



RESEARCH ARTICLE

RÔLE DU RECUIT SUR LA RESISTANCE A L'OXYDATION HAUTE TEMPERATURE D'UN ALLIAGE CUIVRE-NICKEL

Megnassan Sassou^{1,2} and Jondo Koffi¹

1. Laboratoire de Génie des Procédés et des Ressources Naturelles (LAGEPREN), Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Lomé, BP 1515 Lomé, Togo.
2. Laboratoire Chimie Organique et Sciences de l'Environnement (LaCOSE), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Kara, BP 404 Kara, Togo.

Manuscript Info

Manuscript History

Received: 28 June 2024

Final Accepted: 30 July 2024

Published: August 2024

Key words:-

Alliages, Recuit, Oxydation Haute Temperature, Energie D'activation, Constante Cinétique

Abstract

Ce travail est consacré à l'étude du rôle du recuit dans la résistance à l'oxydation de l'alliage $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$. Afin de comprendre le rôle du recuit, une étude d'oxydation haute température a été conduite sur la base d'une comparaison entre deux types d'alliage à savoir le $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ recuit dans de l'argon à 900°C et le $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ non recuit. Les oxydations ont été réalisées dans le dioxygène par thermogravimétrie en mode isotherme et non isotherme et suivies à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les résultats révèlent que le $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ recuit possède des constantes cinétiques plus faibles et une énergie d'activation plus élevée que celles du $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ non recuit. L'analyse MEB, a révélé la formation d'une couche d'oxyde duplex pour les deux types d'alliages cependant les échantillons non recuits sont plus oxydés pour des temps d'oxydation égaux. Le recuit a un effet bénéfique sur la résistance à l'oxydation de l'alliage $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$.

Copyright, IJAR, 2024.. All rights reserved.

Introduction:-

Depuis les travaux de Wagner [1,2,3], les alliages Cu-Ni ont suscité un véritable intérêt grâce à leur mécanisme d'oxydation relativement simple. Ces alliages Cu-Ni ont été utilisés pour tester des modèles d'oxydation haute température [4,5,6]. En effet, le cuivre et le nickel forment une solution solide pour toute la gamme de composition et pour des températures élevées. Les oxydes de cuivre et de nickel présentent de très faibles solubilités mutuelles ce qui facilite l'interprétation. Cependant les alliages Cu-Ni présentent à haute température une faible tenue à l'oxydation. Utilisés dans de nombreuses installations où l'augmentation de la température permet d'améliorer les rendements, leur faible résistance à l'oxydation conduit à réduire la durée de vie des installations. Une adaptation des matériaux à la haute température apparaît donc nécessaire. Il existe plusieurs méthodes pour améliorer la résistance à l'oxydation haute température des métaux ou alliages. Dans cet article nous nous intéresseront au recuit. Le recuit est un traitement thermique essentiel dans l'industrie des métaux et des alliages, et il peut jouer un rôle crucial dans l'amélioration de leur résistance à l'oxydation. Le processus de recuit consiste à chauffer un matériau métallique à une température spécifique, le maintenir à cette température pendant un certain temps, puis le laisser refroidir lentement. Dans notre étude, l'effet du recuit sur la résistance à l'oxydation de l'alliage $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ a été examiné par analyse thermogravimétrie en mode isotherme et non isotherme. Nous avons mené une étude comparative des paramètres cinétiques d'oxydation d'alliages recuit et non recuit de $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$.

Corresponding Author:-Megnassan Sassou

Address:-Laboratoire de Génie des Procédés et des Ressources Naturelles (LAGEPREN), Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Lomé, BP 1515 Lomé, Togo.

Méthodes Expérimentales:-

Echantillons.

Les alliages utilisés dans cette étude sont des cupronickels, $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$, appelés constantan. Ils proviennent de la société Goodfellow. Ils ont été laminés au laboratoire des systèmes et matériaux pour la mécatronique (SYMME). L'alliage laminé a une largeur de 9,6 mm pour une épaisseur de 0,15 mm et présente un éclat métallique. Deux types de constantan laminé sont utilisés : constant laminé non recuit, constantan laminé recuit. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 1. Le recuit est effectué à 900°C sans palier sous une pression de 1 bar d'argon pour prévenir une pré-oxydation des alliages.

