



HAL
open science

Étude de l'oxydation catastrophique de l'acier 304L : mécanismes et effet d'une prédéformation

Audrey Col

► **To cite this version:**

Audrey Col. Étude de l'oxydation catastrophique de l'acier 304L : mécanismes et effet d'une prédéformation. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI072 . tel-01689763

HAL Id: tel-01689763

<https://theses.hal.science/tel-01689763>

Submitted on 22 Jan 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Ingénierie-matériaux mécanique énergétique
environnement procédés production**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Audrey COL

Thèse dirigée par **Céline PASCAL** et
codirigée par **Valérie PARRY**

préparée au sein du **Laboratoire SIMAP**
dans l'**École Doctorale IMEP-2**

Etude de l'oxydation catastrophique de l'acier 304L : mécanismes et effet d'une pré-déformation

Thèse soutenue publiquement le **14 novembre 2016**
devant le jury composé de :

M. Michel PONS

Directeur de Recherche, Université Grenoble Alpes, Président

Mme. Véronique PERES

Maître de Recherche, ENSM Saint Etienne, Rapporteur

M. Henri BUSCAIL

Professeur, Université d'Auvergne, Rapporteur

M. Stéphane MATHIEU

Professeur, Université de Lorraine, Examineur

Mme. Céline PASCAL

Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes, Directrice de thèse

Mme. Valérie PARRY

Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes, Co-Directrice de thèse



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Ingénierie-matériaux mécanique énergétique
environnement procédés production**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Audrey COL

Thèse dirigée par **Céline PASCAL** et
codirigée par **Valérie PARRY**

préparée au sein du **Laboratoire SIMAP**
dans l'**École Doctorale IMEP-2**

Etude de l'oxydation catastrophique de l'acier 304L : mécanismes et effet d'une pré-déformation

Thèse soutenue publiquement le **14 novembre 2016**
devant le jury composé de :

M. Michel PONS

Directeur de Recherche, Université Grenoble Alpes, Président

Mme. Véronique PERES

Maître de Recherche, ENSM Saint Etienne, Rapporteur

M. Henri BUSCAIL

Professeur, Université d'Auvergne, Rapporteur

M. Stéphane MATHIEU

Professeur, Université de Lorraine, Examineur

Mme. Céline PASCAL

Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes, Directrice de thèse

Mme. Valérie PARRY

Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes, Co-Directrice de thèse



Remerciements

Avant toute chose, j'aimerais remercier mes deux directrices de thèse : Céline Pascal et Valérie Parry. Merci à toutes les deux pour les conseils que vous m'avez prodigués tout au long de ces trois années. Votre patience et votre implication ont participé à me faire mûrir, aussi bien dans mon approche scientifique que sur le plan personnel, et je vous en suis extrêmement reconnaissante.

Je remercie également les deux directeurs successifs du SIMAP pour leur accueil au laboratoire. Merci beaucoup à Michel Pons et à Yannick Champion.

Je tiens à remercier les membres de mon jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Merci à Michel Pons d'avoir présidé ce jury, ainsi qu'à Véronique Peres et Henry Buscaïl d'avoir rapporté ce manuscrit. Merci également à Stéphane Mathieu d'avoir été examinateur. Je vous remercie tous pour le regard critique et constructif que vous avez porté sur mon travail.

J'aimerais également remercier l'équipe SiR du SIMAP pour l'accueil qui m'a été réservé. Merci ainsi à Yves Wouters, Muriel Braccini, Laurence Latu-Romain, Grégory Berthomé et Rafael Estevez. Merci à tous pour votre écoute attentive et vos questions pertinentes lors de nos séminaires. Merci également à Jacqueline Cuoq et tes coups de pouce administratifs.

Au cours de mes travaux de thèse, j'ai été amenée à utiliser des techniques de caractérisation et des méthodes riches et variées, et j'aimerais remercier tous ceux et celles qui m'ont aidée à les mener à bien. Merci à Florence pour les explications ainsi que la réalisation des analyses en microsonde et en EBSD, ainsi que la préparation de la lame mince pour le MET. Merci à Gilles pour les analyses MET. Je remercie Muriel pour la formation sur l'équipement de traction. Merci à Rachel pour les nombreuses séances de MEB-FEG que nous avons réalisées ensemble. Merci également à Stéphane et Thierry pour la réalisation des analyses DRX ainsi que pour l'accompagnement sur le traitement des résultats. Merci à Alexandre pour les analyses Raman et notamment pour les cartographies, qui nous ont pris du temps à réaliser mais ont été très enrichissantes. Merci à Christèle pour les questions de préparation d'échantillons. Merci également à Laurent pour les formations sécurité et l'aide pour approvisionner les fours en oxygène, ainsi qu'à Magali. Merci également à Alain pour tes travaux de réparation ainsi que les découpes d'échantillons toujours rapides. Merci à Joëlle pour ta disponibilité sur des questions parfois

triviales, et également pour nos sorties piscines ainsi que celles à venir. Enfin, merci à Emouchet pour ton aide graphique.

J'aimerais également remercier tous les autres doctorants avec qui j'ai pu échanger, aussi bien sur le déroulement de la thèse, que sur nos loisirs. Ismael, qui m'a aidée lors de mon installation. Igor, Stéphane et Yohan, qui m'ont encouragée à « tous les attraper » et Aurore qui m'y a parfois accompagnée. Mais également Milan, Martin, Jing Xian, Wichitra, Alexis, Nadia, Diego pour nos discussions.

Pour terminer, je remercie mes amis et ma famille pour leur soutien et leur accompagnement. Merci notamment à Jeremy qui a toujours cru en moi. Merci à mes parents pour m'avoir soutenue, accompagnée et encouragée tout au long de ma scolarité. Merci à Violaine, que le succès t'accompagne dans tes choix ! Enfin, merci tout particulièrement à Julien pour m'avoir accompagnée, soutenue mais également supportée dans les moments les plus difficiles.

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	I
SOMMAIRE.....	I
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	3
CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES ET LEUR COMPORTEMENT EN OXYDATION À HAUTE	
TEMPÉRATURE.	7
1. LES ACIERS INOXYDABLES.....	7
1.1 <i>Les éléments d'alliage et les différentes classes d'aciers inoxydables</i>	7
1.1.1 Les éléments alpha-gènes : Cr, Al, Ti, Si, Mo, W, Nb.....	8
1.1.2 Les éléments gamma-gènes : Ni, Co, Mn, C, N.....	9
1.1.3 Les différentes classes d'aciers inoxydables.....	10
1.2 <i>Influence des éléments d'alliage sur la résistance à l'oxydation à haute température</i>	12
1.3 <i>Influence de la teneur en Cr et de sa vitesse de diffusion sur la résistance à l'oxydation à haute température</i>	13
2. COUCHES D'OXYDES THERMIQUES	18
2.1 <i>Principales structures cristallines des oxydes</i>	18
2.2 <i>Thermodynamique de l'oxydation</i>	20
2.3 <i>Mécanisme de croissance et cinétique des couches d'oxydes thermiques</i>	23
2.3.1 Compétition entre les oxydes dans les premiers instants de l'oxydation.....	23
2.3.2 Lois cinétiques	24
3. OXYDATION DES ACIERS AUSTÉNITIQUES	25
3.1 <i>Stade protecteur</i>	26
3.2 <i>Origine de l'oxydation catastrophique</i>	26
3.2.1 Rupture chimique intrinsèque.....	27
3.2.2 Rupture chimique mécaniquement induite.....	28
3.2.3 Rupture chimique induite par sublimation de l'oxyde	30
3.3 <i>Conséquences de l'oxydation catastrophique</i>	31
3.3.1 Conséquences sur la cinétique d'oxydation	31
3.3.2 Croissance nodulaire d'oxydes riches en fer	31
4. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE.....	36
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....	39
1. L'ACIER INOXYDABLE AUSTÉNITIQUE AISI 304L (FE-18CR-8NI)	39
1.1 <i>Composition chimique de l'acier 304L</i>	39
1.2 <i>Préparation des substrats métalliques</i>	40
1.3 <i>Pré déformation des substrats métalliques</i>	40

1.4	<i>Microstructure et état de surface des substrats métalliques</i>	42
1.4.1	Préparation des micrographies optiques.....	42
1.4.2	Analyse de la taille des grains.....	43
2.	TECHNIQUES D'OXYDATION.....	44
2.1	<i>Oxydation en four horizontal</i>	44
2.2	<i>Oxydation avec suivi cinétique continu</i>	46
2.3	<i>Différences entre les deux enceintes réactionnelles</i>	50
3.	TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	50
3.1	<i>Préparation métallographique</i>	50
3.1.1	Préparation des coupes polies.....	50
3.1.2	Réalisation d'une lame mince et observation au MET.....	51
3.2	<i>Caractérisation microstructurale des couches d'oxydes</i>	51
3.2.1	Microscopie électronique à balayage, analyse élémentaire.....	51
3.2.2	Microscopie électronique à balayage, diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD, Electron Back Scatter Diffraction).....	52
3.2.3	Microscopie électronique en transmission (MET).....	54
3.3	<i>Étude structurale : Diffraction des Rayons X (DRX)</i>	54
3.4	<i>Spectroscopie Raman</i>	55
CHAPITRE III: ÉTUDE DE L'OXYDATION D'UN ACIER FE-18CR-8NI À 850 °C SOUS O₂.		61
1.	ÉVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DE LA COUCHE D'OXYDES.....	61
1.1	<i>Surface de la couche d'oxydes</i>	61
1.2	<i>Microstructure en coupe de la couche d'oxydes</i>	64
1.3	<i>Choix d'échantillons représentatifs des stades protecteur et non protecteur</i>	66
2.	MICROSTRUCTURE CARACTÉRISTIQUE DU STADE PROTECTEUR : ÉCHANTILLON OXYDÉ 48 H.....	67
2.1	<i>Surface de la couche d'oxydes</i>	67
2.2	<i>Microstructure en coupe de la couche d'oxydes</i>	70
2.3	<i>Caractérisation de la zone de déplétion en Cr dans le substrat sous-jacent.</i>	71
3.	MICROSTRUCTURE DANS LES PREMIERS INSTANTS DE L'OXYDATION CATASTROPHIQUE : ÉCHANTILLON OXYDÉ 110 H... 73	73
3.1	<i>Surface de la couche d'oxydes</i>	73
3.2	<i>Microstructure en coupe de la couche d'oxydes</i>	75
3.3	<i>Caractérisation de la zone de déplétion en Cr dans le substrat sous-jacent.</i>	78
4.	MICROSTRUCTURE CARACTÉRISTIQUE DE L'OXYDATION CATASTROPHIQUE: ÉCHANTILLON OXYDÉ 312 H.	81
4.1	<i>Surface de la couche d'oxydes</i>	81
4.2	<i>Microstructure en coupe de la couche d'oxydes</i>	83
4.3	<i>Relation de l'oxyde avec le substrat métallique</i>	90
4.3.1	Relation entre la localisation de la zone d'oxydation interne et la microstructure de l'acier.....	90
4.3.2	Caractérisation de la zone de déplétion en chrome dans le substrat sous-jacent.	91
5.	MÉCANISME DE L'OXYDATION CATASTROPHIQUE.....	93

5.1	<i>Perte du caractère protecteur</i>	94
5.2	<i>Oxydation interne</i>	97
5.3	<i>Formation et déstabilisation de la couche bordure</i>	98
6.	CONCLUSION DU CHAPITRE	101
CHAPITRE IV : EFFET D'UNE PRÉ-DÉFORMATION DU SUBSTRAT SUR L'OXYDATION À HAUTE		
TEMPÉRATURE		105
1.	REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	105
1.1	<i>Effet d'une déformation préalable du substrat sur son oxydation</i>	105
1.2	<i>Effet du traitement thermique d'oxydation</i>	106
1.3	<i>Conséquences de la pré-déformation du substrat sur la résistance à l'oxydation</i>	107
1.4	<i>Conclusion</i>	107
2.	RÉSULTATS: CARACTÉRISATION DES SUBSTRATS APRÈS DÉFORMATION.....	108
2.1	<i>Taux de martensite</i>	108
2.2	<i>Dureté</i>	112
2.3	<i>Taille des grains</i>	113
3.	ÉVOLUTION DU SUBSTRAT AU COURS DE L'OXYDATION.....	115
4.	CINÉTIQUE D'OXYDATION DES ÉCHANTILLONS NON DÉFORMÉS ET DÉFORMÉS À 830 °C.....	121
4.1	<i>Allure des courbes cinétiques</i>	121
4.2	<i>Détermination des constantes cinétiques d'oxydation</i>	128
5.	MORPHOLOGIE DES OXYDES FORMÉS À 850 °C.....	131
5.1	<i>Temps court (48 h)</i>	132
5.2	<i>Évolution : temps intermédiaire (110 h)</i>	136
6.	DISCUSSION	140
CONCLUSION GÉNÉRALE.....		147
ANNEXE : DESCRIPTION DE LA STRUCTURE MARTENSITIQUE		153
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		157

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Dans certaines industries comme l'automobile, la pétrochimie, les énergies nucléaire et fossile, les matériaux constitutifs des équipements sont couramment soumis à des températures élevées associées à des atmosphères agressives. La sélection des matériaux les plus adaptés aux conditions d'opération est donc une étape cruciale dans la conception des systèmes industriels.

Les aciers inoxydables sont couramment utilisés pour leur résistance à l'oxydation dans des atmosphères agressives. Lors de la conception des installations, une bonne connaissance des aciers inoxydables et de leurs propriétés de résistance à l'oxydation est donc essentielle. En effet, chaque nuance possède sa propre gamme de conditions opératoires dans laquelle son oxydation est protectrice.

L'oxydation protectrice peut être définie par la formation à la surface d'une pièce métallique d'une couche d'oxydes dont la présence ralentit la vitesse d'oxydation du métal. Pour remplir cette fonction, la couche d'oxydes doit être compacte, stable chimiquement, adhérente et constituer une barrière de diffusion. Dans des conditions d'exposition plus extrêmes que sa gamme de conditions d'opération optimales, un acier inoxydable peut être sujet à l'oxydation catastrophique. La couche d'oxydes qui se forme à sa surface n'est alors plus protectrice : elle peut être poreuse, se délaminer ou constituer une très mauvaise barrière de diffusion. De plus, sa croissance est rapide, ce qui a pour conséquence une consommation accélérée de la pièce métallique.

