



Original Paper

<http://ajol.info/index.php/ijbcs>

<http://indexmedicus.afro.who.int>

Oxydation à haute température de l'alliage $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$: analyse isotherme

Sassou MEGNASSAN* et Koffi JONDO

*Laboratoire de Génie des Procédés et des Ressources NATURELLES (LAGEPREN), Faculté des Sciences,
Université de Lomé, 01BP1515 Lomé, Togo.*

**Auteur correspondant, E-mail: megnasassou@yahoo.fr, Tel: (00228)90320859*

RESUME

Dans la recherche de nouveaux matériaux possédant un meilleur comportement à l'oxydation haute température, les alliages cuivre-nickel sont de bons candidats grâce à leur résistance à l'oxydation. Cette étude est consacrée à la cinétique d'oxydation isotherme de l'alliage $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$. Une étude de l'oxydation à haute température, de l'alliage $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ (constantan) dans l'oxygène a été réalisée. Les oxydations ont été réalisées par thermogravimétrie en mode isotherme, pour une gamme de températures comprises entre 650 °C et 900 °C et suivies à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX. Les résultats obtenus montrent que la cinétique n'est pas essentiellement parabolique mais elle est composée d'une loi parabolique ($\alpha < 20\%$), suivie de deux lois linéaires pour $20\% < \alpha < 40\%$ et $\alpha > 50\%$. La couche d'oxyde formée se divise en deux régions : une région externe constituée de CuO et une région interne formée de Cu_2O , NiO et de MnO . L'interface entre les deux régions reflète la limite initiale de l'alliage, ce qui montre que l'oxydation est gouvernée par un mécanisme de diffusion. En perspective, une étude sur le rôle du manganèse dans la tenue à l'oxydation est envisagée ainsi que l'oxydation non isotherme de l'alliage.

© 2020 International Formulae Group. All rights reserved.

Mots clés : Alliages cuivre-nickel, constantan, oxydation, diffusion.

High temperature oxidation of the $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ alloy: isothermal analysis

ABSTRACT

In the search for new materials with better oxidation behavior, copper-nickel alloys are good candidates because of their resistance to oxidation. This study is devoted to the kinetic of oxidation of the $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ alloy. A study of the oxidation of $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{45}\text{Mn}_1$ (constantan) in oxygen at high temperature has been carried out. Oxidations studies performed by thermogravimetry in isothermal mode, for a range of temperatures between 650 °C and 900 °C and monitored using the scanning electron microscope (SEM) coupled to the EDX. The results obtained show that the kinetics is not essentially parabolic but it is composed of a parabolic law ($\alpha < 20\%$), followed by two linear laws for $20\% < \alpha < 40\%$ and $\alpha > 50\%$. The obtained oxide layer is divided into two regions: an outer region

consisting of CuO and an inner region formed of Cu₂O, NiO and MnO. The interface between the two regions reflects the initial limit of the alloy, which shows that the oxidation is governed by a diffusion mechanism. In perspective, a study on the role of manganese in the oxidation is envisaged as well as the non-isothermal oxidation of the alloy.

© 2020 International Formulae Group. All rights reserved.

Keywords: Copper-nickel alloys, constantan, oxidation, diffusion.

INTRODUCTION

L'oxydation du cuivre et du nickel a fait l'objet de plusieurs études (Bertrand et al., 2001 ; Chevalier et al., 2005 ; Haugrud, 2003). Compte tenu de leurs bonnes propriétés de résistance à l'oxydation, les alliages Cu-Ni ont fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années (Marano et al., 2016 ; Jondo et al., 2008) afin de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu et améliorer le comportement de ces alliages à l'oxydation. Les alliages Cu-Ni sont un des systèmes modèles pour l'étude des mécanismes d'oxydation à haute température (Haugrud, 2000). Le choix de ce couple se justifie par l'existence d'une solution unique dans le diagramme de phase, la formation d'oxyde non miscible et une affinité différente du Cu et Ni vis-à-vis de l'oxygène (Niu et al., 2000).

