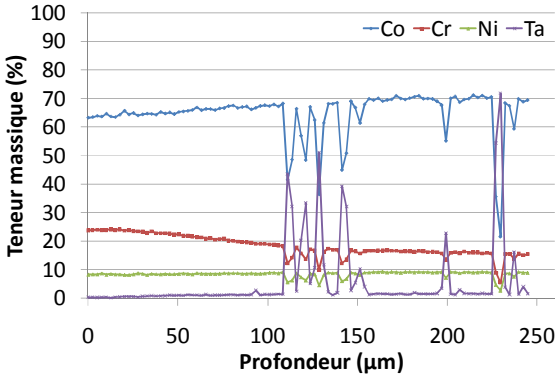


BCo69-15Cr C4R25

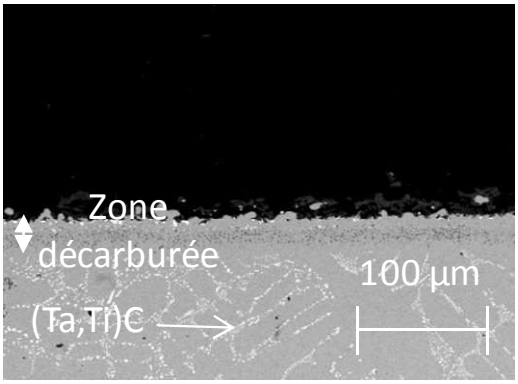


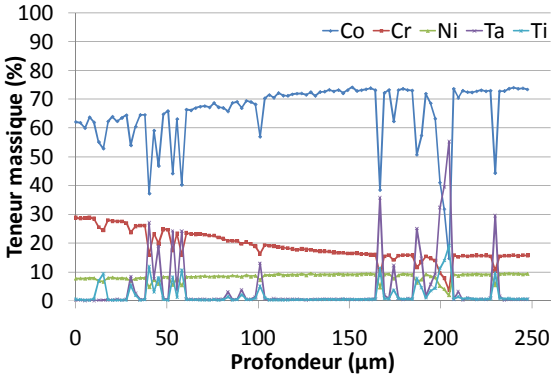
TaTiC4-15Cr C4R25



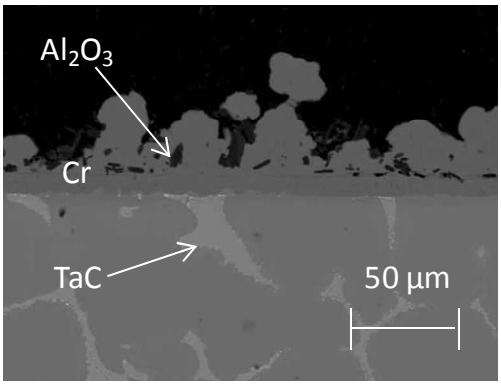


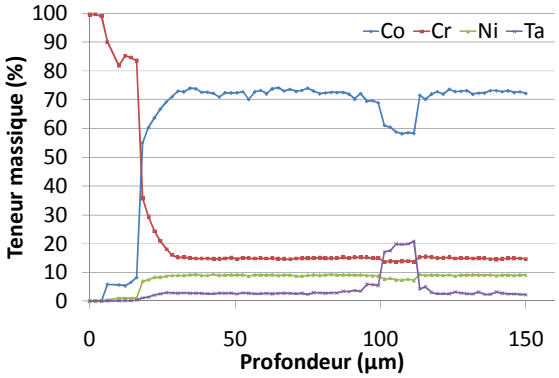
BCo69-15Cr C4R100



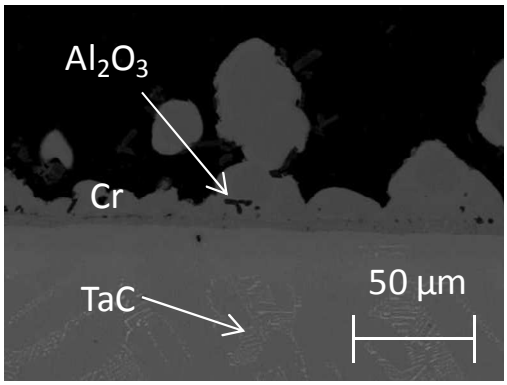


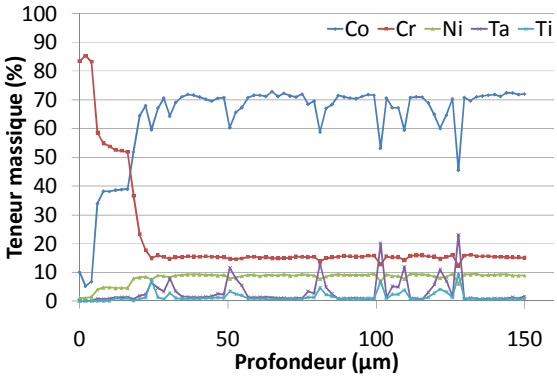
TaTiC4-15Cr C4R100



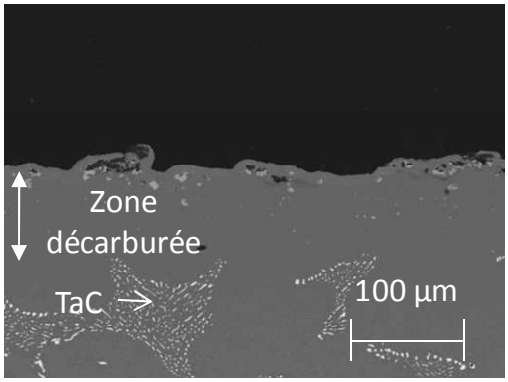


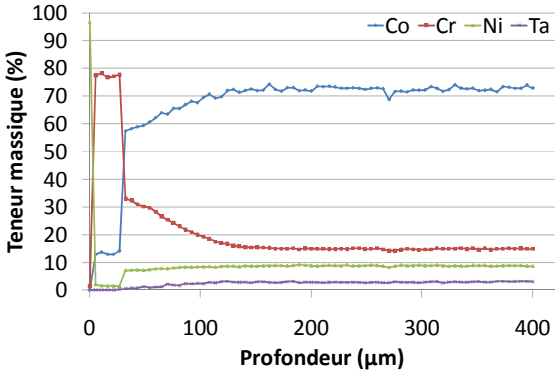
BCo69-15Cr C9



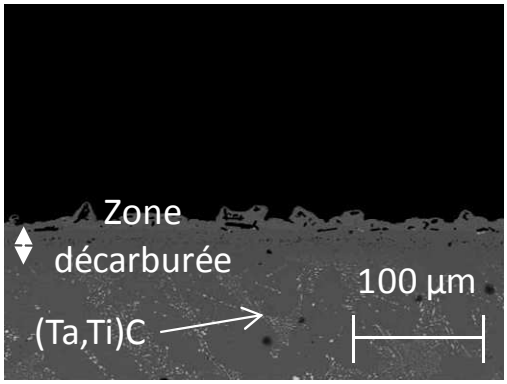