Tableau 1:- Caractéristiques des deux types d'alliages utilisés.

Alliage	Longueur (cm)	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Etat
$\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$	2	9,6 mm	0,15	Non recuit
$\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$	2	9,6 mm	0,15	Recuit

Pour les études expérimentales, les échantillons ont une longueur de 2 cm, une largeur de 9,6 mm, une épaisseur de 0,15 mm pour une surface spécifique de 4 cm² et une masse environ de 250 mg. Les échantillons sont percés à l'aide d'une micro-perceuse, nettoyés à l'alcool pour éliminer la poussière et la graisse, pesés et suspendus dans la thermobalance.

Traitements thermiques.

Deux modes de traitements thermiques ont été adoptés : le mode isotherme et le mode non-isotherme. Ils sont effectués dans un analyseur thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie SETARAM TGA 92, composé d'un seul four, où la canne ATD est remplacée par une tige en platine à laquelle est accroché l'échantillon. L'analyseur permet de travailler sous atmosphère contrôlée et d'enregistrer des variations de masse de l'ordre du microgramme. La température maximum du four est de 1600°C et la vitesse de montée en température peut être choisie entre 0,01 à 90°C/mn.

Pour le mode non-isotherme, nous avons travaillé à une température maximale de 900°C avec des vitesses de montée en température comprise entre 1 et 20°C/mn.

Pour le mode isotherme, nous avons adopté pour toutes les séries d'oxydation aux différentes températures, la procédure suivante : Tout d'abord, on fait un remplissage du four par l'oxygène jusqu'à 1 bar. Ensuite, afin d'éviter une pré-oxydation de l'échantillon, on fait une montée rapide en température (80°C/mn) jusqu'à la température choisie. A la température d'oxydation et durant toute la durée de l'oxydation (10 heures), la pression d'oxygène dans le four est de 1 bar. Enfin après l'oxydation, la vitesse de descente est effectuée à 50°C/mn.

Résultats et Discussion:-

Courbes de prise de masse en fonction du temps et taux de conversion α en fonction de la température

Des mesures thermogravimétrique (TG) ont permis d'enregistrer les prises de masse au cours de l'oxydation isotherme et non isotherme des rubans de constantan recuits et non recuits.

Les courbes de prises de masse surfacique en fonction du temps et les taux d'oxydation en fonction de la température pour les différents types d'alliages sont présentés sur les figures 1 et 2.

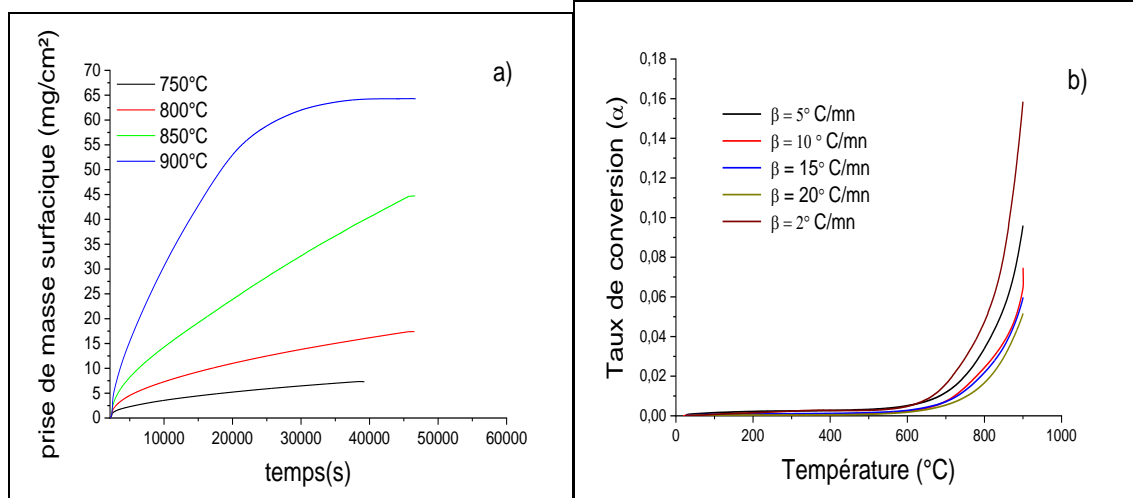


Figure 1:- a) : Prise de masse en mode isotherme de $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ recuit, b) : Taux de conversion en mode non isotherme de $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ recuit.