La connaissance des mécanismes de dégradation d'un acier est nécessaire pour sélectionner les conditions sous lesquelles celui-ci sera utilisé, mais également pour améliorer les nuances d'aciers inoxydables existantes, ou pour mettre en place des actions permettant d'augmenter leur durabilité. Il est ainsi essentiel de savoir pourquoi et comment l'oxydation catastrophique survient.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes et mécanismes à l'origine de l'oxydation catastrophique des aciers inoxydables en conditions extrêmes. Mieux connaître les raisons et l'évolution de l'endommagement des couches d'oxydes thermiques peut permettre de déterminer les axes sur lesquels travailler afin d'améliorer la résistance à l'oxydation ainsi qu'à l'oxydation catastrophique des différentes nuances d'acier. Deux axes de travail ont été dégagés. Le premier s'intéresse à la compréhension des mécanismes menant à l'oxydation catastrophique d'un acier austénitique. Le deuxième axe concerne l'effet d'une pré-déformation avant oxydation sur ces mécanismes.

Le Chapitre I synthétisera les données bibliographiques sur les aciers inoxydables, leur composition et leur microstructure, ainsi que sur leur oxydation à haute température. L'oxydation catastrophique sera définie et des critères de résistance à l'oxydation catastrophique seront présentés.

Le Chapitre II présentera l'acier 304L étudié, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour répondre à la problématique. Les méthodes de préparation d'échantillons pour chacune des analyses seront présentées, et les techniques de microscopie usuelles (MEB, MET) seront rappelées. La spectroscopie Raman et la cartographie de spectroscopie Raman seront présentées plus en détail.

Le Chapitre III présentera les résultats obtenus lors de l'oxydation à 850 °C de l'acier inoxydable austénitique 304L. L'évolution de la microstructure des couches d'oxydes sera évaluée par rapport à l'approvisionnement en chrome que la matrice austénitique est en mesure de fournir. Les oxydes formés lors de l'oxydation catastrophique seront étudiés tout particulièrement. Un mécanisme sera proposé pour expliquer le mode de rupture à l'origine de l'apparition de l'oxydation catastrophique, ainsi que la morphologie spécifique des couches d'oxydes formées. Ce mécanisme s'appuiera sur des considérations à la fois thermodynamiques et cinétiques.

Le Chapitre IV présentera les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet d'une pré-déformation avant oxydation à 850 °C. Deux aspects seront étudiés. Tout d'abord, les effets sur la cinétique d'oxydation seront discutés. Ensuite, les conséquences sur la morphologie des couches d'oxydes formées seront évaluées et discutées. Les origines des différences sur les oxydes formés seront discutées.

**CHAPITRE I : LES ACIERS
INOXYDABLES ET LEUR
COMPORTEMENT EN OXYDATION
À HAUTE TEMPÉRATURE**

Chapitre I : Les aciers inoxydables et leur comportement en oxydation à haute température.

1. Les Aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont largement utilisés dans les industries automobile, pétrolière, chimique ou nucléaire, pour des pièces soumises à des gammes de températures variant entre 300 °C et 850 °C [Antoni and Galerie 2002], dans des atmosphères corrosives, parfois pour des applications mettant en jeu des contraintes mécaniques. Il existe une très large gamme d'aciers inoxydables, chaque nuance possédant ses propres spécificités.

1.1 Les éléments d'alliage et les différentes classes d'aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont composés de nombreux éléments tels que le fer, le chrome, le carbone, le silicium, le manganèse, qui auront des influences diverses sur les propriétés de l'alliage. Ces éléments d'alliage pourront modifier la structure cristalline, c'est le cas notamment du nickel. D'autres éléments ont des effets sur la résistance à l'oxydation, notamment le chrome, le manganèse et le silicium. Certains éléments modifient les propriétés mécaniques, le nickel par exemple améliore la ductilité des aciers.

L'élément principal de tout acier inoxydable est le fer, dont la structure cristallographique va fortement influencer celle de l'alliage. Les trois formes allotropiques du fer sont la ferrite α cubique centrée (cc) jusqu'à 910 °C, l'austénite γ cubique faces centrées (cfc) de 910 à 1 400 °C et la ferrite δ cubique centrée (cc) de 1 400 °C jusqu'à la fusion à 1 535 °C. Certains éléments d'alliage, dits alpha-gènes, diminuent le domaine de stabilité de l'austénite au profit de celui de la ferrite. Les éléments d'alliage qui augmentent le domaine de stabilité de l'austénite jusqu'à la rendre stable à température ambiante, sont les éléments gamma-gènes.

1.1.1 Les éléments alpha-gènes : Cr, Al, Ti, Si, Mo, W, Nb...

Les éléments alpha-gènes, tels que le chrome, entraînent une stabilisation de la phase ferritique α de structure cubique centrée. En effet, la phase ferritique possède un domaine de stabilité dont l'étendue augmente lors de l'ajout d'éléments alpha-gènes dans l'acier. Ainsi, pour des teneurs en chrome supérieures à 11,5 % massique, le domaine γ n'existe plus d'après le diagramme de phases Fe-Cr sur la Figure I-1. Lorsque le taux de chrome est en-dessous de cette valeur, deux comportements sont possibles. Entre 10,5 et 11,5 % massique de chrome, un mélange de phases γ et α est rencontré. En-dessous de 10,5 % massique de chrome, l'acier subit le changement de phase de $\alpha(cc)$ vers $\gamma(cfc)$ puis $\gamma(cfc)$ vers $\alpha(cc)$ lors de son refroidissement. L'ajout de chrome qui confère aux aciers le caractère inoxydable va donc avoir des conséquences sur les transformations de phases subies ou non par l'acier au cours de son histoire thermique.

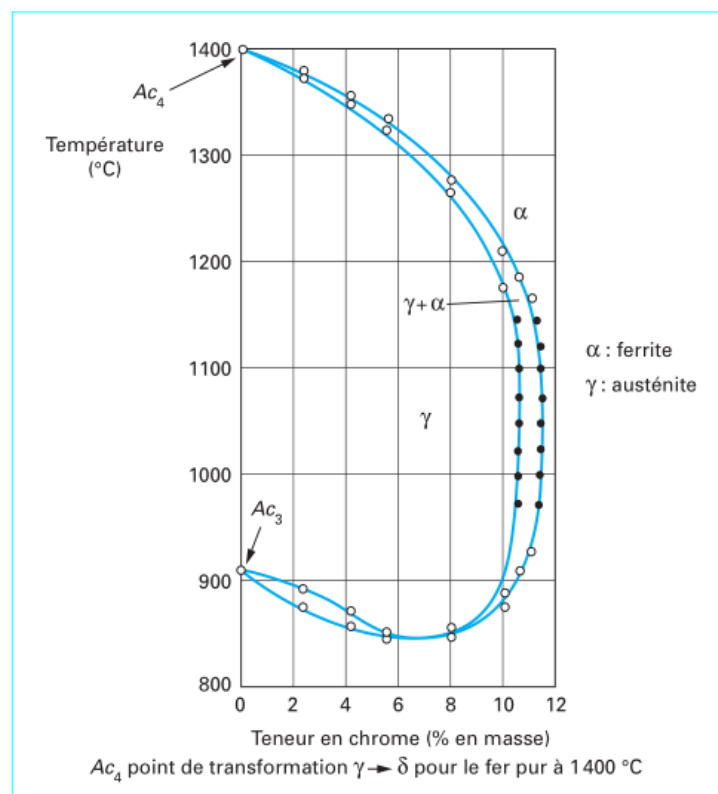


Figure I-1 : Détail de la boucle γ du diagramme de phases fer-chrome dans le cas d'alliages contenant environ 0,004 % de C et 0,002 % d'azote [Cunat 2000].

D'autres éléments peuvent être ajoutés à l'acier pour améliorer la stabilisation de la ferrite à des températures intermédiaires. Il s'agit par exemple du silicium, du chrome, du tungstène, du molybdène, du vanadium, du titane, du niobium. Ces différents éléments peuvent également participer à modifier d'autres propriétés des aciers. Le silicium, par exemple, a un effet bénéfique

sur la résistance à l'oxydation des aciers, le titane peut former des inclusions d'oxyde interne qui jouent un rôle d'ancrage mécanique de la couche d'oxydes et la rendent plus adhérente [Toscan 2004].

1.1.2 Les éléments gamma-gènes : Ni, Co, Mn, C, N...

À l'inverse, d'autres éléments d'alliage stabilisent la phase austénite (cfc) à haute et basse température, par exemple le nickel, le carbone, le manganèse, le cobalt, le cuivre. L'élément le plus communément utilisé pour stabiliser la phase austénitique est le nickel.

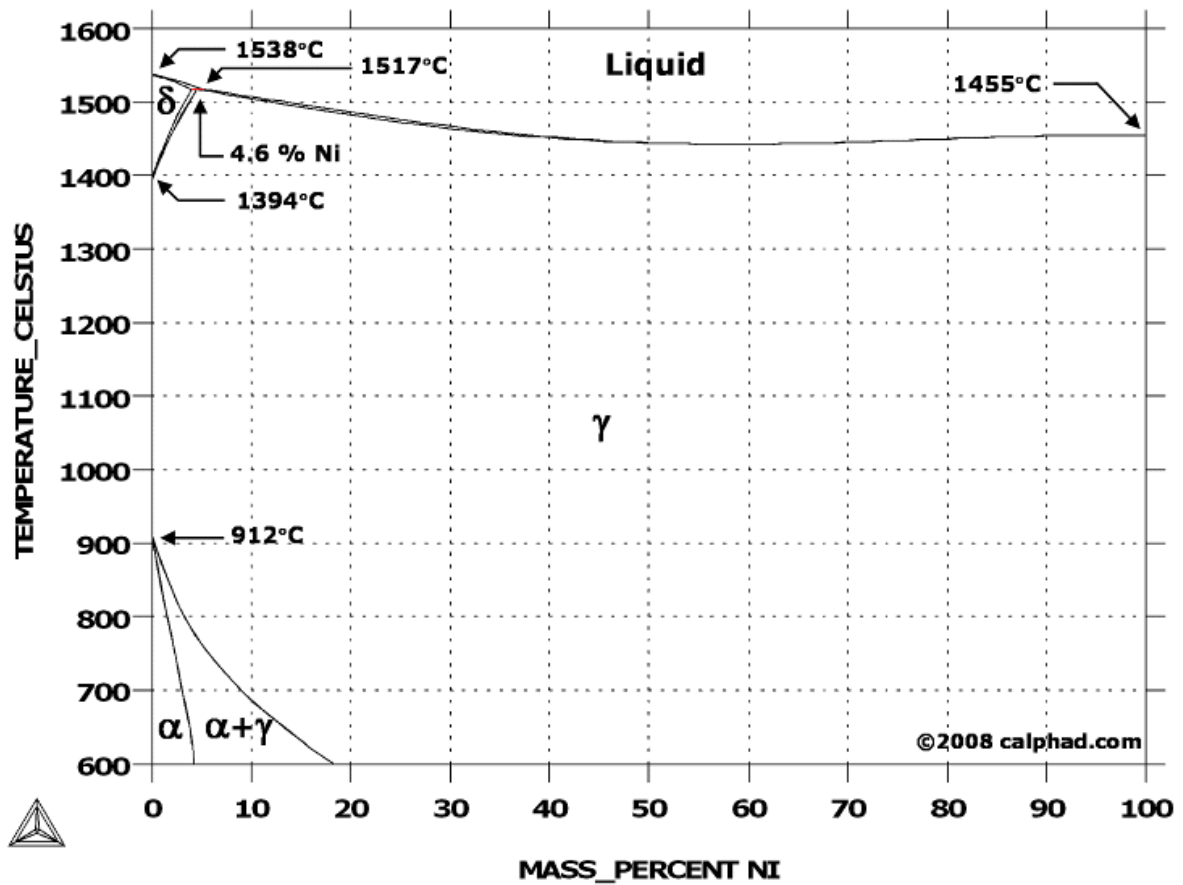


Figure I-2 : Diagramme de phases fer-nickel [www.calphad.com].

La Figure I-2 présente le diagramme de phases du système Fe-Ni. D'après cette Figure, une augmentation du taux de nickel d'un acier entraîne un agrandissement du domaine de stabilité de l'austénite, ce qui participe à la rendre stable à température ambiante. Le carbone, présent dans tout acier, participe également à cet effet. Parmi les autres éléments gamma-gènes, le cuivre est généralement présent dans les aciers recyclés et le manganèse permet d'améliorer les propriétés mécaniques des aciers.

1.1.3 Les différentes classes d'aciers inoxydables

Selon leurs compositions, notamment en chrome, trois grandes familles d'aciers inoxydables sont distinguées, chacune avec ses propriétés et applications spécifiques. Quelle que soit la famille d'acier inoxydable considérée, le taux en chrome admis possède une limite supérieure. La Figure I-3 présente le diagramme d'équilibre de phases du système Fe-Cr. D'après cette figure, au-delà de 22 % massique de chrome, la phase indésirable σ peut se former lors du refroidissement.

La première famille est celle des aciers inoxydables austénitiques (17-22 % massique de Cr). Ceux-ci contiennent une concentration en nickel supérieure à 8 % massique pour assurer la stabilité de la phase austénitique. Ces aciers présentent des propriétés mécaniques alliant ductilité et ténacité. Le principal inconvénient des aciers austénitiques est le fort lien entre leur prix et celui du nickel, qui peut être soumis à de fortes variations. Les aciers austénitiques sont également plus vulnérables à l'oxydation que les aciers ferritiques, en raison d'une moins bonne diffusion du chrome dans leur matrice cubique faces centrées que dans la matrice cubique centrée des aciers ferritiques.