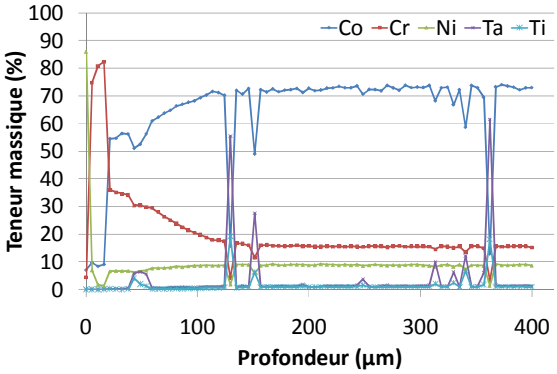
TaTiC4-15Cr C9



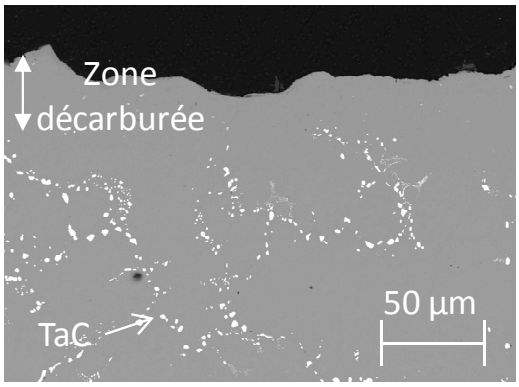


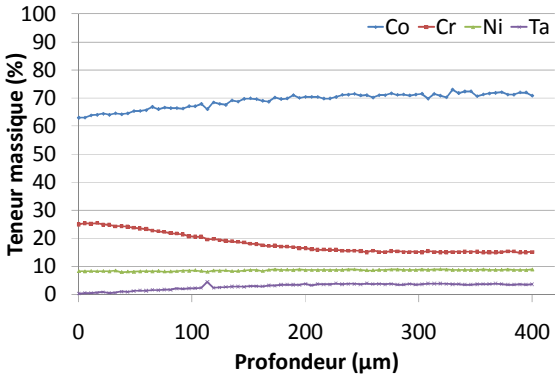
BCo69-15Cr C9R25



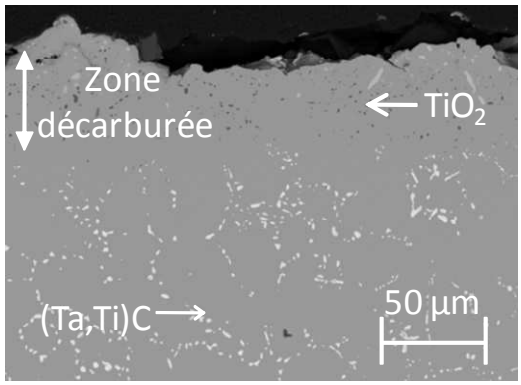


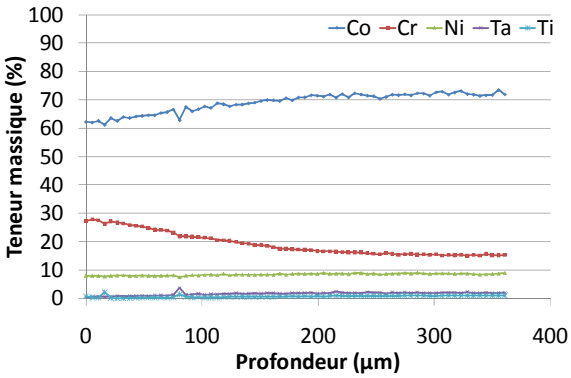
TaTiC4-15Cr C9R25





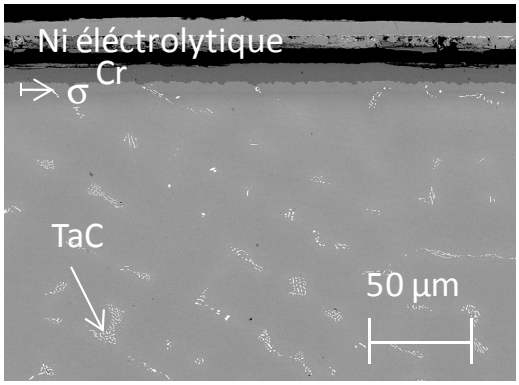
BCo69-15Cr C9R100

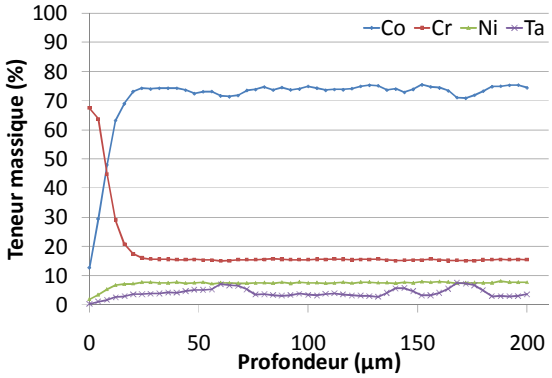




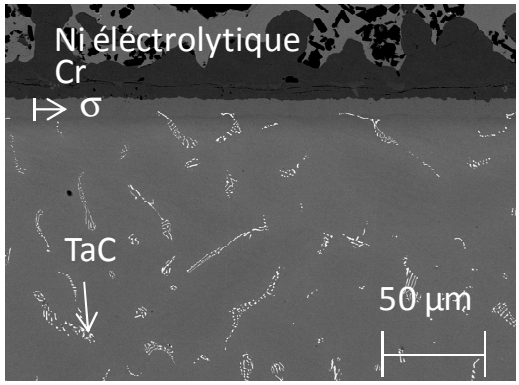
TaTiC4-15Cr C9R100

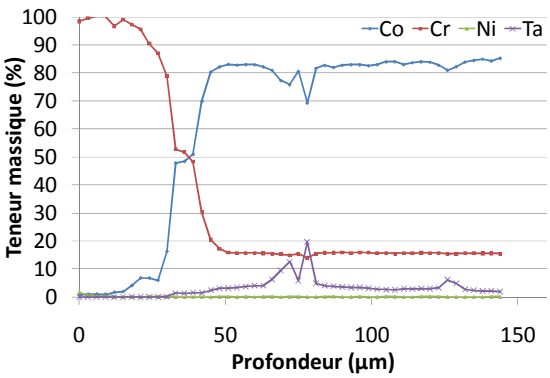
3.3 Les alliages enrichis en tantale et appauvris en chrome