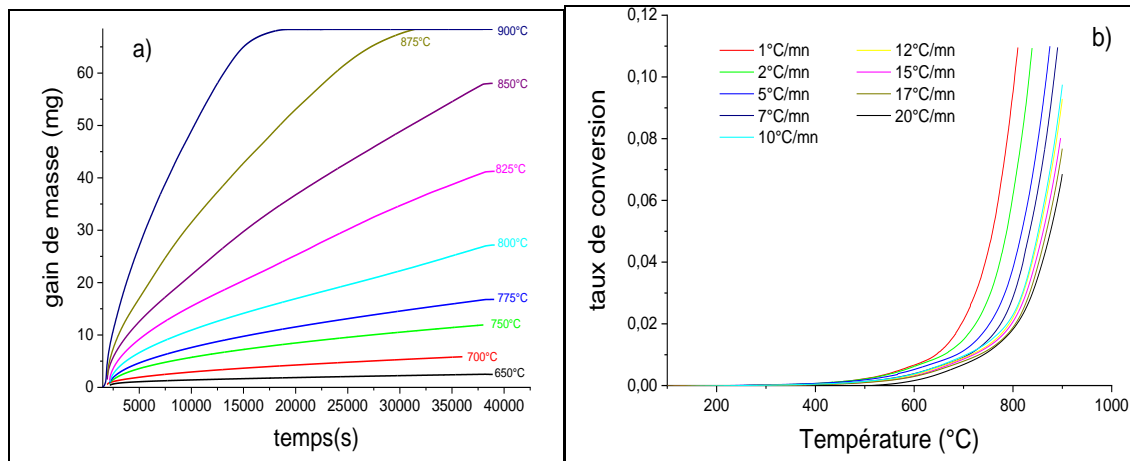


Figure 2:-a) : Prise de masse en mode isotherme de $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ non recuit, b) : Taux de conversion en mode non isotherme de $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ non recuit.

Détermination des énergies d'activation

Oxydation isotherme

Pour le mode isotherme des courbes ont une allure parabolique (figure 1a et figure 2a). La détermination de l'énergie d'activation passe la détermination de la constante de vitesse k . En isotherme pour le régime parabolique la cinétique s'écrit [7,8] :

$$(\Delta m/s)^2 = kt(1)$$

Où $(\Delta m/s)$ est la prise de masse surfacique, k la constante cinétique et t le temps. La constante cinétique évolue en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius[8] :

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)(2)$$

Où A est le facteur de fréquence, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfait et T la température absolue. En prenant le logarithme des deux membres de l'équation on obtient :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}(3)$$

Donc en traçant $\ln k$ en fonction de $1/T$, une droite de pente $-E_a/R$ est obtenue et l'énergie d'activation peut alors déterminée.

La figure 3 montre un exemple détermination graphique de la constante de vitesse k pour l'isotherme 850°C.