L'oxydation de trois alliages de cuivre-nickel avec 10%, 55% et 80% de Ni, dans $1,013.10^5$ Pa de O₂ à 800 °C, a permis de montrer que l'oxydation suit une loi approximativement parabolique pour les alliages riches en cuivre, ce qui a conduit à conclure que l'oxydation est contrôlée par le mécanisme de diffusion (Rocchi, 2005). Haugrud et Kofstad (Haugrud, 2000) ont étudié l'oxydation d'alliages de cuivre contenant 2%, 5% de Ni à des températures allant de 900 °C à 1050 °C et pour des pressions comprises entre 5.10^{-4} et $1,013.10^5$ atm. Ils ont montré que les cinétiques suivent une loi parabolique. Peu de travaux dont ceux de Jondo et al. (2008), de Baunack et Bruckner (2000) font référence à l'oxydation de l'alliage Cu₅₄Ni₄₅Mn₁ appelé communément constantan.

La présente étude vise à faire l'analyse cinétique et micrographique de l'oxydation de l'alliage Cu₅₄Ni₄₅Mn₁ dans l'oxygène à une pression de 1atm en mode isotherme, dans le but de connaître la cinétique d'oxydation, la composition et l'organisation de la couche d'oxyde formée.

MATERIEL ET METHODES

Matériel

L'alliage utilisé dans cette étude est le Cu₅₄Ni₄₅Mn₁, appelé commercialement constantan. Il provient de la société Goodfellow. Il contient, comme impuretés, 7500 ppm de manganèse et 2500 ppm de fer. Les échantillons d'alliage ont été laminés afin de pouvoir les transformer en ruban. L'alliage laminé, présente un éclat métallique avec une largeur de 9,6 mm, une longueur de 2 cm et une épaisseur de 0,15 mm. Les échantillons ont une surface de 4 cm² et une masse environ de 260 mg.

Méthodes expérimentales

L'oxydation des échantillons a été effectuée avec une thermobalance SETARAM de type TG 92. Ils ont été préalablement rincés à l'éthanol afin d'éliminer toutes traces de poussières et de graisses. L'oxydation a été réalisée sous une pression d'oxygène de 1 atm, à température constante pendant 10 heures. Les échantillons oxydés ont été analysés au microscope électronique à balayage (MEB Jeol 840A) couplé à la spectrométrie EDX pour la détermination de l'organisation et la composition de la couche d'oxyde. Les expériences ont été réalisées au Laboratoire des Systèmes et Matériaux pour la Mécatronique (SYMME) à l'université de Savoie en France.

RESULTATS

Analyse cinétique

Les résultats de l'oxydation par thermogravimétrie représentés par la Figure 1 montrent que:

- Le taux d'oxydation des échantillons augmente avec le temps d'oxydation.
- Plus la température augmente, plus la vitesse d'oxydation augmente.
- A 875 °C, l'oxydation de l'alliage est totale ($\alpha = 1$), après 8 heures d'oxydation.

Etude de l'isotherme 850 °C

La Figure 2 montre pour différents intervalles de temps d'oxydation à 850 °C, les variations du taux d'oxydation α en fonction du temps. On peut remarquer que l'oxydation de l'alliage n'est pas uniforme, elle est régie par deux lois cinétiques : une loi parabolique (a) suivie de deux lois linéaires (b, c).

Pour $\alpha < 20\%$, l'oxydation se fait selon la loi parabolique, pour $20\% < \alpha < 40\%$ et $\alpha > 50\%$, l'oxydation suit une loi linéaire. $\alpha = \frac{\Delta m}{\Delta m_f}$ où Δm et Δm_f représentent respectivement le gain de masse en un temps donné et le gain de masse final.

Détermination des constantes de vitesse.

Les pentes des différentes droites de la Figure 3 permettent de déterminer les constantes de vitesse à partir des lois $(\Delta m/s)^2 = kt$ (loi parabolique) et $(\Delta m/s) = kt$ (loi linéaire).
 $\Delta m/s$: Prise de masse surfacique

k : Constante de vitesse

t : Temps

Les valeurs des constantes de vitesse obtenues pour chaque loi cinétique sont reportées dans le Tableau 1.