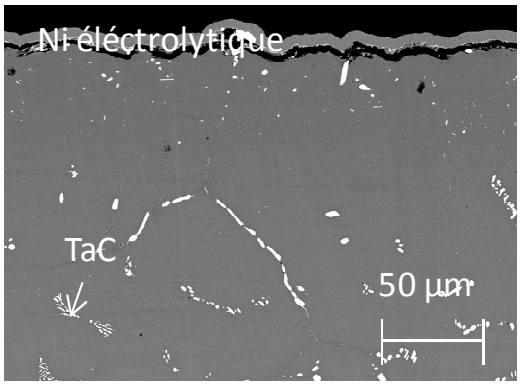


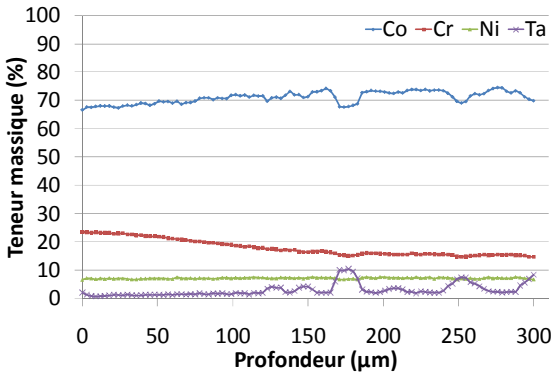
Alliage 6



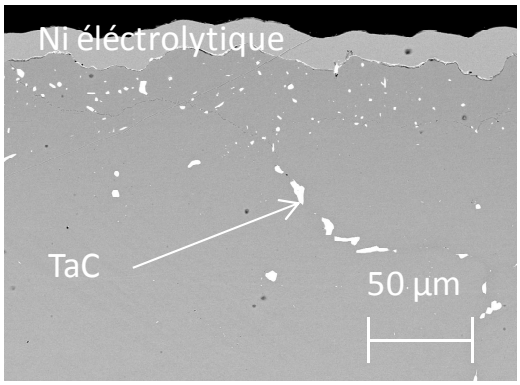


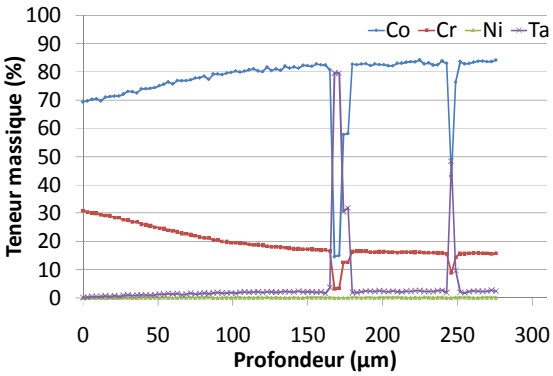
Alliage 14



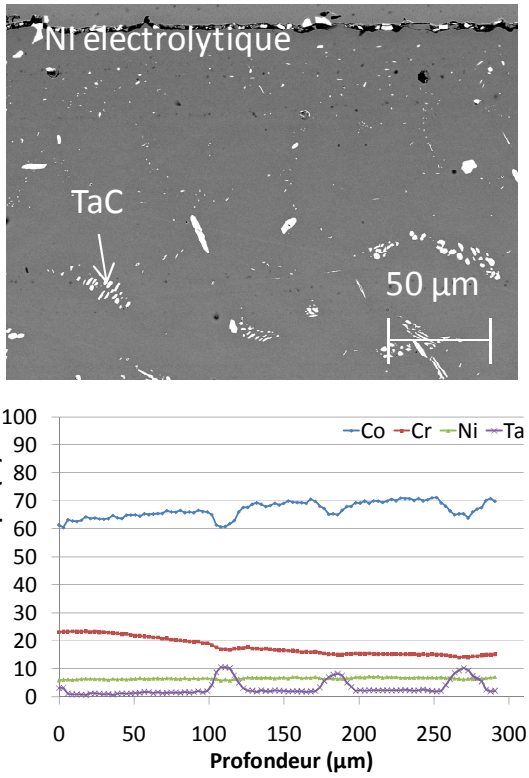


Alliage 6 C9R100

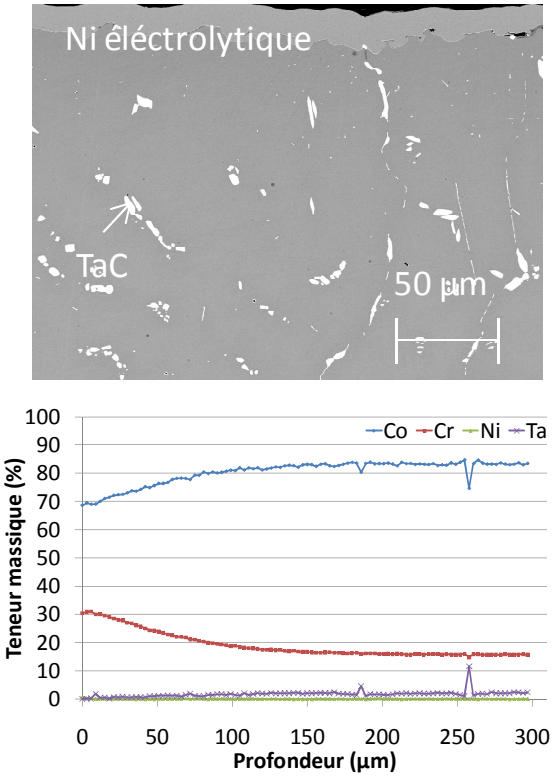




Alliage 14 C9R100

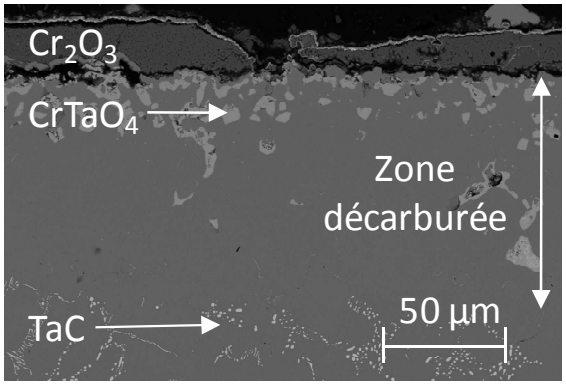


Alliage 6 C9R100TT

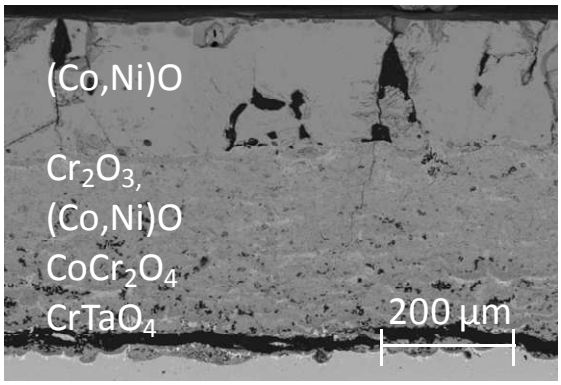


Alliage 14 C9R100TT

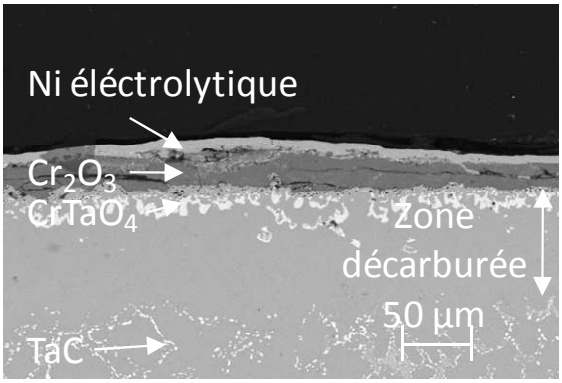
3.4 Oxydation des alliages BCo69 et TaTiC4 à 15% massiques de chrome et revêtus