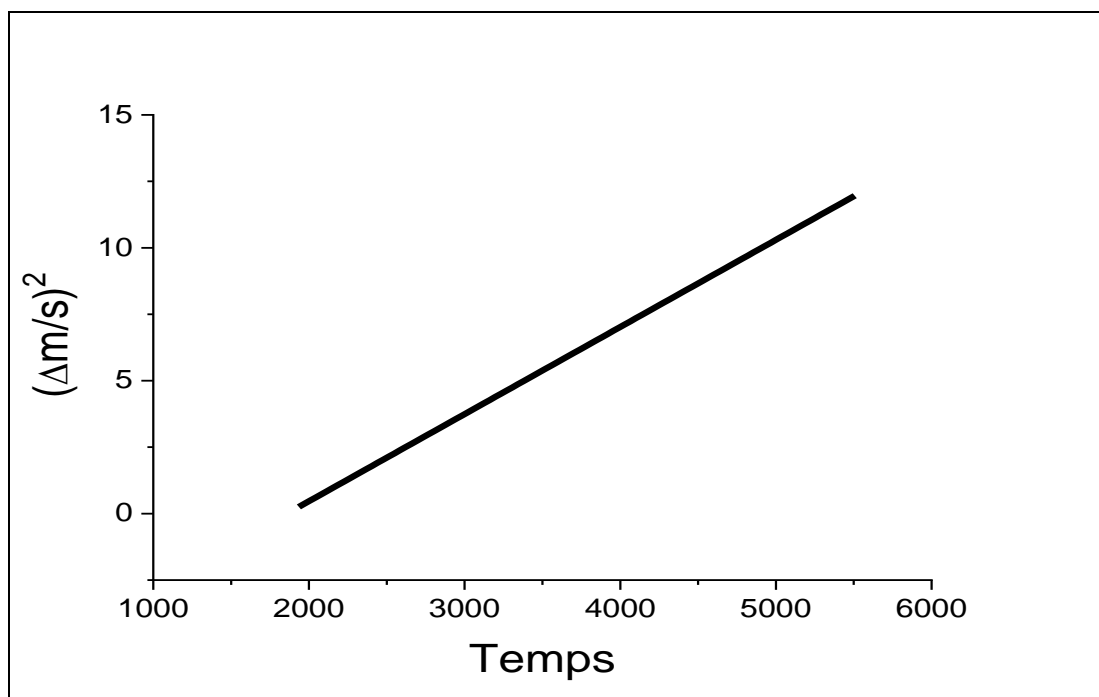


Figure 3:- Détermination de la constante de vitesse k pour l'isotherme 850°C.

Les valeurs des constantes de vitesse k ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau 2 pour le $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ non recuit et le tableau 3 pour le $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ recuit.

Tableau 2:- Valeurs des constantes de vitesse pour le $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ non recuit.

Température (°C)	K ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)
650	$9,86.10^{-6}$
700	$6,4.10^{-5}$
750	$2,55.10^{-4}$
775	$4,87.10^{-4}$
800	$9,95.10^{-4}$
825	$1,91.10^{-3}$
850	$3,2.10^{-3}$
875	$5,73.10^{-3}$

Tableau 3:- Valeurs des constantes de vitesse pour le $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ recuit.

Température (°C)	K ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)
750	$9,57.10^{-5}$
800	$4,53.10^{-4}$
850	$1,63.10^{-3}$
900	$5,85.10^{-3}$

Les constantes de vitesse calculées pour le $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ recuit sont plus faibles que celles calculées pour le $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ non recuit. Les échantillons recuits s'oxydent moins vite que les échantillons non recuits. Ce phénomène serait lié à la taille des grains métalliques qui augmenterait avec le recuit et donc permet d'avoir des constantes de vitesse plus faibles.

La connaissance des constantes de vitesse k permet à partir de l'équation 3 de déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation en mode isotherme. La figure 4 montre le tracé de la droite $\ln k = f(1/T)$ dont le coefficient directeur permet de calculer l'énergie d'activation E_a . Les valeurs de l'énergie d'activation calculées par cette méthode sont regroupées dans le tableau 4.