Les aciers ferritiques constituent la seconde famille d'aciers inoxydables. Leur structure cristallographique est cubique centrée à une teneur en chrome supérieure à 13 % massique. Ces aciers contiennent souvent du titane et/ou du niobium, qui ont un effet stabilisateur supplémentaire de la ferrite. La bonne diffusion du chrome dans la matrice ferritique leur confère une bonne résistance à l'oxydation.

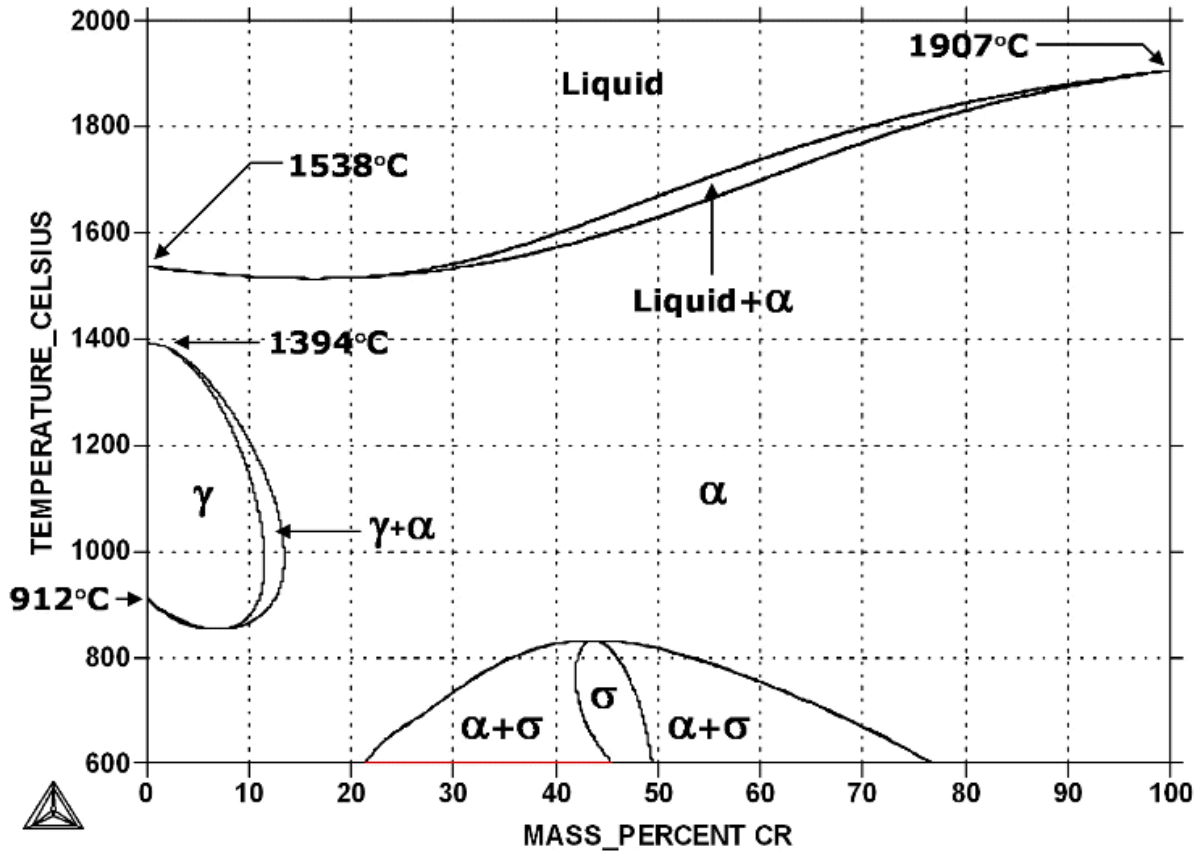


Figure I-3 : Diagramme de phases fer-chrome [www.calphad.com].

La troisième famille d'aciers inoxydables est celle des aciers martensitiques (11,5-18 %massique de Cr). Ceux-ci visent à l'obtention de propriétés mécaniques supérieures, notamment limite élastique, dureté et résistance à la rupture, à travers une trempe de l'acier durant son refroidissement. Ces aciers sont caractérisés par leur température de transformation martensitique (M_s). En augmentant la concentration en éléments d'alliage, le point M_s (Martensite Start), diminue permettant une stabilisation de la martensite à plus basse température. L'expression du point M_s est empirique et donnée par la formule d'Irvine *et al.* [Irvine 1960] où les teneurs en éléments d'alliage sont exprimées en % massique :

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 571 - 474 (\% \text{C}) - 17 (\% \text{Cr}) - 17 (\% \text{Ni}) - 33 (\% \text{Mn}) - 21 (\% \text{Mo}) - 11 (\% \text{W}) - 11 (\% \text{Si}). \quad (\text{I-1})$$

Les vitesses de refroidissement sont donc définies à partir de la connaissance de M_s . La martensite obtenue après trempe est fragile et un traitement de revenu est nécessaire afin de rendre à l'acier une partie de sa ductilité. La martensite et la transformation martensitique sont présentées en annexe.

1.2 Influence des éléments d'alliage sur la résistance à l'oxydation à haute température

L'oxydation des éléments d'alliage modifie la composition et la microstructure de la couche d'oxydes. Certains éléments sont incorporés en solution solide dans l'oxyde, d'autres s'oxydent en-dessous de la couche d'oxydes pour former des oxydes internes.

Le **chrome** est l'élément-clé de la résistance à l'oxydation des aciers inoxydables. Il réagit avec l'atmosphère oxydante pour former une couche compacte et adhérente de chromine, Cr_2O_3 , qui en limitant la diffusion des espèces, prévient l'oxydation du matériau.

Le **carbone** peut influencer indirectement l'oxydation à travers la formation de carbures de chrome souvent localisés aux joints de grains de l'acier. La quantité de chrome disponible pour former la couche de chromine se retrouve alors amoindrie. L'acier utilisé dans cette étude, le 304L, étant très pauvre en carbone (0,025 % massique), la formation de ces carbures ne sera pas observée. Cependant, la formation de carbures de chrome peut devenir problématique lors d'oxydation en atmosphère carburante [Danyluk 1979].

Le **silicium** permet d'augmenter la résistance à l'oxydation par un mécanisme d'oxydation interne. La silice, SiO_2 , se forme sous la couche de chromine et/ou le long des joints de grains du métal sous-jacent. Pour des teneurs supérieures à 1,5 % massique, la silice peut former une couche continue sous la couche de chromine [Basu and Yurek 1991]. Cette couche continue présente l'avantage de former une barrière de diffusion, et ainsi de ralentir l'oxydation [Evans 1983, Huntz 1997, Wouters 2004, Nguyen 2014] mais se traduit par une diminution de l'adhérence de la couche d'oxydes [Bamba 2006].

L'**oxydation du manganèse** entraîne la formation d'une couche d'oxydes duplexe. La sous-couche interne est composée de chromine, tandis que la sous-couche externe est un oxyde de type spinelle, le chromite de manganèse MnCr_2O_4 [Riffard 2008, Chen 2016].

Le **nickel**, plus stable sous sa forme métallique que le chrome, ne s'oxyde généralement pas.

1.3 Influence de la teneur en Cr et de sa vitesse de diffusion sur la résistance à l'oxydation à haute température

Le taux de chrome d'un acier inoxydable est une donnée cruciale pour évaluer sa résistance à l'oxydation. La norme EN 10088-1 définit qu'un acier doit comporter au minimum 10,5 % massique de chrome pour que la dénomination « acier inoxydable » puisse lui être appliquée [EN 10088-1]. Selon les applications, le taux de chrome des aciers, aussi bien austénitiques que ferritiques, varient entre 11,5 et 25 % massique.

Un oxyde est dit protecteur lorsqu'il forme une couche continue adhérente au métal. De plus, l'oxyde formé doit constituer une barrière à l'oxydation, empêchant la consommation du métal. Enfin, il faut que la couche d'oxydes ne se dégrade ou ne s'écaille pas en service. La couche de chromine formée sur les aciers inoxydables remplit ces critères jusqu'à 850 °C en atmosphère d'oxygène lors d'une oxydation isotherme. Cette valeur peut chuter à 550-600 °C lors d'une oxydation cyclique ou en présence de vapeur d'eau [Antoni and Galerie 2003].

Le taux de chrome et sa vitesse de diffusion dans l'acier sont deux données qui permettent d'appréhender la résistance à l'oxydation d'un acier. Ces deux valeurs combinées vont permettre de connaître l'évolution de deux paramètres : le taux de chrome présent dans l'acier au voisinage de l'oxyde et la longueur sur laquelle le métal au contact avec l'oxyde présentera un taux de chrome inférieur au taux nominal.

Lobb et Evans ont déterminé le taux de chrome nécessaire à la formation d'une couche protectrice après 2 h d'oxydation à 850 °C en atmosphère de CO₂ pour différents aciers ferritiques et austénitiques contenant entre 6 et 20 % massique de Cr [Lobb 1983]. Ils ont pu observer que la prise de masse (et donc l'oxydation) de l'échantillon dépend du taux de chrome dans l'acier (Figure I-4) :

- Pour un taux de chrome supérieur à 18 % massique, la prise de masse de l'échantillon après 2h à 850 °C est proche de 10^{-2} mg/cm².
- Pour un taux en chrome inférieur à 14% massique, la prise de masse de l'échantillon après 2h à 850 °C est proche de 1 mg/cm², soit supérieure de deux ordres de grandeur aux échantillons comportant plus de 18 % massique de chrome.

Ces observations mettent en évidence que le caractère protecteur de la chromine n'est effectif à haute température que lorsque le chrome est présent en quantité suffisante dans l'acier. Plus la température d'oxydation est basse, plus un taux de chrome bas peut être suffisant pour garantir la protection de la pièce. Tout « acier inoxydable » d'après la norme [EN 10088-1] ne résiste pas nécessairement à l'oxydation à 850 °C. Il faudra que l'acier contienne au moins

18 %massique de chrome pour assurer la formation d'une couche protectrice. La teneur en chrome de l'acier 304L, objet de cette étude, est proche cette teneur critique (17,46 %m).

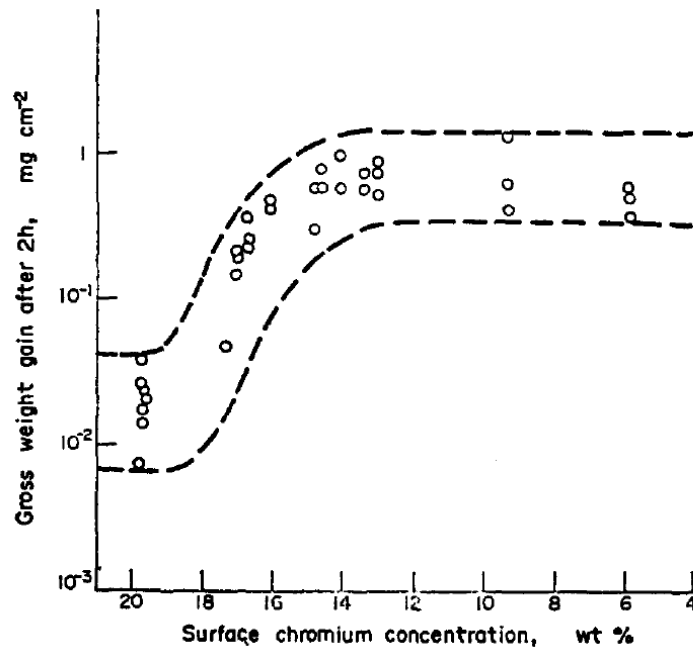


Figure I-4 : Prise de masse après 2 h d'oxydation à 850 °C pour des aciers inoxydables à taux de chrome compris entre 6 et 20 % massique, dans des atmosphères carburantes [Lobb 1983].

Une partie du chrome présent à la surface du métal est consommée pour former l'oxyde protecteur. Il y a donc un gradient de concentration en chrome dans l'acier sous la couche d'oxydes. Ce gradient est à l'origine du phénomène de diffusion du chrome depuis le cœur du métal jusqu'à l'interface métal/oxyde. L'approvisionnement en chrome de la couche d'oxydes aura des conséquences sur sa tenue en température.

La diffusion du chrome est donc un des paramètres-clés à connaître pour prévoir la durabilité d'un acier inoxydable en service. En effet, c'est la diffusion du chrome dans le substrat qui va fixer le niveau de chrome disponible en-dessous de la couche d'oxydes. La connaissance de la vitesse de diffusion du chrome dans le substrat doit s'accompagner de celle de la vitesse de diffusion du chrome à travers la couche d'oxydes afin de pouvoir décrire intégralement le système.

Chapitre I : Les aciers inoxydables et leur comportement en oxydation à haute température

La diffusion d'atomes dans un métal s'exprime à partir de la première loi de Fick. Le flux d'atomes J à travers une surface s'exprime :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{I-2})$$

où $\frac{\partial c}{\partial x}$ représente le gradient de concentration de l'espèce diffusante considérée et D le coefficient de diffusion exprimé généralement en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La diffusion est un phénomène activé thermiquement, la dépendance du coefficient de diffusion d'un atome avec la température peut donc s'exprimer selon une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{A_e}{RT}\right) \quad (\text{I-3})$$

avec A_e l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T la température et D_0 le coefficient de diffusion pour une température infinie ($1/T \Rightarrow 0$).

La comparaison de la vitesse de diffusion (et donc d'approvisionnement du chrome) avec la vitesse de la réaction d'oxydation permet une première approche de l'influence de la diffusion sur l'évolution de la couche d'oxydes. En effet, il traduit le rapport entre la vitesse de consommation du Cr pour former la couche d'oxydes et son approvisionnement par diffusion dans le métal.

Si l'approvisionnement du Cr par diffusion dans le métal est l'étape limitante, la teneur en Cr à l'interface métal/oxyde décroît avec le temps. Le maintien de la couche protectrice n'est alors plus assuré en cas d'endommagement ou d'écaillage de la couche d'oxydes mettant à nu un acier déchromé.