On remarque que dans le domaine de températures inférieures ou égales à 750 °C, le mécanisme d'oxydation se fait à une étape pour une durée d'oxydation de 10 heures. A partir de

775 °C une deuxième étape apparaît au cours de l'oxydation pour des temps d'oxydation supérieurs à 5 heures. La troisième étape n'est observable qu'à partir de 825 °C après 9 heures d'oxydation. Le passage d'une étape à une autre entraîne la diminution de la constante de vitesse k, ce qui traduit un ralentissement de l'oxydation.

Détermination de l'énergie d'activation.

La connaissance des constantes de vitesse permet de déterminer l'énergie d'activation à partir de la loi d'Arrhenius $k = A \exp(-E_a/RT)$ (Figure 4).

Les valeurs de l'énergie d'activation ainsi obtenues pour chacune des trois étapes sont reportées dans le Tableau 2. On constate une baisse des valeurs de l'énergie d'activation, lorsqu'on passe d'une étape à une autre en accord avec la baisse de la constante de vitesse k.

Analyse micrographique

La Figure 5 représente les résultats de l'analyse MEB-EDX réalisée sur l'échantillon oxydé à 850 °C.

Nous pouvons remarquer que la couche d'oxydes formée s'organise selon une structure bicouche constituée d'une région externe et d'une région interne. L'interface entre les deux régions correspond à la limite initiale de l'alliage.

Les résultats de l'analyse EDX effectuée sur l'échantillon oxydé à 850 °C sont regroupés dans le Tableau 3.

L'analyse du Tableau 3 montre que la région externe est majoritairement constituée de cuivre tandis que la région interne est constituée de cuivre et de nickel, avec un taux de nickel plus élevé que celui du cuivre. Dans la partie non oxydée du métal, on remarque une baisse du taux de nickel par rapport à la composition initiale de l'alliage.