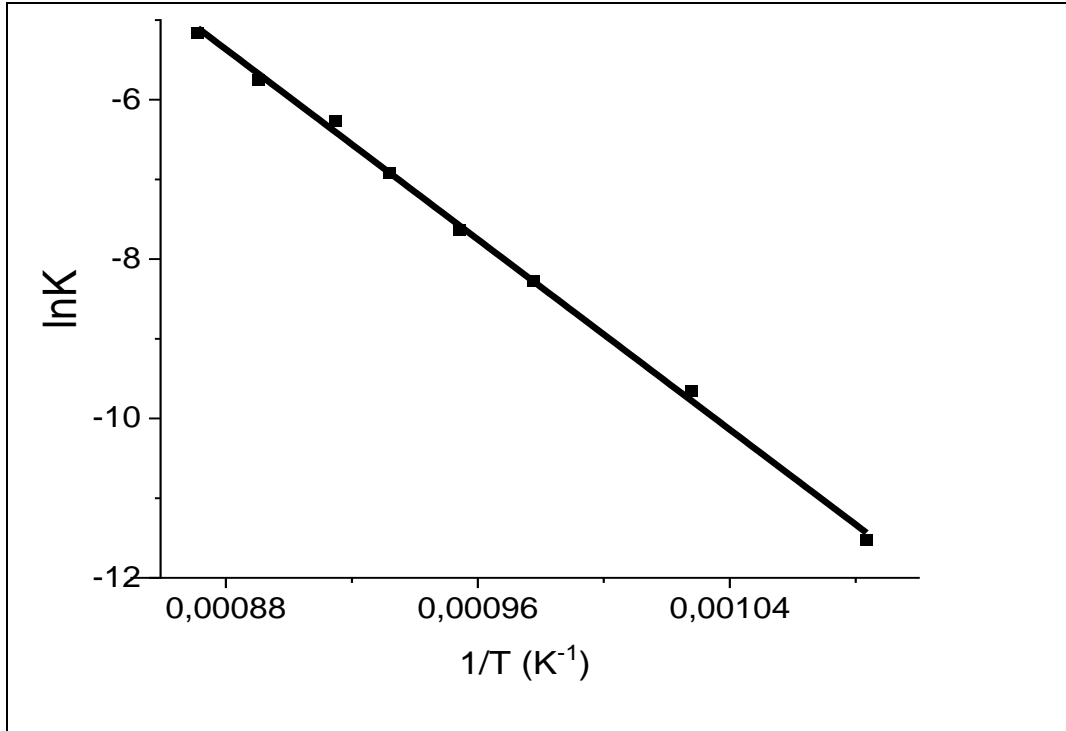


Figure 4:- Représentation de $\ln k = f(1/T)$ pour la détermination de l'énergie d'activation en mode isotherme.

Tableau 4:- Energies d'activation de la réaction d'oxydation en mode isotherme de $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ non recuit et recuit.

Nature de l'alliage	Valeur de E_a
$\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ non recuit	$E_a = 248 \text{ KJ/mol}$
$\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ recuit	$E_a = 272 \text{ KJ/mol}$

La valeur de l'énergie d'activation du $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ recuit est supérieure à celle du $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ non recuit. Une nette augmentation de l'énergie d'activation intervient donc lorsque les échantillons sont recuits. Le recuit a permis de rendre le $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ recuit plus résistant à l'oxydation car une valeur élevée de l'énergie d'activation traduit une réaction difficile à réaliser.

Oxydation non isotherme

Pour le mode non isotherme la détermination de l'énergie d'activation se fait par la méthode d'isoconversion de Kissinger. La méthode de Kissinger est communément utilisée pour calculer des énergies d'activation E_a , à partir d'essais thermiques non-isothermes menés à différentes vitesses de chauffage. La forme intégrale de l'équation de Kissinger est donnée par l'équation (4) [9.10.11,12] :

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \left(\ln \frac{AR}{E_a} - \ln g(\alpha) \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

La représentations $\ln \frac{\beta}{T^2}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet de détermination graphique de l'énergie d'activation E_a . Les figures 5 et 6 montrent les courbes obtenues par la méthode d'isoconversion de Kissinger. Les valeurs de l'énergie d'activation ainsi calculées sont reportées dans le tableau 5.