Quand la formation de l'oxyde est l'étape limitante, la teneur en Cr à l'interface ne varie pas avec le temps. Cependant, la zone déchromée s'étend progressivement. Lorsque celle-ci est très longue, le taux interfacial de chrome commence à diminuer. Cet effet est particulièrement marqué sur des échantillons très fins où la déchromisation atteint rapidement le milieu d'échantillon. Alors, le taux de chrome à cœur de l'échantillon baisse.

La valeur du coefficient de diffusion du chrome dans le substrat est ainsi un paramètre important pour comprendre l'évolution de la teneur en chrome à l'interface métal/oxyde. En fonction du type d'acier considéré, austénitique ou ferritique, le coefficient de diffusion en volume sera différent. En effet, le coefficient de diffusion du chrome dans les grains d'austénite de structure cfc, dont la valeur est d'environ $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $850 \text{ }^\circ\text{C}$ est inférieur de deux ordres de grandeur à celui dans les grains de ferrite de structure cc, dont la valeur est d'environ $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Williams 1987].

En fonction de la température considérée, la diffusion aux joints de grains peut fortement influencer la diffusion dans sa globalité. En effet, les joints de grains, zones désordonnées de la matrice, présentent un coefficient de diffusion du chrome supérieure à celui des grains. En particulier, pour des températures basses, la diffusion aux joints de grains est prépondérante sur la diffusion en volume. Par contre, pour des températures élevées, la diffusion en volume redevient prépondérante (Figure I-5).

Pour des températures intermédiaires, un coefficient de diffusion apparent peut être calculé à l'aide de l'équation de Hart [Hart 1957] :

$$D_{app} = fD_{jg} + (1 - f)D_v, \quad (I-4)$$

où f est la fraction volumique de joints de grains, D_v le coefficient de diffusion en volume et D_{jg} , le coefficient de diffusion par les joints de grains.

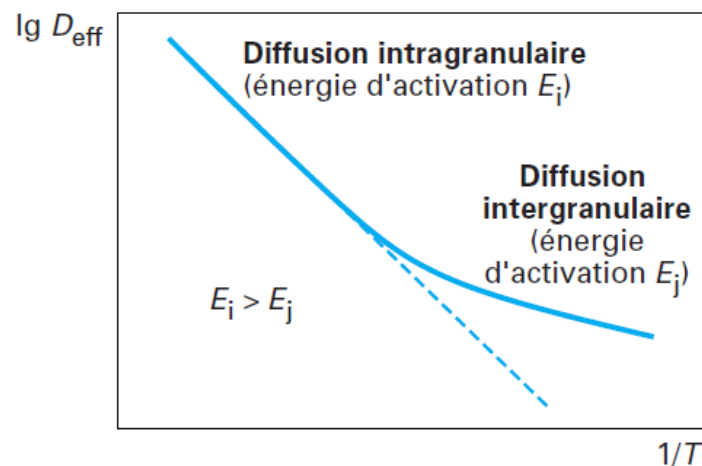


Figure I-5 : Évolution des coefficients de diffusion intra et intergranulaire dans les oxydes en fonction de la température [Antoni and Galerie 2003].

D'après l'équation de Hart (Équation I-4), une taille de grains réduite augmente le coefficient de diffusion apparent du chrome. Un alliage avec des grains plus petits permet de former plus rapidement la couche continue de chromine en approvisionnant plus rapidement l'oxyde en formation et en diminuant la croissance latérale nécessaire pour atteindre le recouvrement de la surface par l'oxyde [Basu and Yurek 1991].

Une fois la couche d'oxydes initiale formée, un processus diffusif supplémentaire se met en place. Ce processus est la diffusion au sein de la couche d'oxydes. Trois modes de croissance existent : la croissance interne, la croissance externe et la croissance mixte. Une croissance externe est caractérisée par une diffusion cationique (lacunes ou interstitiels de métal

pour une semi-conduction P ou N respectivement), tandis qu'une croissance interne est caractérisée par une diffusion anionique (lacunes ou interstitiels d'oxygène pour une semi-conduction N ou P respectivement). La Figure I-6 illustre le cas des diffusions d'interstitiels anionique (a) et cationique (b) [Birks and Meier 1983]. Le mode de croissance mixte implique ces deux processus simultanément, entraînant la formation d'oxyde à la fois à l'interface métal/oxyde et à l'interface oxyde/gaz.

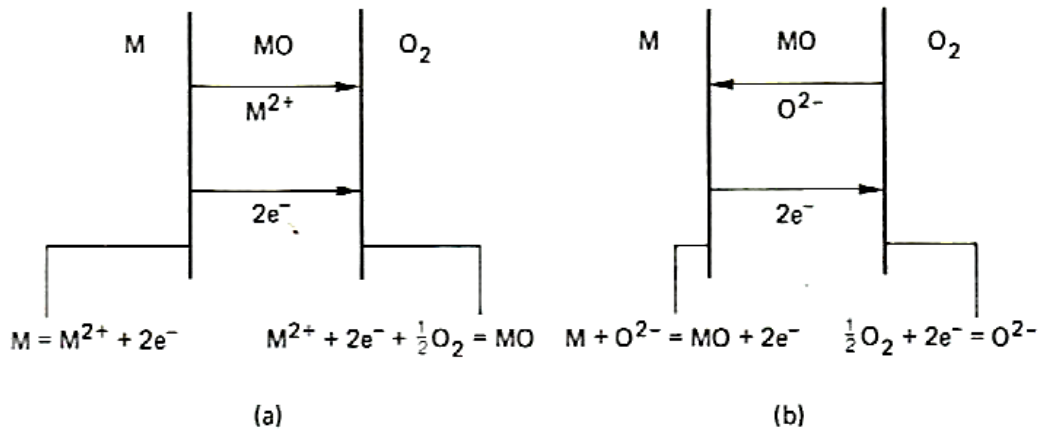


Figure I-6 : Réactions d'interface et mécanismes de transport dans le cas d'un mode de croissance externe (a) et interne (b) d'après [Birks and Meier 1983].

Le nickel de très haute pureté est connu pour former son oxyde NiO par un mécanisme de croissance externe (diffusion de lacunes cationiques) uniquement et par un mécanisme de croissance mixte en faible présence d'impuretés [Birks and Meier 1983]. Les oxydes de titane et de zirconium sont caractérisés par un mécanisme de croissance interne (diffusion de lacunes d'oxygène). La croissance interne peut se produire à très faible pression partielle d'oxygène, par exemple pour un alliage Cu-0,47% Ti à 800 °C pendant 97 h [Wood 1975] ou Co-5% Ti à 900 °C pendant 528 h [Megusar and Meier 1976] avec des pressions partielles en oxygène fixées par des tampons.

L'oxydation de métaux et alliages peut conduire à la formation de couches multiples, par exemple, FeO/Fe₃O₄/Fe₂O₃ pour le fer, Cr₂O₃/MnCr₂O₄ pour un acier Fe-Cr-Mn. Chaque oxyde possède son propre mode de croissance qui peut dépendre de la pression partielle en dioxygène.

2. Couches d'oxydes thermiques

L'oxydation est la conséquence de la mise en contact d'un métal et d'un oxydant, à une température donnée. La variation des paramètres tels que la température et l'atmosphère entraînera la formation de différents oxydes, déterminés par des considérations thermodynamiques et cinétiques.

2.1 Principales structures cristallines des oxydes

Lors de l'oxydation d'aciers inoxydables austénitiques, Fe-Cr-Ni, les oxydes formés sont rarement purs ou stœchiométriques car ce sont des composés ioniques, par conséquent non stœchiométriques. Deux structures cristallines sont très couramment rencontrées dans les systèmes Fe-Cr-O et Fe-Ni-O : la structure corindon M_2O_3 et la structure spinelle M_3O_4 .

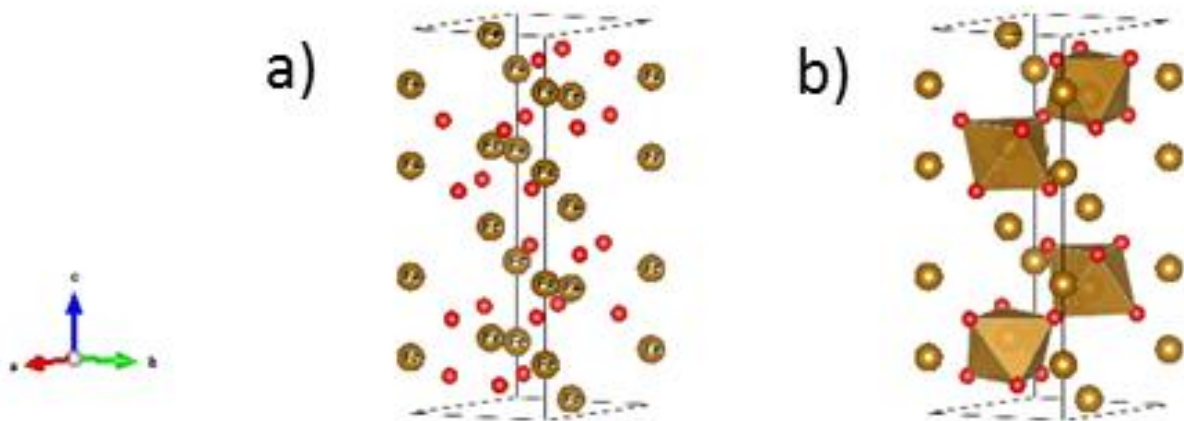


Figure I-7 : Schéma de la structure cristalline du corindon M_2O_3 , tracé à l'aide du logiciel Vesta, de [CristallographyOpen Database] et de la base de données interne de Vesta. Maille complète (a), sites octaédriques contenant M (b).

La structure corindon M_2O_3 est adoptée par l'hématite Fe_2O_3 et la chromine Cr_2O_3 . Il s'agit d'un empilement hexagonal compact d'ions oxygène, dont les deux tiers des sites octaédriques sont occupés par les cations métalliques (Figure I-7-b) [Hosterman 2011]. Les oxydes Fe_2O_3 et Cr_2O_3 ayant des paramètres de mailles proches (respectivement 5,43 et 5,35 Å [COD database]), ils ne sont pas discernables l'un de l'autre par diffraction des rayons X conventionnelle, d'autant plus qu'une solution solide $Fe_xCr_{2-x}O_3$ existe, pour laquelle x peut prendre toutes les valeurs entre 0 et 2. La spectroscopie Raman permet de différencier les deux phases.

La structure spinelle M_3O_4 est adoptée par de nombreux composés avec deux ions métalliques différents, ou un seul type d'ion métallique qui peut être soit divalent, soit trivalent (par exemple, Fe). La formule devient alors MN_2O_4 dans laquelle M est divalent et N trivalent. Des proportions différentes sont également possibles, tant que l'électroneutralité du composé est respectée. Le réseau prend la forme d'une structure cristalline de type cubique à faces centrées constituée d'ions oxygène O^{2-} . Les ions M^{2+} occupent un huitième $1/8$ des sites tétraédriques de la maille, tandis que la moitié des sites octaédriques sont occupés par les ions N^{3+} (Figure I-8) [Hosterman 2011]. La magnétite Fe_3O_4 adopte une structure spinelle dans laquelle la moitié des ions Fe^{3+} occupent toutes les positions tétraédriques et la moitié des positions octaédriques, les cations Fe^{2+} remplissant la moitié restante des sites octaédriques. On parle alors d'un spinelle inverse.

Les systèmes spinelles peuvent présenter des états intermédiaires entre le spinelle normal et le spinelle inverse, un paramètre d'inversion peut alors être défini, qui indique la fraction d'ions M^{2+} qui occupe des positions octaédriques.

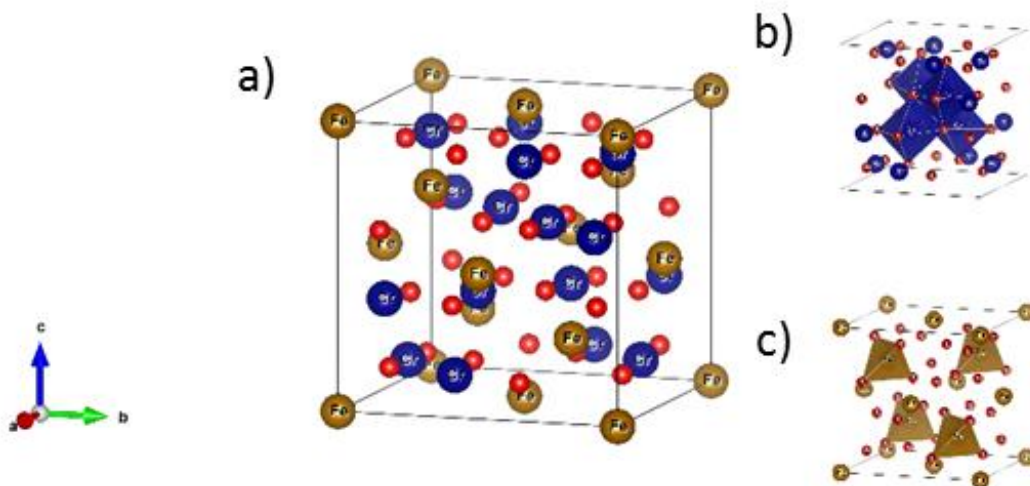


Figure I-8 : Schéma de la structure cristalline d'un spinelle $FeCr_2O_4$, tracé à l'aide du logiciel Vesta, de [CristallographyOpen Database] et de la base de données interne de Vesta. Maille complète (a), sites octaédriques contenant Cr (b) et sites tétraédriques contenant Fe (c).

De même que pour les oxydes de structure corindon, la diffraction des rayons X standard ne permet pas de distinguer précisément les différents éléments composant un spinelle, encore moins d'apporter une information sur leurs proportions. La spectroscopie Raman permet parfois d'apporter quelques précisions, mais les spinelles restent délicats à identifier.