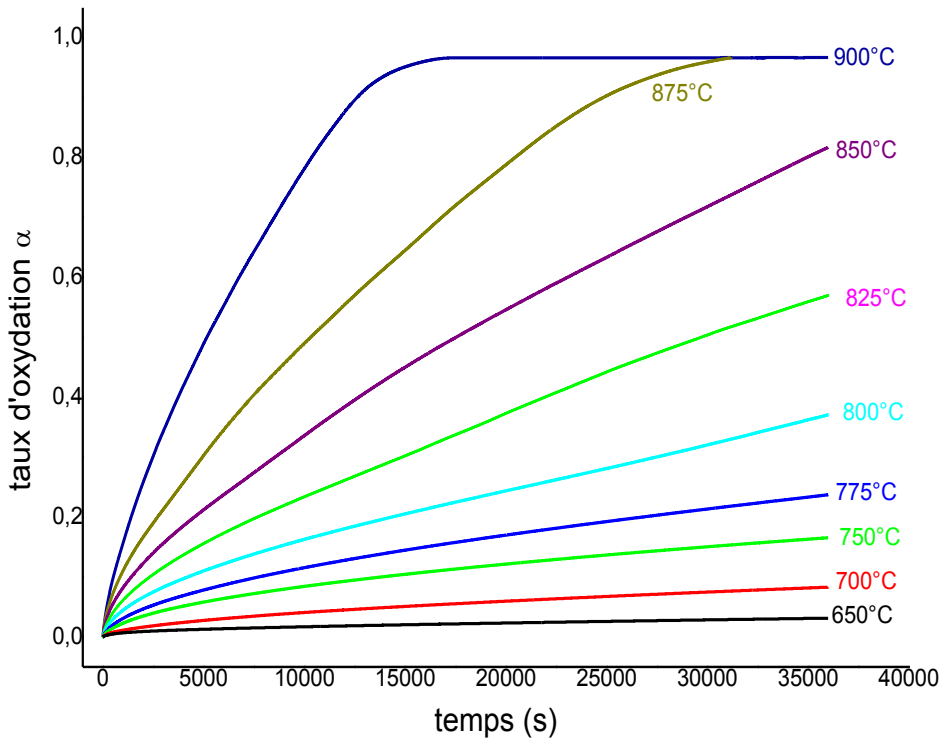
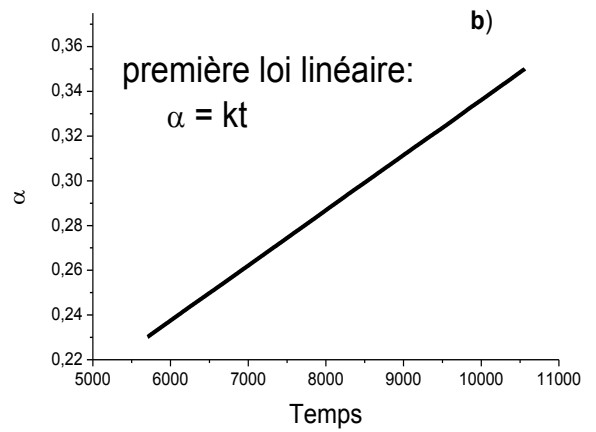
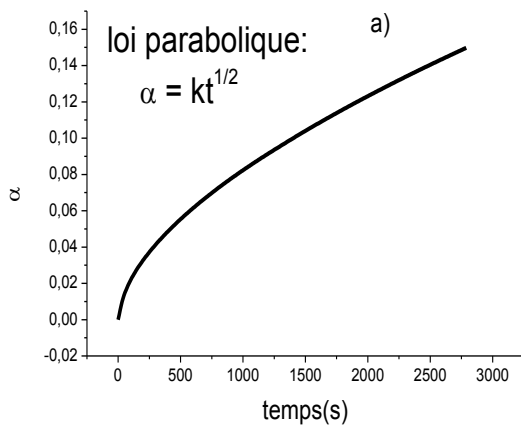


Figure 1 : Variation du taux d'oxydation α en fonction du temps.



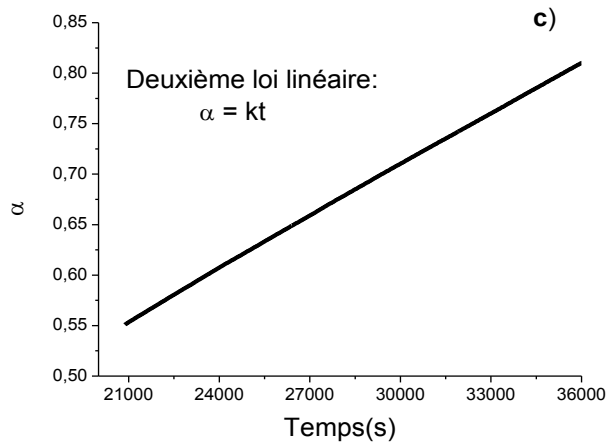


Figure 2 : Représentation du taux d'oxydation α en fonction du temps à 850 °C : a) loi parabolique, b) première loi linéaire, c) deuxième loi linéaire.