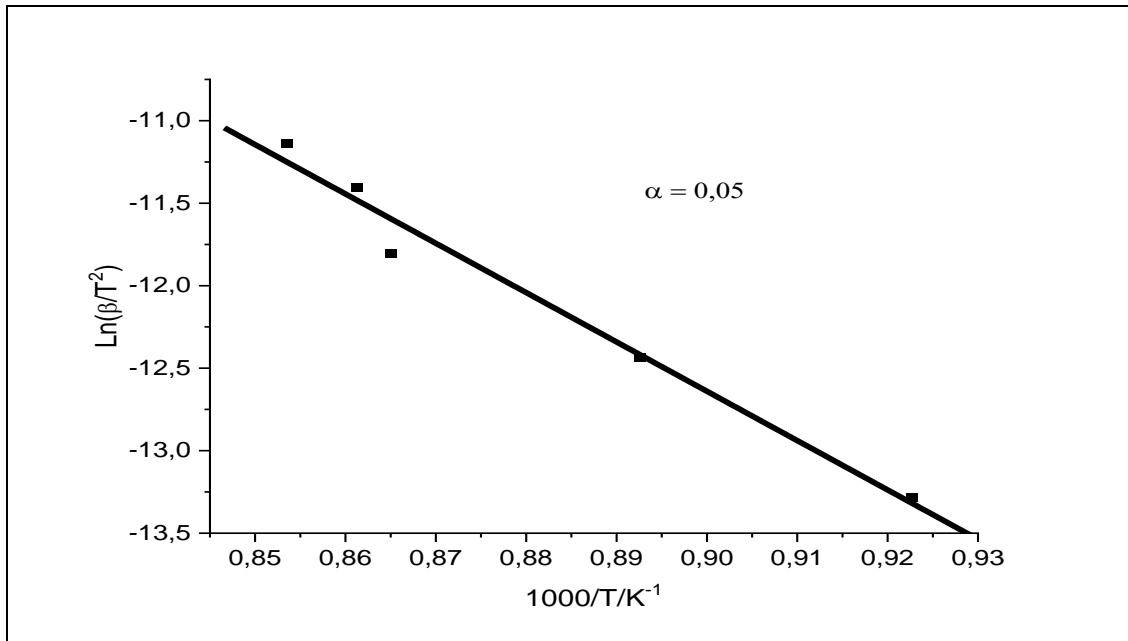


Figure 5:- Calcul de l'énergie d'activation du Cu₅₄Ni₄₅Mn₁ recuit en mode non isotherme pour $\alpha = 0,05$.

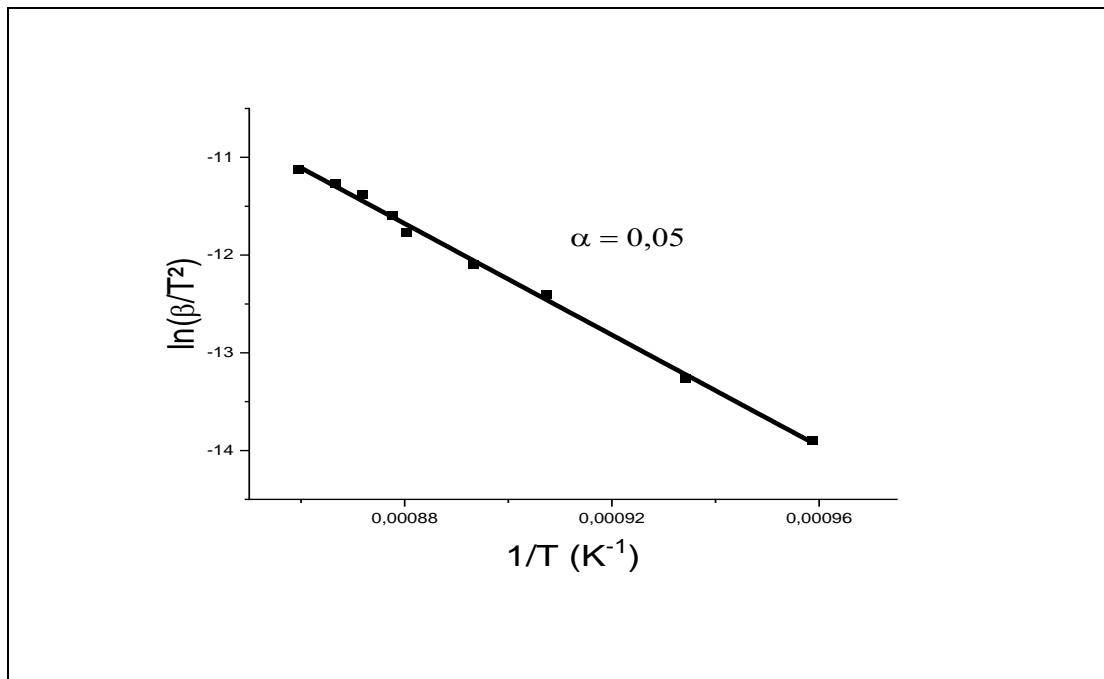


Figure 6:- Calcul de l'énergie d'activation du Cu₅₄Ni₄₅Mn₁ non recuit en mode non isotherme pour $\alpha = 0,05$.

Tableau 5:- Valeurs de l'énergie d'activation du Cu₅₄Ni₄₅Mn₁ non recuit et du Cu₅₄Ni₄₅Mn₁ recuit en mode non isotherme.