2.2 Thermodynamique de l'oxydation

La première approche pour évaluer les oxydes susceptibles de se former dans les conditions expérimentales repose sur des considérations thermodynamiques à travers l'étude de deux types de diagrammes :

- Les diagrammes à domaines d'existence, qui représentent la stabilité des phases en fonction de plusieurs paramètres (température et composition par exemple, ou pression et température). Un exemple de diagramme à domaines d'existence pour le fer et ses oxydes est présenté sur la Figure I-9.

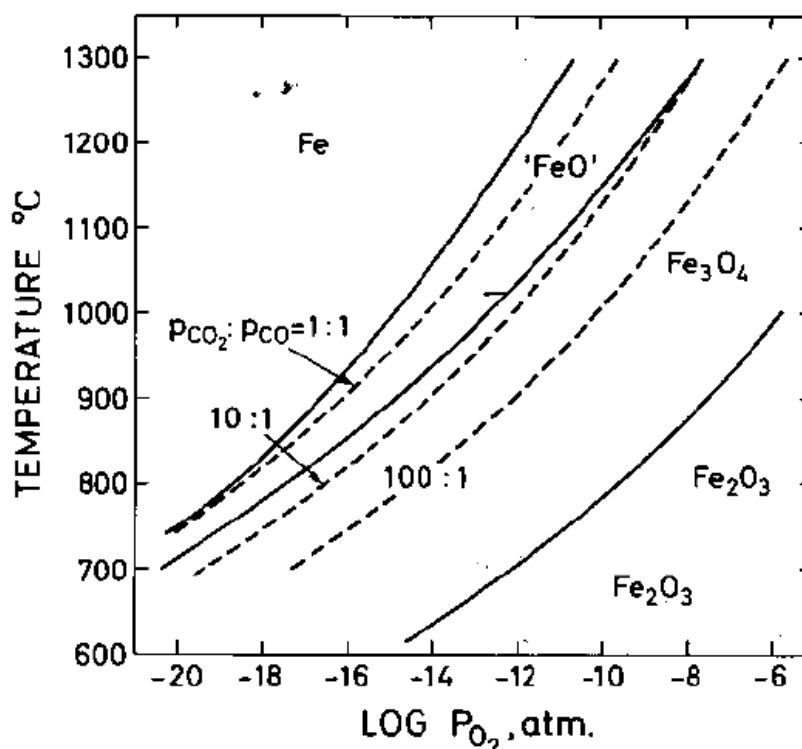
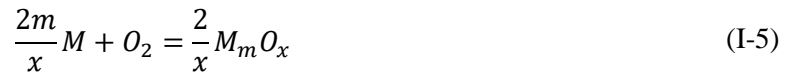


Figure I-9 : Diagramme à domaines de stabilité du fer et de ses oxydes en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène [Kofstad 1988].

- Les diagrammes d'enthalpie libre, qui représentent l'évolution avec la température de l'enthalpie libre standard des réactions d'oxydation des métaux.

Le type le plus répandu de diagramme d'enthalpie libre est le diagramme d'Ellingham [Sarrazin 2000]. La réaction d'oxydation de tout métal M par une mole d'oxygène sert de base à la construction de ce diagramme, et peut s'écrire :



Pour une température T, l'enthalpie libre $\Delta_r G_T$ de cette réaction s'écrit :

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G^\circ + RT \ln(M) \quad (I-6)$$

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T \quad (I-7)$$

avec $\Delta_r G^\circ$ l'enthalpie libre standard de la réaction et M le monôme des activités.

Le monôme des activités s'exprime :

$$M = \frac{a_{M_mO_x}^{2/x}}{a_M^{2m/x} a_{O_2}} = \frac{P^\circ}{P_{O_2}} \quad (I-8)$$

avec P° la pression standard égale à 1 bar.

En insérant l'expression du monôme des activités (I-8) dans l'expression de l'enthalpie libre de réaction (I-6), l'expression suivante est obtenue :

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G^\circ + RT \ln\left(\frac{P^\circ}{P_{O_2}}\right) = \Delta_r G^\circ - RT \ln P_{O_2} \quad (I-9)$$

Avec P_{O_2} en bar.

A l'équilibre, l'expression (I-9) devient :

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G^\circ - RT \ln(P_{O_2})_{eq} = \Delta_r G^\circ - 2,3 RT \log(P_{O_2})_{eq} = 0 \quad (I-10)$$

L'approximation d'Ellingham est alors appliquée. Elle consiste à considérer que $\Delta_r H^\circ_T$ et $\Delta_r S^\circ_T$ ne varient pas en fonction de T et peuvent donc être remplacés par leurs valeurs à 298 K, $\Delta_r H^\circ_{298K}$ et $\Delta_r S^\circ_{298K}$. Seuls des changements de phases pourront entraîner des modifications de ces valeurs. Ces changements de phase concernent généralement la phase métallique, la majorité des oxydes étant des phases réfractaires.

A partir de là, $\Delta_r G^\circ_T$ selon la formule (I-7) peut également s'écrire :

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298K} - T\Delta_r S^\circ_{298K} \quad (I-11)$$

$$\log(P_{O_2})_{eq} = \frac{\Delta_r G^\circ_T}{2,3 RT} = \frac{\Delta_r H^\circ_{298K}}{2,3 R} \times \frac{1}{T} - \frac{\Delta_r S^\circ_{298K}}{2,3 R} \quad (I-12)$$

Chapitre I : Les aciers inoxydables et leur comportement en oxydation à haute température

Les droites $\log(P_{O_2})_{eq} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sont tracées. Ces droites permettent de déterminer la pression partielle en O_2 à l'équilibre, $(P_{O_2})_{eq}$ en fonction de la température. Elles permettent d'évaluer la stabilité des différents oxydes, ainsi que le sens de réaction du système à partir de l'expression de l'enthalpie libre de réaction déduite des relations (I-8) et (I-9).

$$\Delta_r G_T = RT \ln \left(\frac{(P_{O_2})_{eq}}{P_{O_2}} \right) \quad (I-13)$$

En effet, à une température T donnée, si P_{O_2} est supérieure à $(P_{O_2})_{eq}$, d'après la relation (I-13), $\Delta_r G$ est négatif et le système évolue dans le sens de formation de l'oxyde. Inversement, si P_{O_2} est inférieure à $(P_{O_2})_{eq}$, alors $\Delta_r G$ est positif et le système évolue dans le sens de formation du métal.

Ainsi, pour une température et une pression partielle en oxygène données, tous les éléments dont la droite du diagramme $\log(P_{O_2})_{eq} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est située en-dessous de la pression partielle d'oxygène de l'environnement, peuvent être oxydés (Figure I-10). Les aciers usuels sont composés de nombreux éléments d'alliage (Cr, Ni, Mn, Si, Ti, Nb, Co, W, etc.), qui interagissent lors des mécanismes d'oxydation. Ces informations permettent d'approcher les différentes phases oxydes susceptibles de se former dans un système, mais ne permettent de connaître ni leur épaisseur, ni leurs mécanismes de croissance.

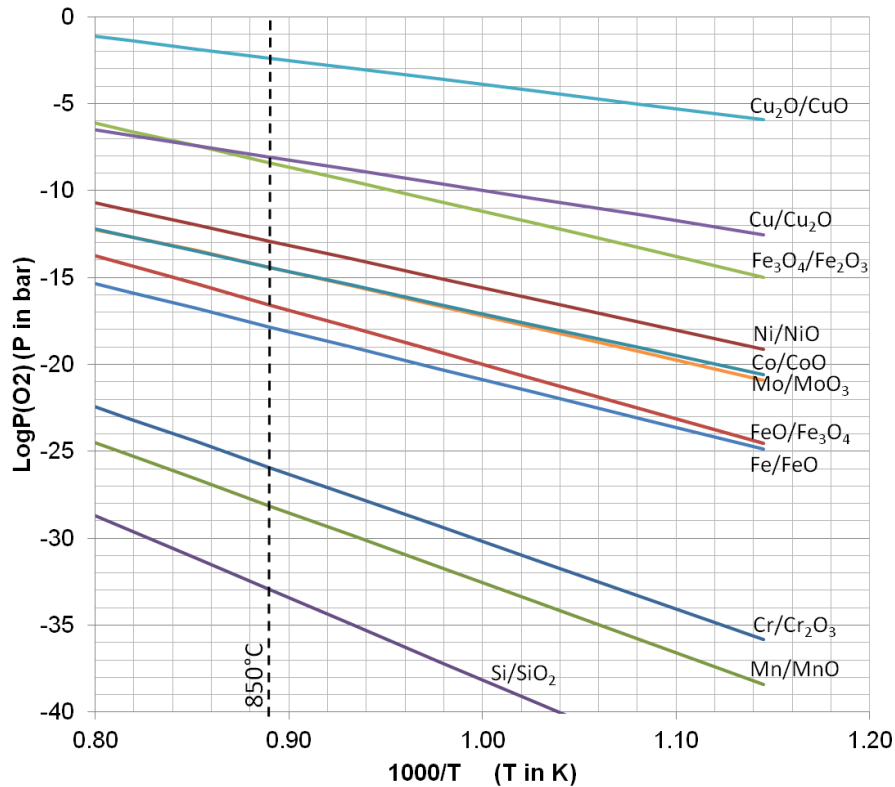


Figure I-10 : Pression partielle d'oxygène à l'équilibre en fonction de la température pour les couples métal/oxyde impliqués dans l'oxydation de l'acier AISI304L (calculé à l'aide du logiciel Factsage 6.4 et de la base de données pure substances (FactPS)).

2.3 Mécanisme de croissance et cinétique des couches d'oxydes thermiques

2.3.1 Compétition entre les oxydes dans les premiers instants de l'oxydation

En pratique, le résultat de l'oxydation d'un alliage est souvent plus complexe que celui donné par la seule thermodynamique. En effet, les données cinétiques sont à prendre en compte. Dans le cas des aciers, austénitiques comme ferritiques, il y a une compétition entre la formation d'oxydes de fer et d'oxyde de chrome.

Les oxydes de chrome sont plus stables thermodynamiquement que les oxydes de fer comme indiqué par la Figure I-10, mais la cinétique de formation des oxydes de fer est plus rapide [Park 2005]. Ainsi, dans les premiers instants de l'oxydation, les oxydes de fer sont les principaux oxydes présents au centre des grains situés à la surface du substrat, tandis que de la chromine se forme plutôt à l'aplomb des joints de grains. C'est ensuite la croissance latérale de la chromine à partir des joints de grains qui va mener à un recouvrement par la chromine de la surface du substrat métallique. De plus, la présence d'oxydes de fer en surface va entraîner une diminution de l'activité en oxygène à l'interface germes d'oxyde/métal par rapport à celle du métal nu, avec pour

conséquence l'oxydation du chrome. Il est donc usuel de détecter de l'hématite à la surface de l'échantillon dans les premiers instants de l'oxydation. Par la suite, la chromine protectrice se forme. Si l'apport de Cr par diffusion dans le substrat est insuffisant ou bien si la chromine est consommée (sublimation), le fer s'oxyde et la chromine devient une solution solide $(Cr, Fe)_2O_3$ non protectrice conduisant à la formation d'oxydes de fer [Basu and Yurek 1991, Saeki 1996].

2.3.2 Lois cinétiques

Pour évaluer la durabilité de pièces soumises à des conditions d'oxydation, il est pertinent de s'intéresser à la cinétique de l'oxydation. Pour un métal ou alliage donné, la loi cinétique observée ne sera pas toujours la même en fonction de la température d'oxydation. Ces lois vont permettre de décrire l'évolution de la masse de l'échantillon au fil du temps et de la modéliser pour rendre compte du mécanisme en jeu lors de l'oxydation. En effet, en fonction de l'étape limitante du processus d'oxydation, la loi cinétique qui décrit le mieux la vitesse de réaction du système ne sera pas la même. Généralement, une réaction d'oxydation suit une combinaison de plusieurs types de lois cinétiques.

Les lois cinétiques expriment l'avancement de la réaction W en fonction du temps. Deux types de lois cinétiques sont classiquement observés :

- Les lois logarithmiques,
- Les lois puissance, avec plusieurs cas particuliers.

Les lois logarithmiques sont généralement rencontrées pour de nombreux métaux, pour des températures basses (jusqu'à 400 °C). L'oxydation est initialement rapide, puis devient très faible voire nulle. Le stade initial rapide correspond à la réaction d'oxydation qui va mener à une épaisseur très faible (quelques dizaines de nanomètres) de couche d'oxydes, puis la réaction d'oxydation ne progresse plus. En effet, pour ces températures basses, les moteurs de l'oxydation (diffusion, vitesse de réaction) sont très lents, et la formation de la couche d'oxydes suffit à les freiner.

Ces lois font appel à une constante cinétique, k . L'unité de k dépend de celle choisie pour l'avancement (exprimé en masse ou en épaisseur d'oxyde par exemple), ainsi que de la dépendance au temps de la loi cinétique.

Deux variantes de la loi logarithmique existent, la loi logarithmique directe :

$$W = k_{log}(at + 1) \quad (I-14)$$

Ou la loi logarithmique inverse :

$$\frac{1}{W} = B - k_{inv} \log t \quad (\text{I-15})$$

Dans ces deux expressions, a et B sont des constantes.

Les lois puissance ont pour expression générale :

$$W^n = k_n t \quad (\text{I-16})$$

Si W a pour unité la masse en gramme et t est en secondes, l'unité de k_n est alors : $\text{g}^n \text{s}^{-1}$. Les cas particuliers de la loi puissance sont pour des valeurs de n égales à 1, 2 ou 3.

Le cas particulier $n = 1$ est appelé la loi linéaire. Elle correspond à une réaction dont la vitesse est contrôlée par un processus interfacial (une sorption, une réaction d'interface, la réaction d'oxydation par exemple). C'est souvent cette loi qui domine lors des premiers instants de l'oxydation, avant qu'une couche d'oxydes suffisamment épaisse ne soit formée [Monceau and Pierraggi 1998].

Le cas particulier $n=2$ est appelé la loi parabolique. Elle est rencontrée pour de nombreux métaux et alliages à haute température. Cette loi correspond à une vitesse d'oxydation contrôlée par la diffusion à travers la couche d'oxydes formée, qui s'épaissit au fil du temps. Ainsi, il faudra de plus en plus de temps aux espèces diffusantes pour traverser cette couche et la vitesse d'oxydation diminuera progressivement [Lussana 2014].