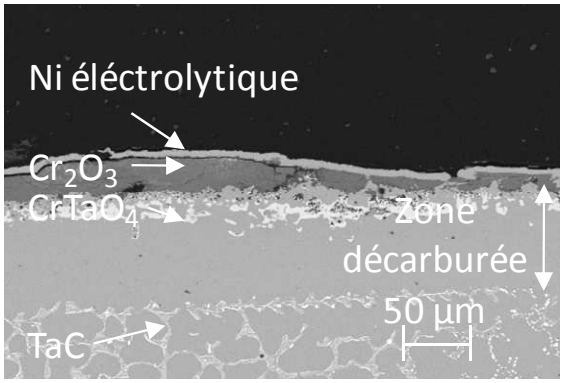
BCo69



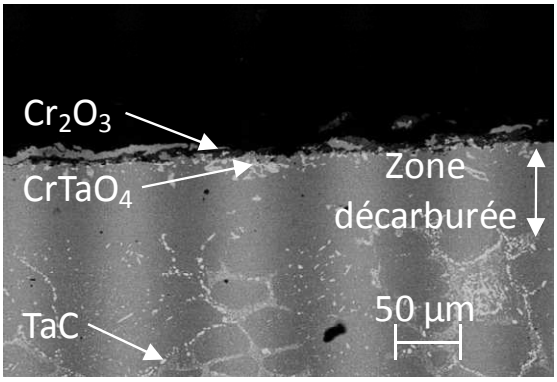
BCo69-15Cr



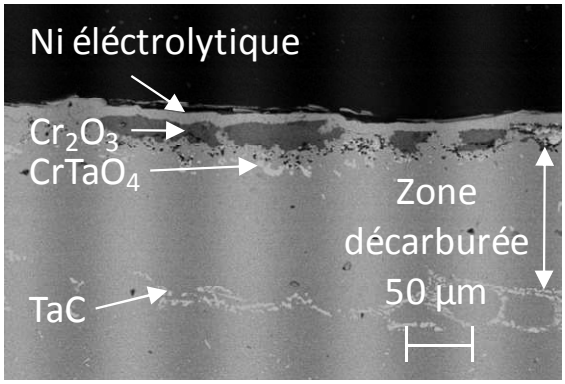
BCo69-15Cr C4R25



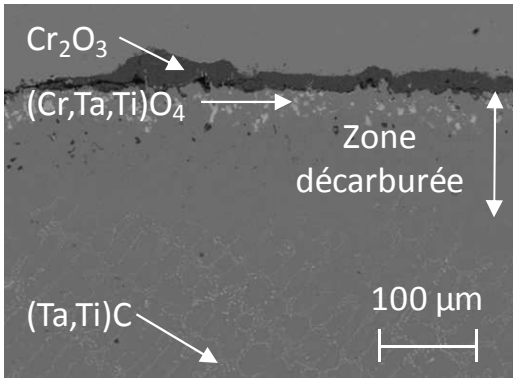
BCo69-15Cr C4R100



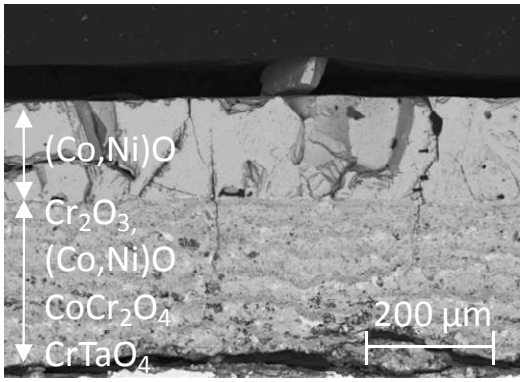
BCo69-15Cr C9R25



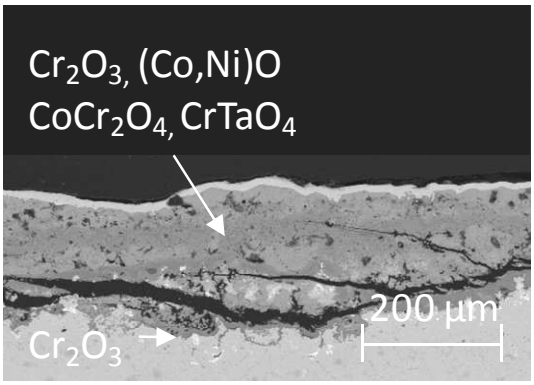
BCo69-15Cr C9R100



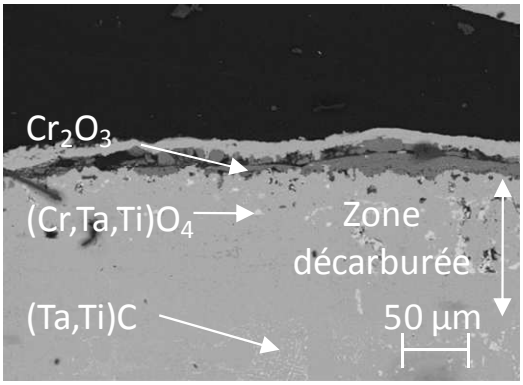
TaTiC4



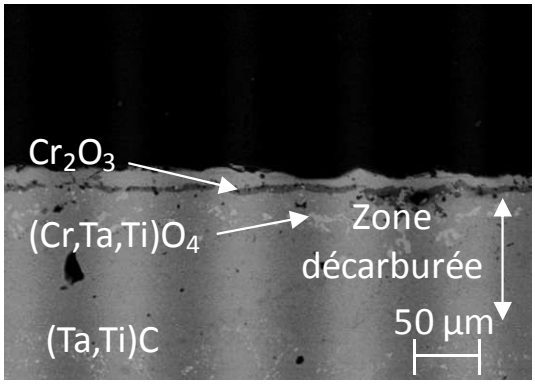
TaTiC4-15Cr



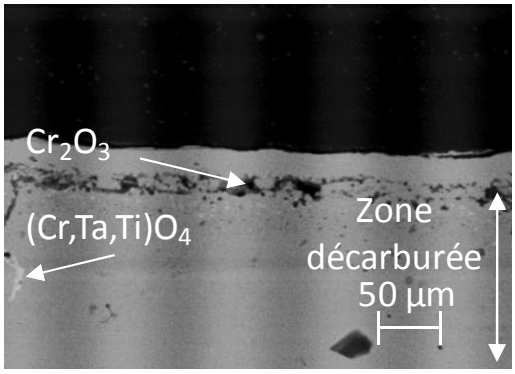
TaTiC4-15Cr C4R25



TaTiC4-15Cr C4R100

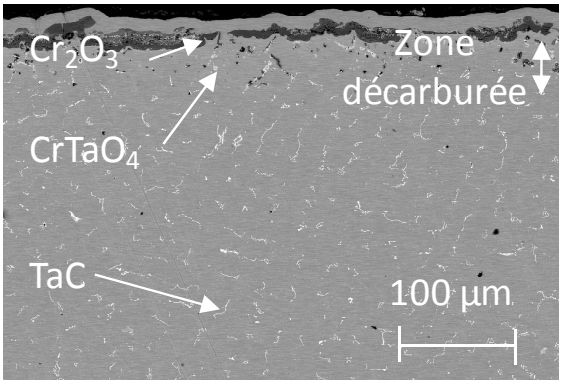


TaTiC4-15Cr C9R25

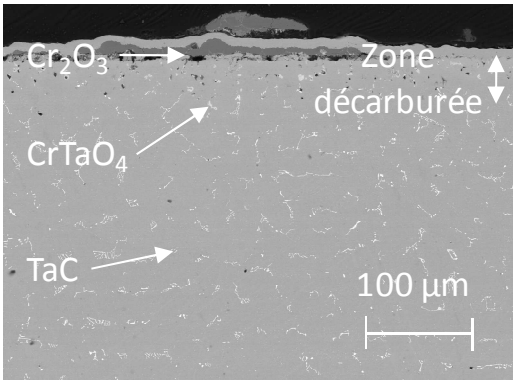


TaTiC4-15Cr C9R100

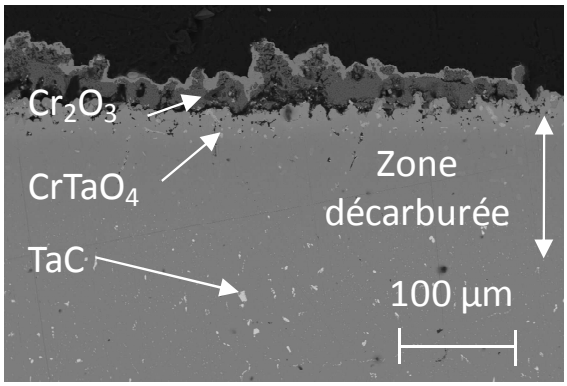
4. Oxydation des alliages BCo19 appauvris en carbone revêtus