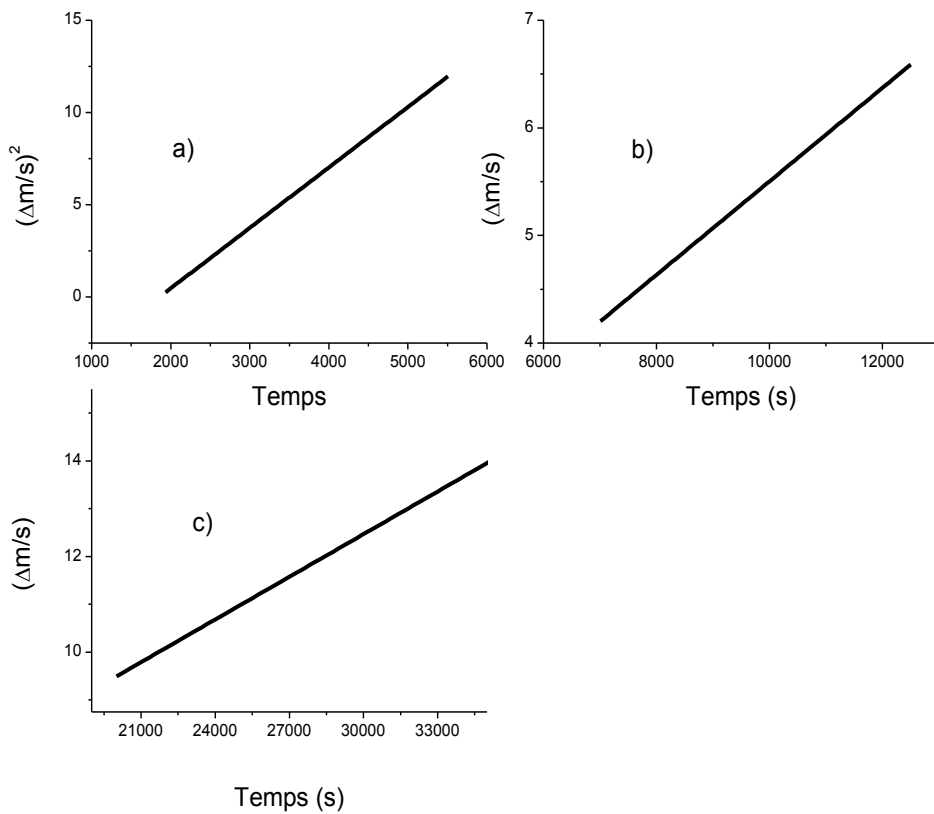


Figure 3: Courbes de détermination de la constante de vitesse k pour l'isotherme 850 °C : a) loi parabolique, b) et c) loi linéaire.

Tableau 1 : Valeurs des constantes de vitesse k pour l'oxydation isotherme du constantan.

Température (°C)	K_1 ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)	K_2 ($\text{mgcm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	K_3 ($\text{mgcm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
	(loi parabolique)	(loi linéaire I)	(loi linéaire II)
650	$9,86 \cdot 10^{-6}$	-	-
700	$6,4 \cdot 10^{-5}$	-	-
750	$2,55 \cdot 10^{-4}$	-	-
775	$4,87 \cdot 10^{-4}$	$7,17 \cdot 10^{-5}$	-
800	$9,95 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	-
825	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$
850	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$4,34 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{-4}$
875	$5,73 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$5,35 \cdot 10^{-4}$