α	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Ea(recuit) Kj/mol	215	220	232	235	249
Ea(non recuit) Kj/mol	200	208	212	223	237

Les valeurs des énergies d'activation des échantillons recuits en mode non isotherme, sont supérieures à celles des échantillons non recuits. Ces valeurs sont en accord avec les résultats du mode isotherme et confirment que le recuit protège mieux les échantillons de l'alliage de l'oxydation haute température. Ces résultats sont en accord avec ceux

de A. Girard [13] dont les études ont montré que le gain de masse d'un échantillon d'alliage non recuit est deux fois supérieur à celui d'un échantillon recuit. C'est pourquoi il est important de réaliser le recuit en prenant soin de travailler en atmosphère réductrice. Le recuit éliminerait les contraintes internes créées par les processus de fabrication. Ces contraintes internes peuvent causer des défauts dans le métal qui accélèrent l'oxydation en fournissant des chemins de diffusion rapide pour les atomes d'oxygène. En réduisant ces contraintes, le recuit améliore la résistance globale du métal à l'oxydation. Certaines conditions de recuit peuvent également favoriser la formation de couches d'oxyde protectrices. Par exemple, le recuit sous atmosphère contrôlée (comme avec des gaz inertes ou réducteurs) peut aider à former une couche d'oxyde stable et dense qui empêche la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du métal. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur les différents échantillons de $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ après oxydation en mode isotherme et non isotherme. Les images sont reportées sur la figure 7.