Le cas particulier $n = 3$ est appelé la loi cubique. Elle a été observée sur plusieurs métaux comme le zirconium ou le titane [Kubaschewski and Hopkins 1967], mais reste bien moins courante que la loi parabolique [Zeng 2008].

3. Oxydation des aciers austénitiques

Qu'ils soient ferritiques ou austénitiques, les mécanismes d'oxydation des aciers sont plus complexes que ceux des métaux purs. En conditions extrêmes (température de fonctionnement supérieures aux températures normales d'utilisation, en présence de vapeur d'eau...), on peut distinguer deux étapes : le stade protecteur de durée plus ou moins longue et l'oxydation catastrophique dans laquelle la couche d'oxydes formée n'est plus protectrice et conduit à l'oxydation intégrale du métal. La vitesse d'oxydation augmente alors fortement. On parle aussi de « breakaway oxidation ».

3.1 Stade protecteur

La littérature associée à la description du stade protecteur est abondante. Les conditions expérimentales propices à la formation de la chromine ont ainsi été identifiées. Pour des aciers austénitiques 304 et 304L soumis à des pressions partielles en dioxygène élevées (O_2 ou air), le stade protecteur a été observé pour des durées allant de 672 h à 600 °C, à 100 h à 1 000 °C et des durées de quelques heures pour des températures supérieures [Tang 2001, Riffard 2004, Lussana 2014].

Les études cinétiques sur des aciers 321, 304 et 304L mettent en évidence une oxydation parabolique [Huntz 1997, Riffard 2004, Lussana 2014] entre 800 et 1 200 °C pour des durées d'oxydation de 30 à 100 h. Pour de courtes durées d'oxydation (jusqu'à 30 min) entre 1200 et 1 100 °C, la cinétique d'oxydation de l'acier 304 est linéaire [Carvalho 2006]. Riffard *et al.* observent une réaction secondaire impliquant le silicium à 900 °C qui diminue la résistance à l'oxydation de l'acier [Riffard 2004].

Les oxydes identifiés sont généralement : la chromine Cr_2O_3 , l'hématite Fe_2O_3 , ainsi que les solutions solides $(Fe, Cr)_2O_3$ et $(Fe, Cr)_3O_4$ [Tang 2001, Riffard 2004, Lussana 2014]. Certaines études font également état d'un chromite de manganèse $(Mn, Cr)_3O_4$ en surface des couches d'oxydes [Tang 2001, Riffard 2004], et de magnétite Fe_3O_4 entre 1 100 et 1 200 °C [Carvalho 2006]. Généralement, les oxydes de fer sont identifiés comme étant les premiers à se former et leur enrichissement progressif en chrome survient dans un délai de 1 à 2 h [Liu 2012].

3.2 Origine de l'oxydation catastrophique

Pour les aciers austénitiques, à haute température ou pour des durées d'oxydation élevées, la teneur en chrome de 18 % massique n'est pas suffisante pour former et maintenir une couche d'oxydes protectrice. Après un premier stade d'oxydation pendant lequel la couche protectrice se forme, la faible diffusion du chrome ne permet pas de maintenir ce stade protecteur. Le fer commence alors à s'oxyder, formant des spinelles Fe-Cr, ou de l'hématite par diffusion externe du fer. Ces oxydes ne sont pas protecteurs, ce qui entraîne une oxydation rapide.

Trois différents modes de rupture peuvent être distingués, qui permettent d'expliquer la transition d'un régime protecteur à un régime d'oxydation catastrophique [Evans 1999] :

- la rupture chimique intrinsèque,
- la rupture chimique mécaniquement induite et

- la rupture chimique induite par sublimation de l'oxyde.

3.2.1 Rupture chimique intrinsèque

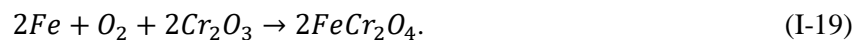
La rupture chimique intrinsèque consiste en une rupture de l'équilibre thermodynamique de la chromine. La description ci-dessous repose sur les travaux d'Evans *et al.* [Evans 1999]. La consommation du chrome provenant de l'acier pour former l'oxyde va entraîner une déchromisation sous l'interface métal/oxyde comme discuté précédemment. La rupture chimique intrinsèque introduit la notion de taux de chrome critique. Si le taux de chrome à l'interface passe sous ce taux, l'oxyde protecteur devient instable thermodynamiquement. L'activité de l'oxygène s'élève alors localement, jusqu'à atteindre une valeur à laquelle la réaction avec d'autres composants de l'alliage devient possible. La réaction I-17 est ainsi remplacée par la réaction I-18 de formation du spinelle $FeCr_2O_4$:



dont la loi d'action de masse est :

$$a_{Cr}^{4/3} * a_{O_2} \approx 1/K_e \quad (I-18)$$

L'enthalpie libre standard (en Joules) de la réaction (I-17) est $\Delta_r G^\circ(T) = -746840 + 173,2T$ [Kubaschewski 1967]. Cette réaction est remplacée par à la fois une dissociation de la chromine et par la réaction de conversion de la chromine en spinelle $FeCr_2O_4$ non protectrice :



dont l'enthalpie libre standard est $\Delta_r G^\circ(T) = -550610 + 101,3T$ [Richardson 1950].

Le système est considéré fermé, c'est-à-dire que l'oxygène impliqué dans la formation du spinelle Fe-Cr provient uniquement de la dissociation de la chromine. Ainsi, les réactions I-17 et I-19 se produisent en parallèle et sont à l'origine de la rupture chimique intrinsèque. A partir de l'expression des enthalpies libres standard des deux réactions I-17 et I-19, en fixant à l'unité les activités des oxydes, l'activité critique en chrome a^*_{Cr} pour observer la rupture chimique intrinsèque peut s'écrire :

$$a_{Cr}^* = a_{Fe}^{3/2} \exp \left[\frac{(-98115 + 36T)}{8,314T} \right]^{3/2} \quad (I-20)$$

Pour des activités en chrome inférieures à cette valeur, la conversion de la chromine sera favorisée. A 850 °C, cette équation devient :

$$a_{Cr}^* = a_{Fe}^{3/2} \exp(-6,18) \quad (I-21)$$

En supposant que la concentration d'un élément est égale à son activité, on obtient une teneur critique en chrome inférieure à 1 % massique. Si le taux de chrome sous l'interface oxyde/métal descend en-dessous de 1 % massique, la condition pour la rupture chimique intrinsèque est atteinte.

3.2.2 Rupture chimique mécaniquement induite

La rupture chimique mécaniquement induite est initiée par l'endommagement de la couche protectrice de chromine par écaillage ou fissuration. Cet endommagement permet au gaz oxydant d'accéder à l'acier déchromé dénudé. La progression du front d'oxydation en profondeur dans le substrat est très rapide. Cette pénétration peut être limitée par la formation d'une nouvelle couche de chromine lorsque le front d'oxydation atteint une profondeur où la concentration en chrome est suffisante pour former une couche protectrice. Pour un acier inoxydable Fe-20Cr-25Ni, Evans a évalué cette concentration critique de chrome à 16 % massique entre 750 et 900 °C [Evans 1980].

L'endommagement de la couche d'oxydes est lié à l'établissement de contraintes. Ces contraintes peuvent être estimées qualitativement à l'aide du coefficient de Pilling et Bedworth usuellement noté PBR pour Pilling and Bedworth Ratio [Pilling and Bedworth 1923]. Celui-ci est défini comme le rapport entre le volume molaire équivalent de l'oxyde formé et celui du métal :

$$PBR = \frac{\frac{1}{a} V(M_a O_b)}{V(M)} \quad (I-22)$$

Lorsque PBR est inférieur à 1, l'oxyde n'est pas couvrant et est donc non protecteur. A l'inverse, lorsque PBR est supérieur à 1, l'oxyde est couvrant et les contraintes qui s'établissent dans la couche sont des contraintes de compression. C'est notamment le cas de Cr₂O₃ sur Cr (PBR = 2,07), de FeO sur Fe (PBR=1,68), de Fe₂O₃ sur Fe (PBR = 2,14) et de Fe₃O₄ sur Fe (PBR = 2,10) [Pilling and Bedworth 1923].

Un deuxième phénomène impliqué dans l'établissement de contraintes dans la couche d'oxydes est le mode de croissance de celle-ci. En effet, si la couche d'oxydes se forme à

l'interface oxyde/gaz qui est une surface libre, même si le PBR est élevé, les contraintes de croissance sont partiellement relaxées. A contrario, si l'oxyde se forme à l'interface interne (oxyde/métal), les contraintes peuvent être très élevées même si le PBR est faible.

Les contraintes dans l'oxyde peuvent provenir de plusieurs phénomènes :

- La formation de pores dans l'oxyde ou à l'interface métal/oxyde suite à la diffusion d'interstitiels de métal (croissance externe d'un oxyde de type N). Ceux-ci laissent derrière eux des lacunes, qui coalescent en pores. Ces pores pourront par la suite constituer des zones d'amorce de fissures.
- Le refroidissement, couplé à la différence de coefficient de dilatation thermique entre les métaux et leurs oxydes, génère des contraintes de compression dans l'oxyde. Cet effet est particulièrement marqué sur les pièces soumises à du cyclage thermique. Par exemple, le coefficient de dilatation thermique de FeO est de $12,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, tandis que celui de Fe est de $15,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Pour le système Cr-Cr₂O₃, le coefficient de dilatation thermique de l'oxyde est de $7,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, tandis que celui du métal est de $9,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [Sarrazin 2000].
- Les modifications microstructurales et structurales du substrat peuvent entraîner la génération de contraintes dans l'oxyde. En effet, le grossissement des grains dans l'alliage ou les transformations de phases du substrat métallique peuvent entraîner des variations de volume à l'origine de contraintes dans la couche d'oxydes, comme c'est le cas pour la zircone ZrO₂ [Virkar and FongJue 1988].

Ces contraintes de compression sont relaxées selon plusieurs mécanismes. Le premier est une ondulation de l'interface métal/oxyde par déformation plastique du substrat métallique. Le second est une déformation de la couche d'oxydes. Les deux mécanismes peuvent à terme mener à l'écaillage de la couche d'oxydes. Deux types de ruptures sont alors possibles: une rupture dans l'oxyde ou une rupture à l'interface métal/oxyde. Le type de rupture dépend de la ténacité des interfaces (oxyde/oxyde, métal/oxyde). Evans définit deux modes d'endommagement, illustrés sur la Figure I-11 [Evans 1995].

- Le premier, le *wedging*, est favorisé pour des couches d'oxydes épaisses, avec une forte adhérence sur le métal. Des fissures transverses se forment dans l'oxyde à partir de la croissance de défauts pré-existants, tels que des pores. Ces fissures se propagent ensuite le long de l'interface métal/oxyde, provoquant l'écaillage dans l'oxyde ou à l'interface métal/oxyde.

- Le second mécanisme, le *buckling*, est favorisé pour des couches d'oxydes plus fines, dont l'adhérence sur le métal est faible. Une cloque d'oxyde se forme suite à la décohésion avec le métal et peut se propager latéralement ou non, selon l'adhérence de l'oxyde avec le métal. Au sommet de la cloque, l'oxyde se retrouve en tension et peut être amené à fissurer, entraînant l'écaillage.

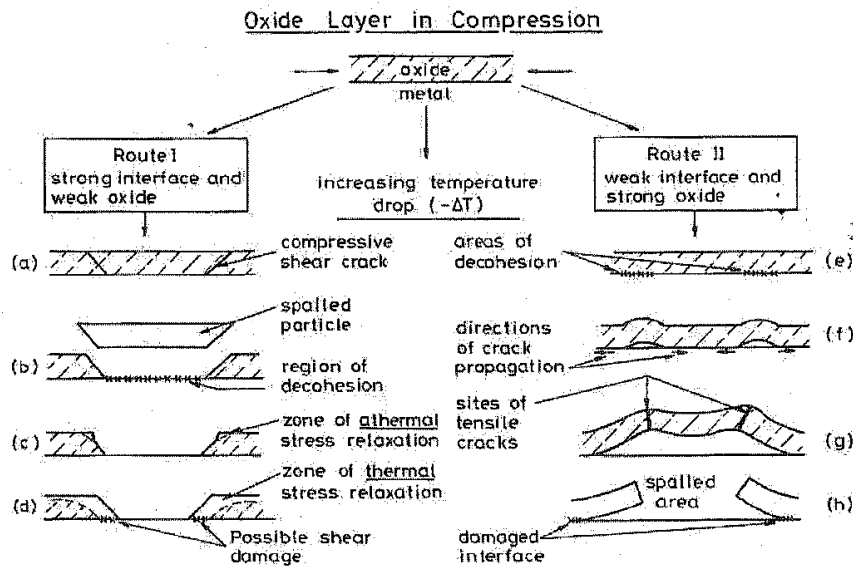
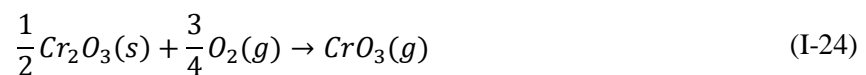


Figure I-11 : Représentation schématique des modes d'endommagement par wedging et buckling d'après [Evans 1995].

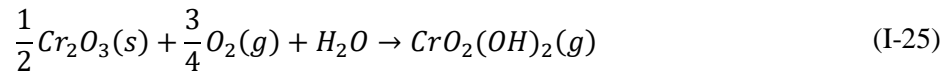
3.2.3 Rupture chimique induite par sublimation de l'oxyde

Sous une atmosphère d'oxygène sec, la réaction de la sublimation de Cr_2O_3 s'écrit de la façon suivante :



La sublimation de Cr_2O_3 entraîne une consommation accrue de chrome. Ce mécanisme ne sera pas envisagé dans nos conditions expérimentales, car en l'absence de vapeur d'eau, il n'est pas significatif en-dessous 1 000 °C [Croll and Wallwork 1972]. De plus, la formation de chromite de manganèse $MnCr_2O_4$ par diffusion de manganèse au travers de la couche de Cr_2O_3 limiterait la volatilisation de la chromine [Cheng 2016].