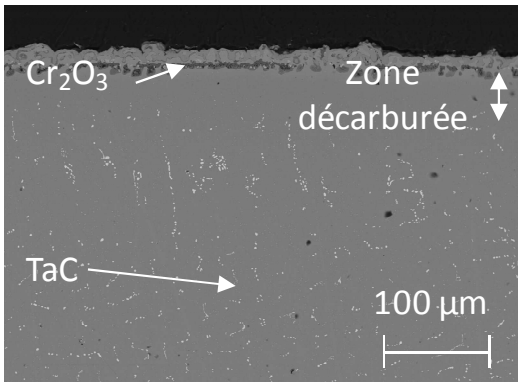
BCo19-0,25C



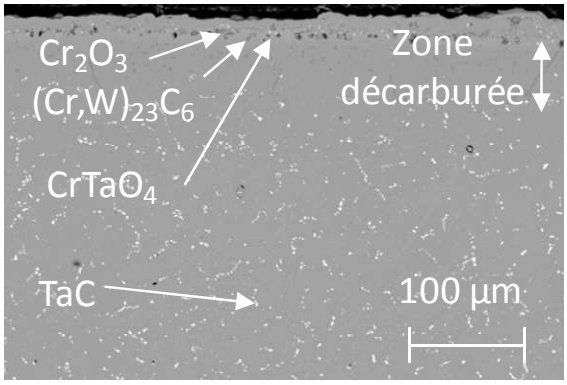
BCo19-0,30C



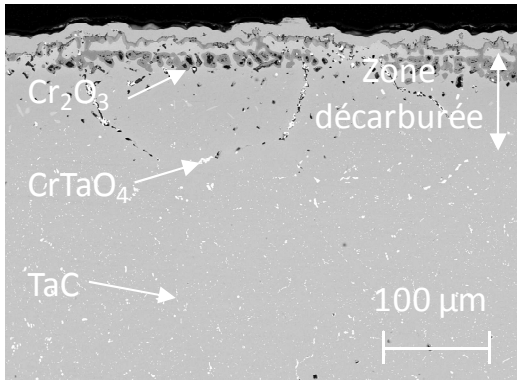
BCo19-0,25C C9R100



BCo19-0,30C C9R100



BCo19-0,25C C9R100TT



BCo19-0,30C C9R100TT

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Vue générale du procédé 3
Figure I-2 : Vue détaillée de l'assiette et nomenclature utilisée pour les différentes parties 5
Figure I-3 : Schéma de principe du fibrage (à gauche) et assiette en fonctionnement (à droite) 6
Figure I-4 : a : Vue en coupe d'une assiette avant et après utilisation (trait en noir) 8
Figure II-1 : Schéma de quelques étapes typiques de l'oxydation d'un métal en présence d'oxygène 24
Figure II-2 : Influence de la température et de la teneur en chrome sur la cinétique d'oxydation d'alliages Co-Cr [11] 32
Figure II-3 : Constante parabolique d'oxydation des alliages Co-Cr, Fe-Cr et Ni-Cr à 1000°C sous PO_2 = 1 atm [12] 32
Figure II-4 : Schéma des étapes successives de la formation d'oxydes à la surface d'alliages Co-Cr vers 1000°C, pour Cr < 25 %. Le spinelle $CoCr_2O_4$ est omis pour plus de clarté. [14] 33
Figure II-5 : Coefficient d'autodiffusion des cations dans CoO, NiO, Cr_2O_3, $NiCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$, et Al_2O_3 [] 33
Figure II-6 : Effet de la teneur en Hf et Y sur la prise de masse d'un alliage Co-10Cr-11Al après 100h à 1100°C sous air [23] 36
Figure II-7 : Prise de masse à 1000°C sous 1 atmosphère de O_2 en fonction de la dose d'yttrium implantée 38
Figure II-8 : Exemples de résultats d'oxydation pour quelques alliages cités précédemment [42] 42
Figure II-9 : Comparaison des pertes de masses entre les alliages K40S [48,45] et DZ40M [45] 44
Figure II-10 : Etats de surface des quatre alliages après cémentation 48
Figure II-11 : Etats de surface de l'alliage FSX-414 après aluminisations 49
Figure II-12 : Etats de surface de l'alliage FSX-414 après dépôt de Pt et aluminisation 50
Figure II-13 : Etats de surface de l'alliage AMS 5608 après aluminisation 51
Figure II-14 : Limite élastique de superalliages à base de cobalt en fonction de la température [] 52
Figure II-15 : Evolution en fonction de la température des limites élastiques (à gauche) et des résistances maximales à rupture (à droite) d'alliages Co-TaC solidifiés unidirectionnellement à

haute vitesse (500 $mm.h^{-1}$), d'un alliage Co-15Cr-13TaC unidirectionnel solidifié lentement (40 $mm.h^{-1}$) et de la matrice Co-17,3Cr 53
Figure II-16 : Résultats obtenus sur la rupture d'alliage (MAR-M302 et L-605) sous contrainte 54
Figure II-17 : Constante parabolique d'oxydation des alliages Fe-Cr en fonction de la température sous 1 atm [,] 57
Figure II-18 : Description des oxydes qui se forment sur un binaire Fe-Cr en fonction de la teneur en chrome à 1000°C sous 1 atm [] 57
Figure II-19 : Comparaison des mécanismes d'oxydation pour les binaires Fe-Cr et Ni-Cr pauvres (à gauche) et riches (à droite) en chrome 59
Figure II-20 : Diagramme de phase à 900°C et projection du solidus du système ternaire Ni-Fe-Cr 60
Figure II-21 : Influence des teneurs en chrome et en nickel sur l'oxydation (100h à 1000°C) du système ternaire Ni-Fe-Cr [75] 61
Figure II-22 : Courbes de prise de masse en oxydation cyclique pendant 300h de l'alliage Haynes 230 à 871, 982 et 1093°C 64
Figure III-1 : Schéma du dispositif du four à induction à haute fréquence 74
Figure III-2 : Schéma du dispositif du four à induction à hautes fréquences 74
Figure III-3 : a – Petit creuset du four à induction classique / b – Grand creuset de la lingotière 75
Figure III-4 : a – Tirage de barreau dans le four à induction classique / b – Coulée de barreau dans la lingotière 76
Figure III-5 : Fours présents à Saint-Gobain SEVA 76
Figure III-6 : ATD SETARAM-92 ; Mise en position de l'échantillon 77
Figure III-7 : a – Cycle thermique appliqué lors des ATD ; b – Détermination de la température de début de fusion 78
Figure III-8 : Le diffractomètre X'pert Pro (montage réflexion) 80
Figure III-9 : (a) TGA SETARAM-92 ; (b) Balance de précision ; (c) Araignée 81
Figure III-10 : Cycle thermique à 1050°C et 1200°C 82
Figure III-11 : Technique et principe de la pack-cémentation 84
Figure III-12 : Pressions partielles à l'équilibre des différents halogénures formés dans une chromisation à l'aide de l'activateur $CrCl_3$ sur un alliage Co-30Cr 84
Figure III-13 : Machine de fluage : a – à Saint-Gobain SEVA / b – Du laboratoire / c – Eprouvette en position 85

Figure IV-1 : Microstructure brute de l'alliage BCo19 88
Figure IV-2 : Courbes d'analyse thermique différentielle et de température pour l'alliage BCo19..... 88
Figure IV-3 : Courbe thermogravimétrique de l'alliage BCo19 à 1050°C..... 89
Figure IV-4 : Microstructure à cœur de l'alliage BCo19 après 50h d'exposition à 1050°C 90
Figure IV-5 : Etat de surface et profils de concentration en chrome, en tantale et en tungstène de l'alliage BCo19 après 50h d'exposition à 1050°C..... 91
Figure IV-6 : Diagramme d'Ellingham pour la formation des oxydes CoO, Cr_2O_3, Ta_2O_5 et WO_3..... 92
Figure IV-7 : Courbe d'oxydation cyclique de l'alliage BCo19 à 1050°C..... 93
Figure IV-8 : Microstructure à cœur, état de surface et profils de concentration en chrome, en tantale et en tungstène en surface de l'alliage BCo19 après 10 cycles thermiques..... 94
Figure IV-9 : Diffractogramme des oxydes perdus lors du refroidissement sur l'alliage BCo19 95
Figure IV-10 : Microstructures de alliages BCo69 et TaTiC4 à l'état brut 97
Figure IV-11 : Microstructures de BCo69 élaborés au four HF du laboratoire (à gauche) et à Saint-Gobain (à droite), à l'état brut de coulée 98
Figure IV-12 : Courbes d'analyse thermique différentielle obtenues pour les alliages BCo69 et TaTiC4 99
Figure IV-13 : Microstructures de l'alliage BCo69 après 0, 50, 100 et 200h à 1200°C..... 100
Figure IV-14 : Microstructures de l'alliage TaTiC4 après 0, 50, 100 et 200h à 1200°C 101
Figure IV-15 : Evolution du pourcentage surfacique de TaC ou (Ta,Ti)C en fonction du temps d'exposition à 1200°C pour les alliages BCo69 et TaTiC4 (moyenne sur 3 zones)..... 102
Figure IV-16 : Courbes thermogravimétriques des alliages BCo69 et TaTiC4 à 1200°C..... 103
Figure IV-17 : Etats de surface des alliages après 50h d'exposition à 1200°C 104
Figure IV-18 : Profils de concentration en chrome (à gauche), en tantale et en titane (à droite) en surface des alliages après 50h à 1200°C..... 105
Figure IV-19 : Pertes de masse en oxydation cyclique pour les alliages BCo69 et TaTiC4 en fonction du nombre de cycles..... 106
Figure IV-20 : Microstructures à cœur et états de surface des alliages BCo69 et TaTiC4 après 10 cycles..... 107
Figure IV-21 : Diffractogrammes des oxydes perdus lors de l'écaillage pour les alliages BCo69 (en haut) et TaTiC4 (en bas) 108