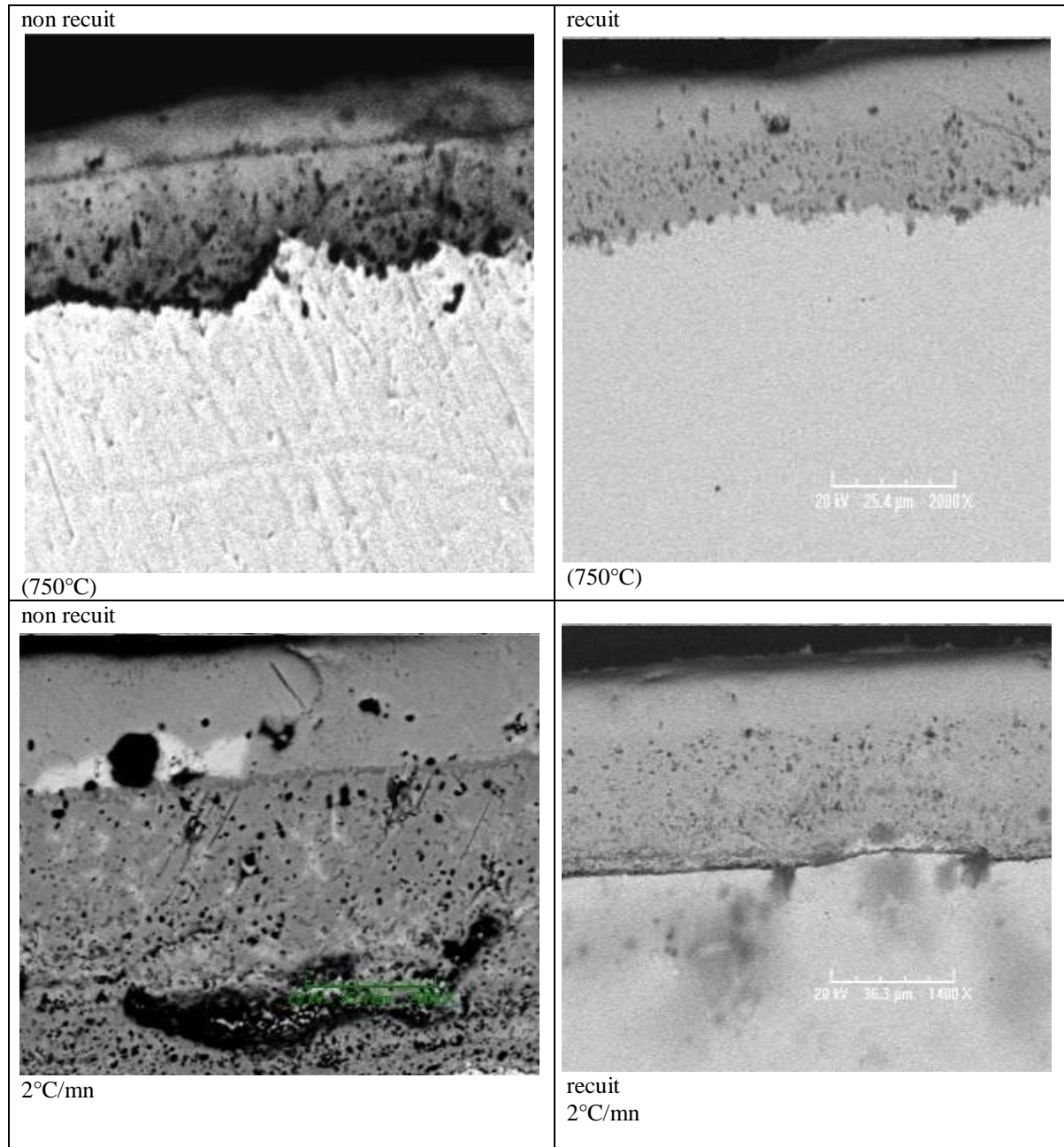


Figure 7:- Observations au MEB d'échantillons de $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ oxydés en mode isotherme et non isotherme.

Nous pouvons remarquer que les échantillons de $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ non recuit sont plus dégradés par l'oxydation que les échantillons recuits. Les échantillons recuits sont plus résistants à l'oxydation que les échantillons non recuits. Cela confirme le rôle du recuit dans la résistance à l'oxydation que nous avons mis en évidence dans l'étude cinétique

Conclusion:-

Le recuit a joué un rôle crucial dans l'amélioration de la résistance à l'oxydation haute température de l'alliage $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ en permettant d'avoir des constantes de vitesse plus faibles et des énergies d'activation plus élevées. Ce traitement thermique optimise les propriétés des alliages pour une utilisation dans des environnements oxydants, prolongeant ainsi leur durée de vie et leur performance.

Références Bibliographiques:-

1. C. Wagner, ZeitsPhysik. Chemie, 1933, B21, 25.
2. C. Wagner, H. Hammen, Zeits Physik. Chemie, 1938, B40, 197
3. C. Wagner, K. Grünwald, Zeits Physik. Chemie, 1938, B40, 455.
4. R. Haugsrud and P. Kofstad, Oxid. Met. 50, 189 (1998).
On the High-Temperature Oxidation of Cu-Rich $\text{Cu}\pm\text{Ni}$ Alloys
5. R. Haugsrud, Oxid. Met. 52 (1999) 427
On the Influence of Non-Protective CuO on High Temperature Oxidation of Cu-Rich $\text{Cu}\pm\text{Ni}$ Based Alloys
6. R. Haugsrud, Corrosion Science 42 (2000) 383-399 High-temperature oxidation of Cu-10 wt% Ni and Cu-15 wt% Ni at 900-1050°C
7. S. Megnassan et K. Jondo / Int. J. Biol. Chem. Sci. 14(3): 1144-1152, 2020
8. Effect of manganese on oxidation resistance of Copper Nickel alloy I. Isothermal kinetic studies
- 9 T.K. Jondo et al., Thermochemica Acta 475 (2008) 44-52
- 10 T. L. S. Rao, H. D. Dhurandhar, K. N. Lad, A Pratap, Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous 2826A ($\text{Ni}_{36}\text{Fe}_{32}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$) metallic glass. Indian Journal of Pure & Applied Physics, 2008, 42, 390-393.
11. S. Megnassan, K. Jondo, O. Akpaki, High temperature oxidation of the $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ alloy: non isothermal analysis. Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences, 2021, 11(3), 362-369.
12. Sassou Megnassan, Ogouvidé Akpaki, Nitale M'Balikine Krou, Koffi Jondo, Determination of the kinetic models $g(\alpha)$ and $f(\alpha)$ using Malek's functions: non-isothermal oxidation of $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$. Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences, 2023, 13(1), 101-109.
13. A. Girard, Nouveaux substrats métalliques à texture biaxiale pour câbles supraconducteurs à haute température critique, thèse de l'Université de Savoie, 25 octobre 2006.