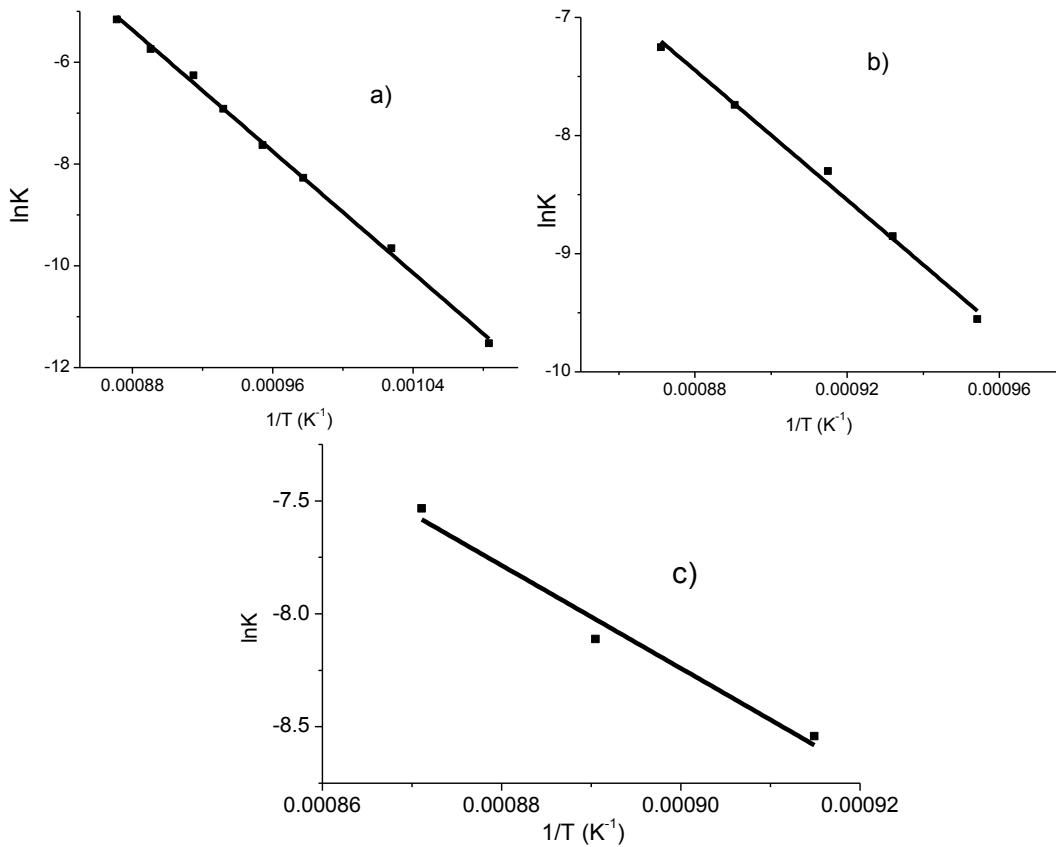


Figure 4: Courbes de détermination des valeurs de l'énergie d'activation: a) parabolique, b) linéaire I et c) linéaire II.

Tableau 2 : Valeurs des énergies d'activation des différents régimes cinétiques.

Lois cinétiques	Ea (KJ/mol)
loi parabolique	$Ea_1 = 248 \pm 4$ KJ/mol
première loi linéaire	$Ea_2 = 228 \pm 10$ KJ/mol
deuxième loi linéaire	$Ea_3 = 190 \pm 28$ KJ/mol