Figure IV-22 : Profils de concentration en chrome, en tantale et en titane des alliages après 10 cycles à 1200°C 109
Figure IV-23 : Courbes de fluage 3 points à 1200°C pour l'alliage BCo69 et à 1250°C pour les alliages BCo69 et TaTiC4 sous une charge de 31 MPa [] 110
Figure IV-24 : Etats de surface des éprouvettes des alliages BCo69 ou TaTiC4 après un essai de fluage à 1200°C ou 1250°C sous une charge de 31 MPa 111
Figure V-1 : Influence de la diminution en chrome sur la réfractarité des alliages (calculs Thermo-Calc) 114
Figure V-2 : Températures de début de fusion des alliages à teneur réduite en chrome, calculées et mesurées 115
Figure V-3 : Microstructures brutes de quelques alliages à teneurs réduites en chrome 116
Figure V-4 : Evolution de la quantité de carbures en fonction de la teneur massique en chrome 117
Figure V-5 : Microstructure de l'alliage BCo69-10Cr 117
Figure V-6 : Diffractogrammes de l'alliage BCo69-10Cr (en noir : BCo69-10Cr / en rouge : Matrice) 118
Figure V-7 : Microstructures des alliages BCo69-20Cr et BCo69-10Cr après une exposition de 100h à 1200°C 119
Figure V-8 : Microstructures des alliages TaTiC4-20Cr et TaTiC4-10Cr après une exposition de 100h à 1200°C 119
Figure V-9 : Thermogrammes à 1200°C des alliages BCo69 et TaTiC4 à différentes teneurs en chrome 120
Figure V-10 : Etats de surface des alliages BCo69 à différentes teneurs en chrome 122
Figure V-11 : Profils de concentration en Cr, Ta et Ti pour les alliages BCo69 et TaTiC4 à diverses teneurs en chrome après 50h à 1200°C 124
Figure V-12 : Pertes de masse par oxydation cyclique pour les alliages TaTiC4 à teneur réduite en chrome (27, 25 et 22,5%) 126
Figure V-13 : Aspect de surfaces d'échantillons ayant subi 10 cyclages thermiques 127
Figure V-14 : Diffractogrammes des oxydes perdus par les alliages TaTiC4-27Cr (en noir), TaTiC4-25Cr (en rouge) et TaTiC4-22,5Cr (en bleu) après 10 cyclages thermiques 128
Figure V-15 : Courbes de déformation par fluage des alliages BCo69-15Cr, BCo69-20Cr et BCo69-25Cr à 1200°C et 1250°C sous 31 MPa 129
Figure V-16 : Températures de début de fusion calculées avec Thermo-Calc pour les 17 compositions : 133

Figure V-17 : Microstructures brutes des alliages 134
Figure V-18 : Pourcentages surfaciques mesurés (Analyse d'images) pour les différents alliages 135
Figure V-19 : Températures de début de fusion des alliages nickel-fer : 138
Figure V-20 : Microstructures des alliages NiFe4X6 avec X=Nb, Ta, W 139
Figure V-21 : Etat de surface des alliages nickel-fer après un essai d'oxydation en four (50h à 1200°C) 140
Figure V-22 : Profils de concentration en chrome en surface des alliages NiFe après 100h à 1200°C 141
Figure V-23 : Courbes thermogravimétriques des alliages Ni-Fe après 50h à 1200°C 144
Figure V-24 : Etats de surface des alliagesTaTiC4 (référence) et Ni-Fe après un essai d'oxydation à 1200°C 145
Figure V-25 : Microstructure à cœur de l'alliage NiFe4Ta6 après 50h d'oxydation à 1200°C 146
Figure V-26 : Profils de concentration en chrome pour l'alliage TaTiC4 et les alliages NiFe (à gauche), en tantale pour l'alliage NiFe4Ta6 et en tungstène pour les NiFe4W6 et NiFe4W10 (à droite) après 50h à 1200°C 146
Figure V-27 : Perte de masse des alliages TaTiC4 et Ni-Fe en oxydation cyclique à 1200°C 147
Figure V-28 : Oxydes en surface des alliages après 10 cycles d'oxydations cycliques à 1200°C 148
Figure V-29 : Profils de concentration en chrome obtenus sur les alliages NiFe, en tantale pour l'alliage NiFe4Ta6 et en tungstène pour les NiFe4W6 et NiFe4W10 après 10 cyclages thermiques avec rappel du profil en Cr pour l'alliage TaTiC4 149
Figure V-30 : Diffractogrammes des oxydes perdus lors de l'oxydation cyclique 150
Figure V-31 : Courbes de fluage 3 points des alliages NiFe4Ta6, NiFe4W6 et NiFe4W10 à 1200°C sous une contrainte de 31 MPa 151
Figure VI-1 : Pressions partielles à l'équilibre des halogénures métalliques dans le cas d'une chromisation des alliages binaire, ternaire et quaternaire à base de cobalt activée par $CrCl_3$ 157
Figure VI-2 : Microstructures brutes et après cémentation pour l'alliage ternaire 158
Figure VI-3 : pourcentage surfacique de carbures pour l'alliage ternaire 159
Figure VI-4 : Etats de surface et profils de concentration dans la sub-surface pour l'alliage ternaire après les deux durées de cémentation 159

Figure VI-5 : Etats de surface et profils de concentration pour l'alliage ternaire après le traitement thermique 160
Figure VI-6 : Microstructures à l'état brut et après 15h de cémentation pour les alliages binaire et quaternaire 162
Figure VI-7 : Etats de surface des alliages binaire et quaternaire après 7h30 et 15h de cémentation 163
Figure VI-8 : Profils de concentration en Cr pour l'alliage binaire et en Cr et en Ta pour l'alliage quaternaire après 7h30 et 15h de cémentation 164
Figure VI-9 : Etats de surface des alliages binaire et quaternaire après 15h de cémentation et 75h de recuit 165
Figure VI-10 : Profils de concentration en chrome pour les alliages binaire et quaternaire et en tantale pour l'alliage quaternaire après 15h de cémentation et 75h de recuit 166
Figure VI-11 : Etats de surface après 9h de cémentation pour les alliages BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr 169
Figure VI-12 : Profils de concentration en Cr, Ta et Ti pour les alliages BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr après 4h et après 9h de cémentation 170
Figure VI-13 : Etats de surface des alliages BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr après 9h de cémentation et 100h de recuit 171
Figure VI-14 : Profils de concentration en Cr, Ta et Ti pour les alliages BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr après une cémentation de 9h et un recuit de 100h 172
Figure VI-15 : Etats de surface de l'alliage BCo69-15Cr élaboré au laboratoire et à la SEVA après la cémentation, après le recuit et après le traitement thermique 175
Figure VI-16 : Profils de concentration en chrome et en tantale pour les alliages BCo69-15Cr élaboré au laboratoire et à la SEVA lors des différents stades du traitement pour la réalisation du revêtement 176
Figure VI-17 : Etats de surface après 9h de cémentation (C9) et après 100h de recuit (C9R100) pour les alliages 6 et 14 179
Figure VI-18 : Profils de concentration en Cr et en Ta pour les alliages 6 et 14 après 9h de cémentaiton et 100h de recuit 180
Figure VI-19 : Thermogrammes obtenus à 1200°C pour les alliages BCo69, BCo69-15Cr et les quatre BCo69-15Cr enrichis (C4R25, C4R100, C9R25, C9R100) 183
Figure VI-20 : Thermogrammes obtenus à 1200°C pour les alliages TaTiC4, TaTiC4-15Cr et les quatre TaTiC4-15Cr enrichis (C4R25, C4R100, C9R25, C9R100) 183