Sous atmosphère humide, la réaction de sublimation de Cr_2O_3 devient :



Dans ces conditions, l'oxydation catastrophique peut intervenir pour des températures ou durées bien inférieures à celles observées pour une atmosphère d'oxygène sec, par exemple dès 600 °C [Halvarsson 2006].

3.3 Conséquences de l'oxydation catastrophique

3.3.1 Conséquences sur la cinétique d'oxydation

Le suivi cinétique de l'oxydation permet de repérer le début de l'oxydation catastrophique, qui se caractérise par une accélération brutale de la prise de masse. La durée d'exposition à haute température de l'acier avant cette accélération peut être assimilée à un temps d'incubation. Après cette accélération soudaine, deux évolutions peuvent se produire :

- la cinétique devient linéaire. Ce phénomène est caractéristique d'une progression de l'oxydation limitée par une réaction à l'interface.
- une décélération de la cinétique d'oxydation. Un mécanisme de re-passivation se met en place et protège momentanément l'acier sous-jacent [Evans 1980].

3.3.2 Croissance nodulaire d'oxydes riches en fer

Dans un acier inoxydable, l'oxydation catastrophique se traduit par la formation de nodules d'oxyde de fer. Sur la surface d'un échantillon, ces nodules peuvent se manifester comme autant de surépaisseurs, comme observé sur la Figure I-12.

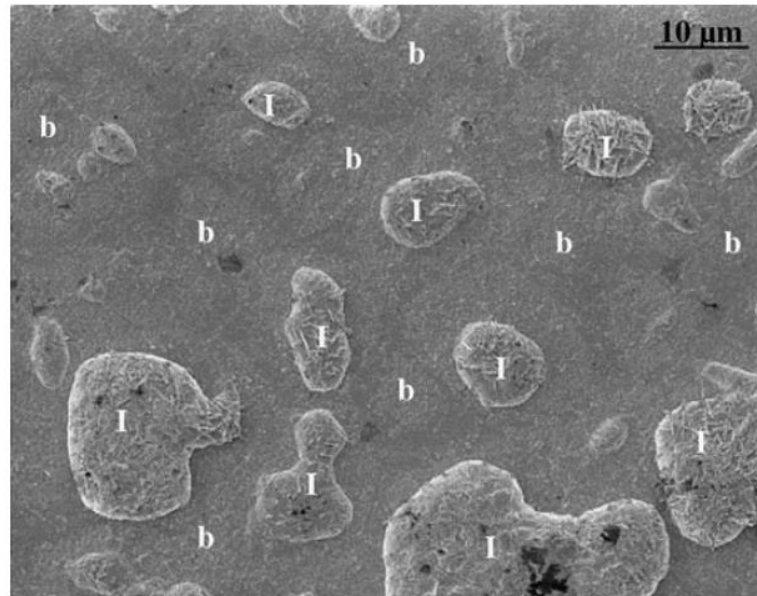


Figure I-12: Image MEB de surface de nodules d'oxydation catastrophique (marqués par les "I") formés après oxydation d'un acier inoxydable austénitique 304L à 600°C pendant 168 h en atmosphère O₂-40%H₂O [Halvarsson 2006].

A un stade avancé de leur évolution, les nodules coalescent, formant une couche épaisse d'oxydes de fer. La croissance de ces oxydes est rapide car les concentrations et les vitesses de diffusion des défauts ponctuels sont élevées. Cette croissance rapide est ce qui entraîne l'accélération de la cinétique d'oxydation.

Les nodules d'oxyde de fer peuvent être rencontrés dans des conditions expérimentales variées : pour des températures très élevées [Karimi 2008], des atmosphères plus agressives (avec du dioxyde ou monoxyde de carbone, de la vapeur d'eau) [Goutier 2010, Hansson 2010, Gheno 2012] ou des dépôts de sels fondus [Jonsson 2016]. Ils ont généralement une structure en deux parties, cette microstructure est visible sur la Figure I-13. Leur moitié externe est composée d'oxydes riches en fer, généralement Fe₂O₃, tandis que leur moitié interne, plus petite, est composée d'oxydes riches en chrome [Evans 1980, Essuman 2007, Goutier 2010, Gheno 2012, Kim 2013]. La moitié interne peut comporter une microstructure complexe associée à la formation de spinelles. Certaines études [Halvarsson 2006] font état de l'observation de restes de la couche d'oxydes initiale au milieu des nodules, mettant en évidence un mécanisme de croissance de la moitié externe par diffusion externe du fer, et de la moitié interne par diffusion interne de l'oxygène.

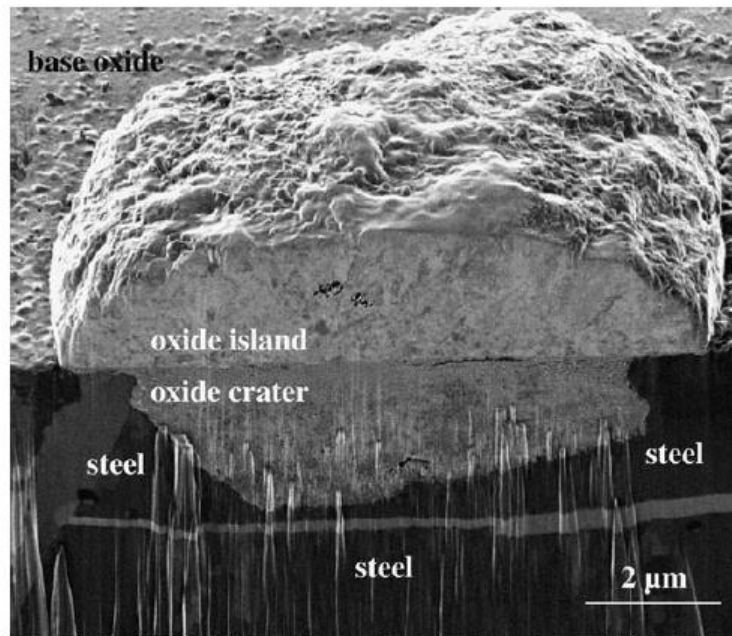


Figure I-13 : image FIB-MEB en coupe d'un nodule d'oxydation catastrophique formé après oxydation d'un acier inoxydable austénitique 304L à 600°C pendant 168 h en atmosphère O_2 -40 % H_2O [Halvarsson 2006].

Evans *et al.* ont proposé un mécanisme de formation des nodules lors de l'oxydation catastrophique d'un acier inoxydable à 14 %m de chrome en atmosphère carburante pour des températures comprises entre 750 et 900 °C [Evans 1980]. Ce mécanisme repose sur une rupture mécanique par « buckling » de la couche protectrice. A partir du moment où celle-ci a commencé à se décoller par endroits, l'alliage sous-jacent appauvri en chrome est exposé à l'atmosphère oxydante. En conséquence, l'oxydation catastrophique se produit et résulte en une couche d'oxydes composée d'une partie externe d'oxydes riches en fer et d'une partie interne composée d'oxydes mixtes chrome-fer-nickel et d'oxydes de chrome. La progression du nodule se produit vers l'intérieur du métal, jusqu'à une passivation par formation d'oxydes riches en chrome à leur base [Evans 1980]. Ce mécanisme est résumé par la Figure I-14.

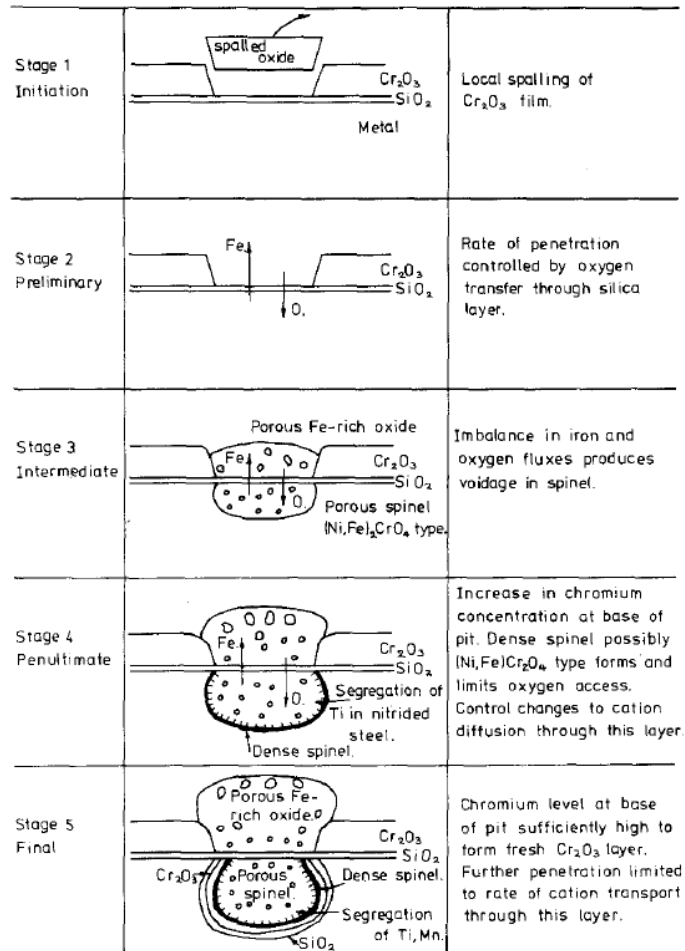


Figure I-14 : Schéma de formation et croissance de nodules lors de l'oxydation catastrophique à partir d'une perte d'adhérence locale de l'oxyde d'un acier Fe-20Cr-25Ni en atmosphère carburante entre 750 et 900 °C d'après [Evans 1980].

Halvarsson *et al.* ont proposé un autre mécanisme de croissance des nodules basé sur une rupture chimique, sur l'acier inoxydable 304L sous atmosphère humide à 600 °C [Halvarsson 2006]. L'approvisionnement en chrome provient surtout des joints de grains pour un acier austénitique. Ainsi, l'oxyde formé au plus près des joints de grains sera plus riche en chrome que l'oxyde formé loin des joints de grains. En conséquence, l'oxyde au centre des grains, plus riche en Fe, perd ses propriétés protectrices bien avant les zones à proximité des joints de grains. Les nodules se forment, comportant une moitié externe composée d'oxydes de fer et une moitié interne composée d'oxydes riches en chrome. On notera que dans ce cas le nickel ne s'oxyde pas. A la jonction de ces deux moitiés de nodules, les restes de la couche d'oxydes initiale ont été identifiés et un gradient latéral de leur taux de chrome a été mis en évidence. Ceci est le signe d'un mécanisme de croissance radiale du nodule depuis le centre du grain du substrat. Ce mécanisme a également été observé par Gheno *et al.* sous atmosphère carburante à 650 °C, sur des aciers

ferritiques et austénitiques contenant entre 20 et 25 % massique de Cr. Ce mécanisme est résumé par la Figure I-15.

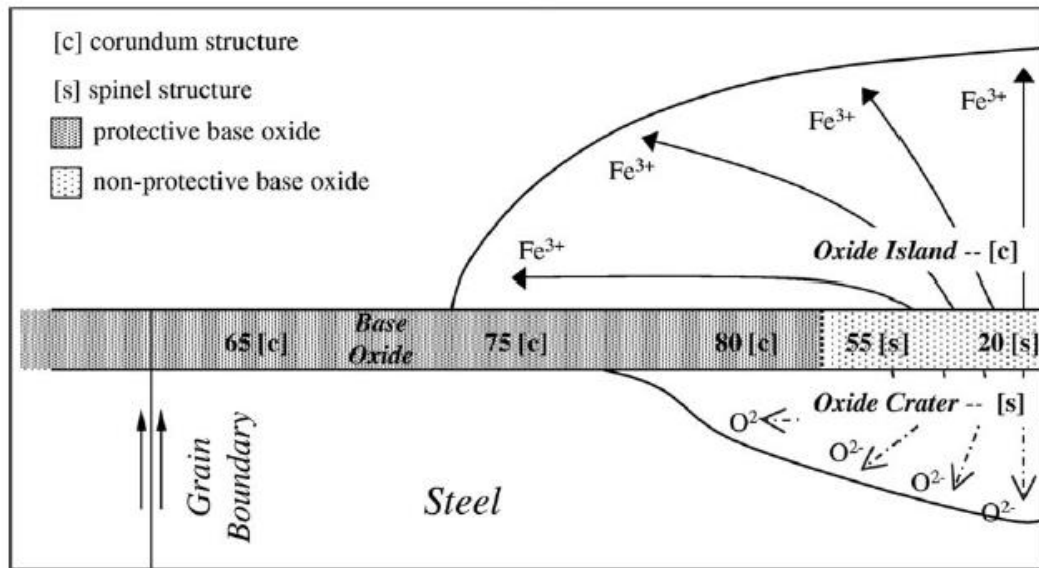


Figure I-15 : Schéma de formation et croissance de nodules à partir de la perte locale du caractère protecteur de l'oxyde initial d'un acier 304 en atmosphère humide à 600 °C [Halvarsson 2006].

Certaines études font état d'une zone d'oxydation interne étendue dans le substrat métallique en-dessous des nodules [Goutier 2010, Jonsson 2016]. Ces zones, illustrées par la Figure I-16, comportent au moins deux phases et sont composées d'oxydes spinelles mêlés à une phase métallique, enrichie en nickel dans le cas des aciers austénitiques.