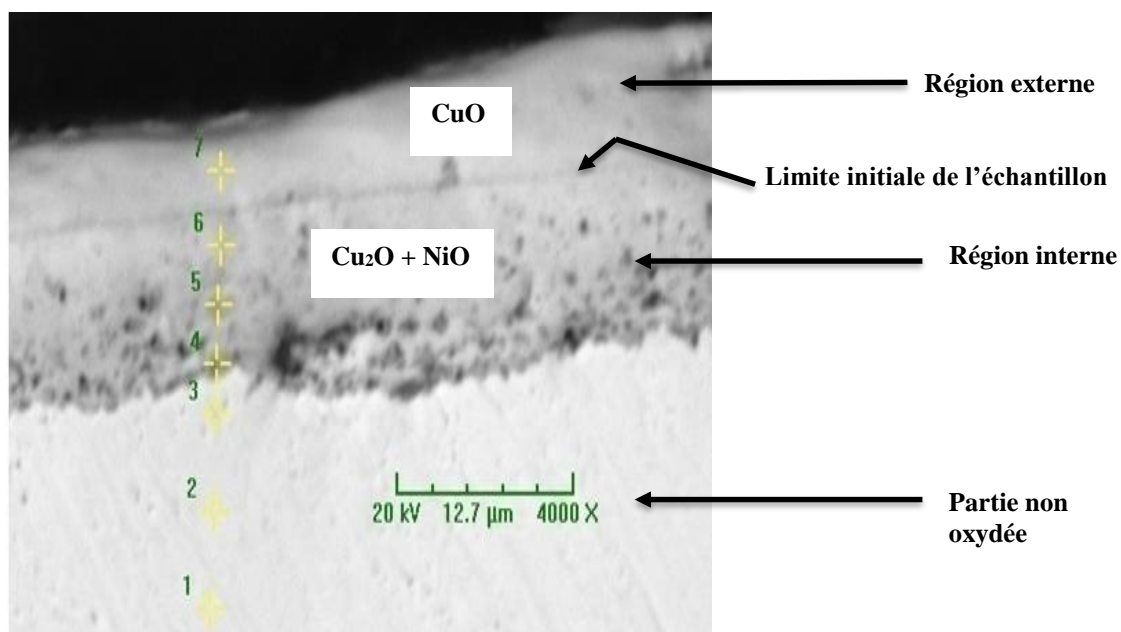


Figure 5 : Image MEB d'un échantillon de constantan oxydé à 850°C.

Tableau 3 : Résultats (en pourcentage atomique) de l'analyse EDX de l'échantillon oxydé à 850 °C.

Points d'analyse EDX	Cu	Ni	Mn	O	Fe
1	57,29	39,90	1,00	1,36	0,43
2	62,23	36,64	0,72	0,00	0,40
3	60,66	37,71	0,61	0,62	0,40
4	54,50	41,81	0,89	2,34	0,47
5	11,68	53,87	6,25	26,45	1,75
6	6,23	52,71	5,36	34,71	1,00
7	56,06	2,15	1,13	40,45	0,21

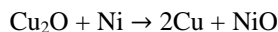
DISCUSSION

Le passage de la loi parabolique à la loi linéaire qui est mis en évidence dans le mécanisme d'oxydation, s'explique selon Haugrud (2000) et Rocchi (2005) par la formation du CuO. Ils affirment que comparativement au Cu₂O, le CuO est poreux et possède des grains fins donc il est non-protecteur. En conséquence, l'oxydation du Cu₂O en CuO conduit la cinétique d'une forme parabolique à une forme linéaire. Les résultats du Tableau 1 montrent que le passage de la loi parabolique à la loi linéaire encore appelé "break-away" dépend essentiellement de la température d'oxydation. Ce changement intervient d'autant plus tôt que la température est plus élevée. Il est donc évident que la prévention ou le retard dans l'apparition de ce phénomène revêt d'une grande importance pour le développement des alliages Cu-Ni possédant une meilleure résistance à l'oxydation. Le passage d'une étape à une autre entraîne la diminution de la constante de vitesse, ce qui traduit un ralentissement de l'oxydation de l'alliage dû à l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde formé.

La baisse du taux de cuivre dans la couche interne est due à la diffusion du cuivre de cette région vers la région externe. La couche d'oxyde externe se forme donc par un mécanisme de diffusion du cuivre. Pour des pressions d'oxygène élevées (voisine de l'atmosphère) et à haute température, la région externe est toujours constituée de CuO (Riout, 2005). Le taux élevé de nickel dans la couche d'oxyde interne vient du fait que le nickel ne diffuse pas. Ce résultat est conforme à ceux de Rocchi (2005) et de Haugrud (2000), qui affirment que par rapport au cuivre, le nickel ne migre pas. Par conséquent, l'oxyde de nickel NiO apparaît comme un marqueur. Le fait que l'interface entre les deux régions corresponde à la limite initiale de l'alliage, est selon eux une preuve que l'oxydation de l'alliage est gouvernée par diffusion.

La faible teneur du nickel dans la partie non oxydée du métal, s'explique selon Haugrud (2001) par une oxydation interne du

nickel à partir de l'oxygène issu de la dissociation du Cu₂O. Cependant Marano et al. (2016) affirment qu'en plus de la dissociation du Cu₂O, il se produit à l'interface métal-oxyde la réaction de déplacement :



qui explique aussi la baisse du taux de nickel dans la phase métallique proche de l'interface métal-oxyde.

L'étude thermogravimétrique de l'oxydation du cuivre à haute température a conduit à une énergie d'activation allant de 125 kJ mol⁻¹ à 155 kJ mol⁻¹. Pour le nickel pur, les énergies d'activation de l'oxydation rapportées dans la littérature sont plus faibles, environ 100 kJ mol⁻¹ (Jondo et al., 2008). L'énergie d'activation de l'oxydation du Cu₅₄Ni₄₅Mn₁ a donc une valeur plus élevée que celles des métaux de base pris séparément. La présence du cuivre et du nickel dans le même alliage a permis d'améliorer la tenue à l'oxydation.