Figure VI-21 : Etats de surface des alliages BCo69, BCo69-15Cr et des quatre alliages BCo69-15Cr enrichis en Cr en surface 185
Figure VI-22 : Profils de concentration en Cr, Ta et Ti pour les deux séries d'alliages (BCo69 et TaTiC4) 186
Figure VI-23 : Pertes de masse par oxydation cyclique des alliages BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr enrichis et comparés au alliage BCo69 et TaTiC4 192
Figure VI-24 : Etats de surface des alliages BCo69, TaTiC4 et des alliages enrichis BCo69-15Cr et TaTiC4-15Cr (C9R100) après 10 cycles thermiques 193
Figure VI-25 : Profils de concentration en Cr, en Ta et en Ti pour l'alliage TaTiC4-15Cr C9R100 après 10 cycles thermiques 194
Figure VI-26 : Déformation par fluage des alliages BCo69-15Cr, BCo69-20Cr et BCo69-25Cr, enrichis en chrome, à 1200°C sous 31 MPa 195
Figure VI-27 : Thermogrammes à 1200°C des alliages BCo69 et BCo69-15Cr, ainsi que les alliages 6 et 14 enrichis C9R100 197
Figure VI-28 : Etats de surface des alliages BCo69, BCo69-15Cr des deux alliages 6 et 14 enrichis 198
Figure VI-29 : Profils de concentration en Cr et Ta pour les alliages BCo69, BCo69-15Cr, 6 et 14 199
Figure VI-30 : Microstructures à l'état brut des trois alliages 202
Figure VI-31 : Résultats SIMS pour la détection de l'yttrium pour les alliages contenant de l'yttrium 203
Figure VI-32 : Courbes de prises de masse pour les alliages TaTiC4 et TaTiC4 avec yttrium après 50h à 1200°C 204
Figure VI-33 : Etats de surface pour les alliages TaTiC4 et TaTiC4 avec yttrium après 50h à 1200°C 205
Figure VI-34 : Profils de concentration en Cr, Ta et Ti pour les alliages TaTiC4 et TaTiC4 avec yttrium après 50h à 1200°C 206
Figure VI-35 : Pertes de masse des alliages TaTiC4 et TaTiC4 enrichis en yttrium au cours des 10 cycles thermiques 207
Figure VI-36 : Etats de surface pour les alliages TaTiC4 et TaTiC4 avec yttrium après 10 cycles thermiques 208
Figure VI-37 : Etats de surface pour l'alliage TaTiC4+0,5Y ayant conservé tous les oxydes en surface après 10 cycles thermiques 209

Figure VI-38 : Profils de concentration en Cr, en Ta et en Ti pour les alliages TaTiC4 et TaTiC4 avec yttrium après 10 cycles thermique 210
Figure VI-39 : Diffractogrammes des rayons X des oxydes perdus par écaillage pour les deux alliages avec yttrium 211
Figure VII-1 : Etats de surface de l'alliage BCo19 après 9h de cémentation (à gauche) et après 100h de recuit (à droite) 216
Figure VII-2 : Profils de concentration en chrome, en tantale et en tungstène pour l'alliage BCo19 après 9h de cémentation et après 100h de recuit 217
Figure VII-3 : Microstructures des alliages BCo19 à 0,25% et 0,30% massiques en carbone 219
Figure VII-4 : Résultats de l'analyse thermique différentielle pour les alliages BCo19 et BCo19 à teneur réduite en C 220
Figure VII-5 : Microstructures des alliages BCo19-0,25C et BCo19-0,30C aux différents stades de l'enrichissement en chrome 221
Figure VII-6 : Etats de surface des alliages BCo19 à 0,25% et 0,30% C après la cémentation et le recuit 222
Figure VII-7 : Profils de concentration en chrome, tantale et tungstène après les différentes étapes de l'enrichissement 223
Figure VII-8 Courbes de prise de masse à 1200°C pour la série d'alliage BCo19-0,25C 225
Figure VII-9 Courbes de prise de masse à 1200°C pour la série d'alliage BCo19-0,30C 225
Figure VII-10 : Etats de surface des alliages BCo19 et BCo19-0,25C après 50h à 1050°C .. 227
Figure VII-11 : Profils de concentration en Cr, Ta et W pour les alliages BCo19, BCo19-0,25C et BCo19-0,30C après 50h à 1050°C 228
Figure VII-12 : Courbes de déformation pour les essais de fluage à 1025°C sous une charge de 31 MPa pour les alliages BCo19 à 0,25C et 0,30C, enrichis en surface 230
Figure VII-13 : Courbes d'analyse thermique différentielle des alliages BCo19 et BCo19-0,5Y 232
Figure VII-14 : Microstructures des alliages BCo19 et BCo19-0,5Y 233
Figure VII-15 : Résultats SIMS pour la détection de l'yttrium pour les deux alliages. 234
Figure VII-16 : Résultats thermogravimétriques pour les alliages BCo19 et BCo19-0,5Y après 50h à 1050°C 235
Figure VII-17 : Faciès d'oxydation des trois alliages après 50h à 1050°C 236
Figure VII-18 : Profils de concentration en Cr, Ta et W pour trois alliages après 50h à 1050°C 237

Figure VII-19 : Résultats d’oxydation cyclique pour les alliages BCo19 et BCo19-0,5Y au cours des 10 cycles thermiques 238
Figure VII-20 : Faciès d'oxydation des trois alliages après 10 cycles d’oxydation 239
Figure VII-21 : Profils de concentration en Cr, Ta et W pour trois alliages après 10 cycles d’oxydation à 1050°C..... 239

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Deux exemples de compositions chimiques (en % massique) de verres concernés par le fibrage TEL 4
Tableau I-2 : Compositions chimiques massiques des alliages SG30, BCo4 et BCo19 9
Tableau I-3 : Compositions chimiques massiques des alliages BCo69, BCo70 et BCo84 11
Tableau I-4 : Compositions chimiques massiques des alliages BCo69, CH2, HfC3, CH3, CH10, TiC1 et TiC4 13
Tableau I-5 : Compositions chimiques massiques des alliages de type "(Ta,M)C" 15
Tableau I-6 : Compositions chimiques massiques des différents alliages élaborées dérivant de l'alliage TaTiC4 17
Tableau II-1 : Valeurs de Kp pour le cobalt métal sous 0,21 atm d'oxygène entre 600 et 1185°C 31
Tableau II-2 : Résumé d'essais thermogravimétriques sur des alliages Co-Cr-X 35
Tableau II-3 : Résumé des compositions, types de carbures et des essais thermogravimétriques sur des alliages à base de cobalt [29] 39
Tableau II-4 : Résumé des microstructures et des essais thermogravimétriques sur des alliages base Co [31] 40
Tableau II-5 : Compositions massiques de quelques superalliages testés en oxydation à haute température 41
Tableau II-6: Compositions massiques de superalliages testés en traction 53
Tableau II-7 : Compositions massiques des alliages HS-21 et L-605 54
Tableau II-8 : Valeurs de Kp pour le fer pur et le nickel pur sous 0,21 atm d'oxygène entre 600 et 1000°C 55
Tableau II-9 : Compositions massiques d'alliages base nickel-fer testés en oxydation (* : teneur maximale) 62
Tableau II-10 : Epaisseur moyenne (en µm) affecté par l'oxydation (* forte oxydation interne) [69] 63
Tableau II-11 : Résistance maximale Rm et limite élastique $R_{0.2}$ (en MPa) des différents alliages (* Donnée limite) 65
Tableau II-12 : Temps (en h) avant la rupture en fluage pour différents alliages sous des conditions fixées 66

Tableau III-1 : Pureté et provenance des matières premières utilisées lors des élaborations à l'IJL et à Saint-Gobain SEVA 73
Tableau IV-1 : Compositions massiques de l'alliage BCo19 87
Tableau IV-2 : Constantes d'oxydations parabolique Kp et de volatilisation Kv et prises de masse finales pour l'alliage BCo19, avec rappel des résultats obtenus par J. Di Martino 89
Tableau IV-3 : Vitesses de déformation pour l'alliage BCo19 à 1025 et 1100°C sous des charges de 31 et 45 MPa 96
Tableau IV-4 : Compositions massiques des alliages BCo69 et TaTiC4 97
Tableau IV-5 : Températures de début de fusion des différents alliages calculées par Thermo-Calc et mesurées par analyse thermique différentielle 99
Tableau IV-6 : Constantes d'oxydation parabolique Kp et de volatilisation Kv ainsi que la prise de masse finale Δm/S pour l'alliage BCo19 103
Tableau IV-7 : Vitesse de déformation pour les alliages BCo69 et TaTiC4 lors des essais de fluage 3 points réalisés à 1200 ou 1250°C sous une charge de 31 MPa 110
Tableau V-1 : Compositions massiques des alliages étudiés 115
Tableau V-2 : Composition chimique (% massique) de la matrice de l'alliage BCo69-10Cr obtenue à la microsonde 118
Tableau V-3 : Influence de la tenue en chrome sur le comportement en oxydation (Kp, Kv, Δm/S) 121
Tableau V-4 : Teneurs massiques en Cr en surface et profondeurs des zones déchromisée et décarburée pour les deux séries d'alliages 123
Tableau V-5 : Vitesse de déformation (en $\mu m.h^{-1}$) pour les essais de fluage à 1200 et 1250°C sous une charge de 31MPa 129
Tableau V-6 : Calculs Thermo-calc (températures de début de fusion, phases présentes, % massiques de TaC et de tantale en solution solide) pour différentes compositions à 1200°C 132
Tableau V-7 : Teneurs massiques en tantale dans la matrice prévues par Thermo-Calc et mesurées à la microsonde, (moyenne sur 5 valeurs) 135
Tableau V-8 : Températures de début de fusion calculées (Thermo-Calc) et mesurées par analyse thermique différentielle (ATD) 136
Tableau V-9 : Compositions massiques des alliages nickel-fer élaborés 138
Tableau V-10 : Constantes d'oxydations parabolique Kp et de volatilisation de la chromine Kv et la prise de masse finale pour les alliages nickel-fer 145
Tableau V-11 : Vitesses de déformation des alliages NiFe4Ta6, NiFe4W6 et NiFe4W10 en fluage à 1200°C sous 31 MPa 151

Tableau VI-1 : Compositions des alliages simplifiés 156
Tableau VI-2 : Résumé des teneurs massiques et profondeurs de diffusion du chrome pour les trois alliages étudiés 167
Tableau VI-3 : Teneurs massiques en chrome à la surface et profondeur de diffusion du chrome pour les différentes durées de cémentation et de recuit 173
Tableau VI-4 : Teneurs massiques en chrome à la surface et profondeurs de diffusion du chrome pour les deux alliages BCo69-15Cr 177
Tableau VI-5 : Influence de la tenue en chrome sur le comportement en oxydation (Kp, Kv, Δm/S). 184
Tableau VI-6 : Vitesse de déformation pour les essais de fluage à 1200°C sous une charge de 31MPa en $\mu m.h^{-1}$ 195
Tableau VI-7 : Compositions des alliages contenant de l'yttrium élaborés et de l'alliage de référence (TaTiC4) 201
Tableau VI-8 : Influence de l'addition d'yttrium sur le comportement en oxydation (Kp, Kv, Δm/S). 204
Tableau VII-1 : Compositions chimiques massiques 219
Tableau VII-2 : Influence de la tenue en chrome sur le comportement en oxydation (Kp, Kv, Δm/S) 226
Tableau VII-3 : Vitesses de déformation des alliages BCo19-0,25C et BCo19-0,30C, enrichis à 1025°C sous une charge 31 MPa 230
Tableau VII-4 : Compositions massiques des alliages BCo19 et BCo19-0,5Y 232
Tableau VII-5 : Influence de l'addition d'yttrium sur le comportement en oxydation (Kp, Kv, Δm/S) 236
Tableau VII-6 : Vitesses de fluage de l'alliage BCo19 à 1025°C sous une charge 45 MPa.. 241
Tableau 1 : Diagrammes binaires présents dans notre base de données de Thermo-Calc.. 251

Résumé : L'assiette de fibrage utilisée pour la production de la laine de verre d'isolation subit à haute température de nombreuses contraintes (chimiques, mécaniques et thermiques). La ruine des assiettes peut être due à l'oxydation par les gaz chauds, à la corrosion par le verre fondu ou à la déformation par fluage. La première partie des travaux de thèse a porté sur l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages pour le fibrage à 1200°C. Dans un premier temps, la teneur en chrome au cœur d'alliages à base de cobalt a été réduite afin d'augmenter la réfractarité en conservant la microstructure. Cependant, cette réduction a dégradé le comportement en oxydation de ces alliages. Afin de conserver un bon niveau en oxydation, un enrichissement en chrome de la surface a été réalisé à l'aide de la technique de pack-cémentation. Le comportement en fluage de ces alliages a été maintenu à un niveau correct. Dans un second temps, de nouveaux systèmes métallurgiques ont été explorés, basés sur le nickel et le fer, et ont été renforcés mécaniquement par des éléments lourds en solution solide ou par des précipités intermétalliques. La réfractarité et le comportement en oxydation se sont révélés intéressants mais la tenue en fluage a été décevante. La seconde partie de ces travaux a consisté à améliorer le comportement en oxydation de l'alliage utilisé lors du fibrage à 1000-1050°C. Deux voies ont été explorées : un enrichissement en chrome de la surface de l'alliage par pack-cémentation ou l'addition d'un élément réactif, l'yttrium. La seconde solution a apporté des résultats intéressants avec une amélioration significative du comportement en oxydation cyclique.

Mots-clés : Alliages réfractaires, Matériaux - - Effets des hautes températures, Revêtement de surface - - Effets des hautes températures, Yttrium, Corrosion sèche, Matériaux - - Fluage - - Propriétés mécaniques

Summary : The spinner used to product glass wool for thermal building insulation undergoes several stresses (chemical, mechanical and thermal) at high temperature. The lifetime of the spinner is limited by oxidation by hot gases, corrosion by molten glass or creep deformation. The first part of this thesis has concerned the improvement of the mechanical properties of the alloys for the fiberizing at 1200°C. First, the bulk chromium content of the usual cobalt-base alloys has been decreased to increase their refractoriness at constant microstructure. However, this reduction has degraded the oxidation behavior of these alloys. To keep a good oxidation behavior, a surface chromium enrichment of the Cr-impoverished alloys is achieved by pack-cementation technique. The creep behavior of these alloys is kept at a good level. Secondly, several new metallurgical systems were explored: alloys based on nickel and iron and reinforced by heavy elements in solid solution or by precipitates inter metallic particles. The refractoriness and the oxidation behavior appeared to be interesting but the creep deformation was disappointing. The second part of this work has concerned the improvement of the oxidation and corrosion properties of the alloys for the process at 1000-1050°C. Two ways have been explored: a chromium enrichment on the sub-surface or an addition of a reactive element, as yttrium. The second solution has given interesting results with a significant improvement of the oxidation behavior, and particularly in cyclic oxidation.

Keys-word : Refractory alloys, Materials - - Effects of high temperature, Surface coatings - - Effects of high temperature, Yttrium, Dry corrosion, Materials - - Creep deformation - - Mechanical properties