Conclusion

De cette étude, il ressort que l'oxydation du constantan s'effectue en trois étapes selon un mécanisme de diffusion. L'allure paralinéaire des courbes de prise de masse est associée à une perte du caractère protecteur de l'oxyde Cu₂O formée par oxydation au cours de l'étape parabolique. La couche d'oxyde formée est constituée de deux régions : une région externe principalement formé du CuO, une région interne mixte contenant du Cu₂O, NiO et de quelques particules de MnO. En perspective, une étude sur le rôle du manganèse dans la tenue à l'oxydation est envisagée ainsi que l'oxydation non isotherme de l'alliage.

CONFLIT D'INTERETS

Les auteurs déclarent n'avoir aucun intérêt concurrent.

CONTRIBUTIONS DES AUTEURS

KJ a effectué les expériences ; SM a analysé les données et écrit le manuscrit ; KJ a révisé le manuscrit.

REMERCIEMENTS

Laboratoire des Systèmes et Matériaux pour la Mécatronique (SYMME) à l'université de Savoie en France.

REFERENCES

- Baunack S, Brückner W. 2000. Oxidation, Diffusion and Segregation in CuNi(Mn) Films Studied by AES. *Mikrochimica Acta*, **133**: 17-22. DOI: <https://doi.org/10.1007/s006040070066>.
- Bertrand C, Daltin AL, Douglade J, Toesca S. 2001. Influence of Additives on Characterisation and High Temperature Corrosion of Electrodeposited Copper and Nickel. *Material Science Forum Vols*, **369-372**: 215-222. DOI: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.369-372.215>.
- Chevalier S, Desserrey F, Larpin JP. 2005. Oxygen Transport during the High Temperature Oxidation of Pure Nickel. *Oxidation of Metal*, **64**: 219-243. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11085-005-6560-X>.
- Haugsrud R. 2003. On the High-Temperature Oxidation of Nickel. *Corrosion Science*, **45**: 211-235. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00085-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00085-9).
- Haugsrud R. 2001. High-Temperature Oxidation of Ni-20wt. %Cu from 700 to 1100°C. *Oxidation of Metals*, **55**: 571-583. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1010368017367>
- Haugsrud R. 2000. High-temperature oxidation of Cu-10 wt% Ni and Cu-15 wt% Ni at 900-1050 °C. *Corrosion Science*, **42**: 383-399. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00089-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00089-X).
- Jondo TK, Galez Ph, Jorda JL, Le Roy J, Marty JC, Soubeyroux JL. 2008. The oxidation mechanisms of Cu₅₄Ni₄₅Mn₁ (Constantan) tapes: Kinetic analysis. *Thermochimica Acta*, **475**: 44-52. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2008.06.017>.
- Marano EF, Lussana D, Castellero A, Boricco M. 2016. Nanoporous microtubes obtained from Cu-Ni metallic wire. *Metals and Materials International*, **22**: 305-310. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12540-016-5569-9>.
- Niu Y, Gesmundo F, Farnè G, Li YS, Matteazzi P, Randi G. 2000. The air oxidation of a nanocrystalline Cu-10 wt%Ni at 800 °C. *Corrosion Science*, **42**: 1763-1777. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00035-4)
- Rioult F. 2005. Cinétique et mécanisme de corrosion sèche d'un cermet à base de Cu-Ni. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, France, p. 43.
- Rocchi J. 2005. Couplage entre modélisations et expérimentations pour étudier le rôle de l'oxydation et des sollicitations mécaniques sur la rhéologie et les débits de troisième corps solide : cas de l'usure de contacts de géométrie conforme. Thèse de doctorat, Institut national de sciences appliquées de Lyon, France, p. 47-108.