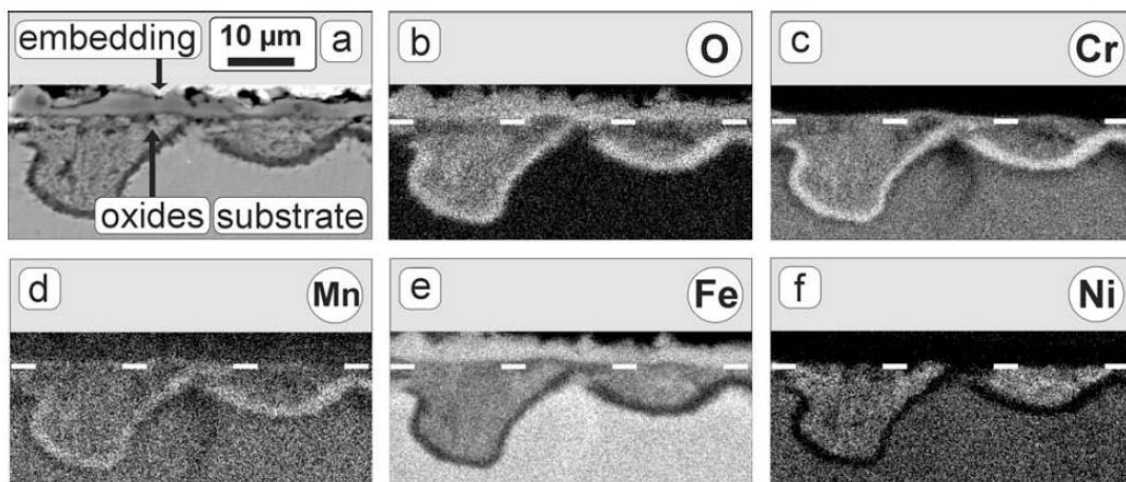


Figure I-16 : Observations en coupe au MEB et cartographies EDX de O, Cr, Mn, Ni et Fe de la zone d'oxydation interne d'un acier 304L oxydé à 1000 °C sous CO₂, (prise de masse de 0,18 mg/cm²) d'après Goutier et al. [Goutier 2010].

Jonsson *et al.* expliquent la formation de cette zone d'oxydation interne par une vitesse de diffusion différente de Cr^{3+} et Fe^{2+} dans l'oxyde spinelle, en combinaison avec une lacune de miscibilité entre les oxydes spinelles FeCr et FeCrNi [Jonsson 2016]. Enfin, pour des pressions d'oxygène faibles, le nickel n'est thermodynamiquement pas présent dans les oxydes de type spinelle. Ces zones sont souvent très profondes dans le substrat métallique, pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres de profondeur. L'explication avancée pour cette profondeur est que ces zones d'oxydation interne sont composées de grains très fins d'oxyde [Hansson 2010], produisant un réseau très dense d'interfaces oxyde/métal ou oxyde/oxyde, qui constituent des chemins de diffusion rapide pour les ions oxygène. De plus les zones métalliques, riches en fer et nickel, peuvent être converties en pores lorsqu'elles servent de réservoir de fer notamment pour l'oxydation externe.

La croissance des nodules ou des zones d'oxydation interne se poursuit vers l'intérieur du substrat jusqu'à ce que les conditions soient réunies pour former une nouvelle couche d'oxydes protectrice riche en chrome. Ces couches d'oxydes riches en Cr ont pu être rencontrées aussi bien à la base de nodules [Evans 1980], qu'à la base de zones d'oxydation interne [Karimi 2008], et constituent alors l'interface oxyde/métal. La concentration en chrome nécessaire pour obtenir cet arrêt de la progression interne du nodule a été évaluée à 16 % massique [Evans 1980].

4. Objectifs de l'étude

Les aciers inoxydables austénitiques possèdent des propriétés de résistance à l'oxydation qui peuvent être mises à mal en raison d'une faible diffusion du chrome dans leur matrice de structure cubique faces centrées. Plusieurs mécanismes de perte du caractère protecteur de la couche d'oxydes ont été proposés dans la littérature. Si certaines études ont mis évidence la formation de zones d'oxydation interne, le mécanisme de leur progression dans le métal est peu décrit. Cette thèse a pour objectif de compléter le mécanisme de développement de ces zones d'oxydation interne. Elle s'appuiera sur l'étude de l'évolution de la morphologie et de la composition des couches d'oxydes formées en surface d'un acier inoxydable austénitique lors de son oxydation à 850 °C sous un flux de dioxygène. Les résultats de plusieurs techniques de caractérisation seront comparés pour aboutir à une description détaillée des morphologies d'oxydes observées.

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Chapitre II : Techniques expérimentales

1. L'acier inoxydable austénitique AISI 304L (Fe-18Cr-8Ni)

La nuance d'acier étudiée est l'acier austénitique AISI 304L. Cette nuance industrielle est couramment utilisée dans des applications à haute température, par exemple dans les industries alimentaire, pétrolière ou chimique. Les températures maximales recommandées par les fabricants sont d'environ 900 °C en conditions isothermes et 800 °C en conditions cycliques.

L'acier AISI 304L est une variante à faible taux de carbone de l'acier courant AISI 304. Son taux de carbone plus faible évite la formation de carbures de chrome qui rendent l'acier plus vulnérable à la corrosion intergranulaire.

1.1 Composition chimique de l'acier 304L

L'acier AISI 304L est fourni par Goodfellow à l'état recuit sous forme de plaques de 1 mm d'épaisseur. Sa composition, déterminée par spectroscopie de fluorescence et spectroscopie d'émission optique couplée avec un analyseur de gaz, est présentée dans le Tableau II-1.

% mass	Fe	Ni	Cr	Mn	Si	Co	Cu	Mo	C	S
AISI 304L	Bal.	8,143	17,462	1,724	0,319	0,203	0,355	0,262	0,021	0,002
% mass	Al	Ca	P	Pb	V	Ti	Ce	Ta	Sn	W
	0,0468	0,0112	0,0498	0,002	0,089	0,004	0,06	0,004	0,011	0,011

Tableau II-1 : Composition de l'acier inoxydable austénitique 304L (% massique).

1.2 Préparation des substrats métalliques

La plaque d'acier de 1 mm d'épaisseur est découpée sous forme de plaquettes de dimensions 20×10 mm². Les plaquettes destinées à un essai d'oxydation avec suivi cinétique sont percées à une extrémité par un trou de diamètre 3 mm, pour permettre leur suspension dans la thermobalance. La Figure II-1 présente les caractéristiques géométriques des échantillons étudiés. Après découpe et ébavurage des bords, les échantillons sont polis avec des papiers abrasifs SiC jusqu'au grade 1200. Les échantillons sont ensuite stockés à l'air libre au moins 24 h afin de permettre la reformation d'une couche d'oxyde native à leur surface. Cette préparation a pour objectif de standardiser leur état de surface initial.

Les échantillons sont ensuite mesurés, nettoyés dans de l'acétone puis de l'éthanol dans un bain à ultrasons et enfin pesés avec une balance de précision de l'ordre de 10 µg.

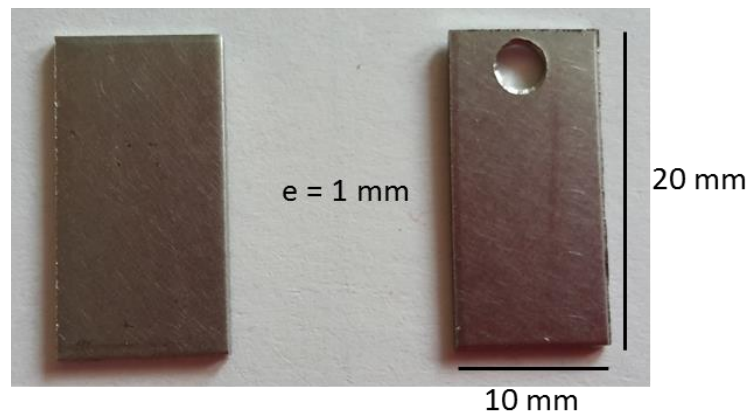


Figure II-1 : Photographie de deux échantillons de 304L non polis destinés à un essai d'oxydation sans suivi cinétique (à gauche) et avec suivi cinétique (à droite).

1.3 Pré déformation des substrats métalliques

Un des objectifs de ce travail de thèse est d'étudier l'effet d'une pré-déformation sur la cinétique d'oxydation de l'acier AISI 304L. Ainsi, des échantillons ont été déformés avant oxydation par traction uniaxiale à température ambiante. Les dimensions des éprouvettes de traction sont présentées sur la Figure II-2. La déformation a été réalisée à l'aide d'une machine de traction Zwick avec une vitesse de 1 mm/min. L'essai de traction est interrompu pour des taux d'allongement relatif $\Delta L/L_0$ de 25 et 40 %. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs d'allongement relatif à rupture de l'acier AISI 304L, situées entre 45 et 60 % selon les fabricants. Après déformation, deux plaquettes de 20 mm de long sont prélevées au centre de la zone utile de l'éprouvette selon le schéma présenté sur la Figure II-2.

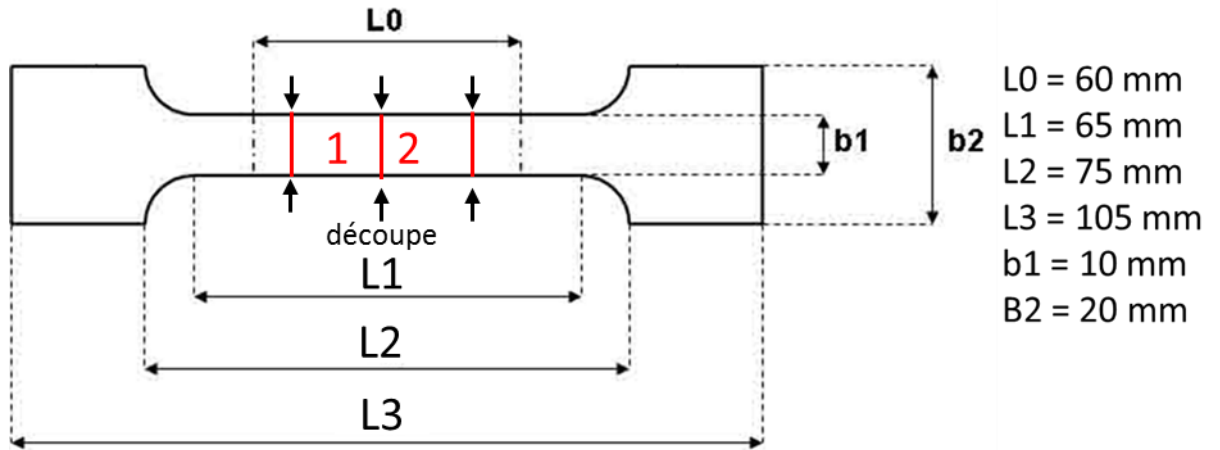


Figure II-2 : Schéma des éprouvettes de traction utilisées et prélèvement de deux plaquettes de 20 mm de long.

Les courbes de traction sont présentées sur la Figure II-3. Le domaine élastique (réversible) s'étend jusqu'à une limite élastique d'environ 300 MPa (point A) puis le matériau est déformé plastiquement, c'est-à-dire de façon irréversible, jusqu'à une déformation de 25 ou 40 % (points B et C respectivement). Après suppression de la contrainte de traction, la déformation résiduelle des échantillons étirés à 25 et 40 % d'allongement relatif est de 23 et 38 % respectivement.

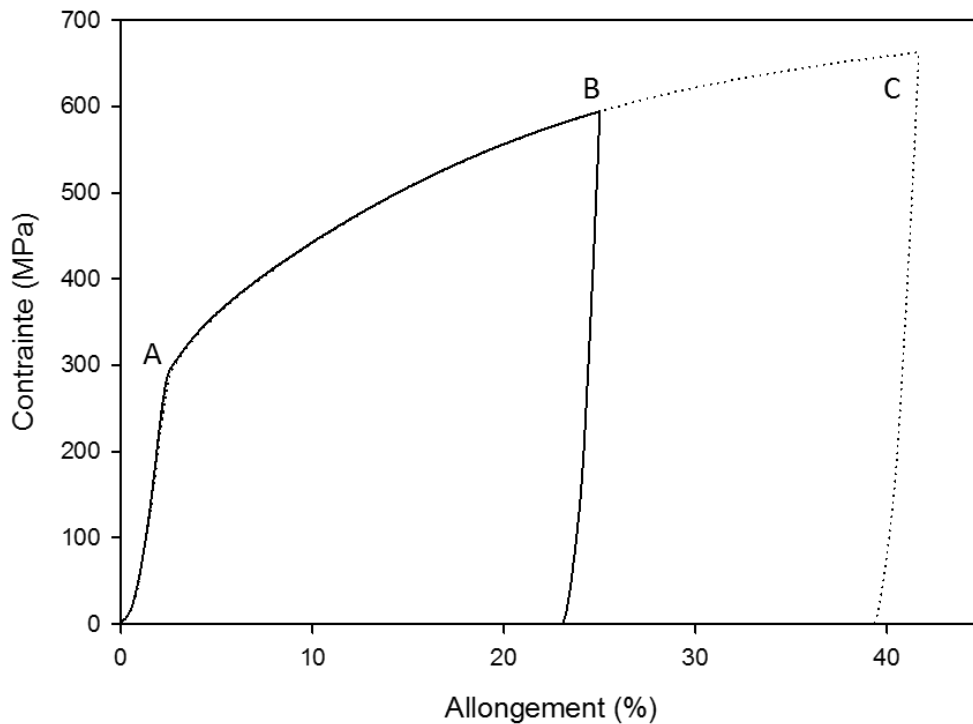


Figure II-3 : Courbes de traction de l'acier 304L interrompues pour des déformations de 23 et 38 %.

1.4 Microstructure et état de surface des substrats métalliques

1.4.1 Préparation des micrographies optiques

La taille et la forme des grains du substrat ont été étudiées par microscopie optique. La surface de la plaquette a tout d'abord été polie avec des papiers abrasifs SiC jusqu'au grade 1200, puis avec de la pâte diamantée jusqu'à une taille de particules de 1 μm . Une attaque électrochimique est ensuite réalisée dans un mélange d'eau et d'acide nitrique HNO_3 de ratio 25/75, avec une tension d'environ 1 V, une intensité d'environ 100 mA, pendant une durée de 15 à 20 s. Cette procédure, dont le schéma de montage est présenté sur la Figure II-4 permet de révéler les joints de grains de l'acier.

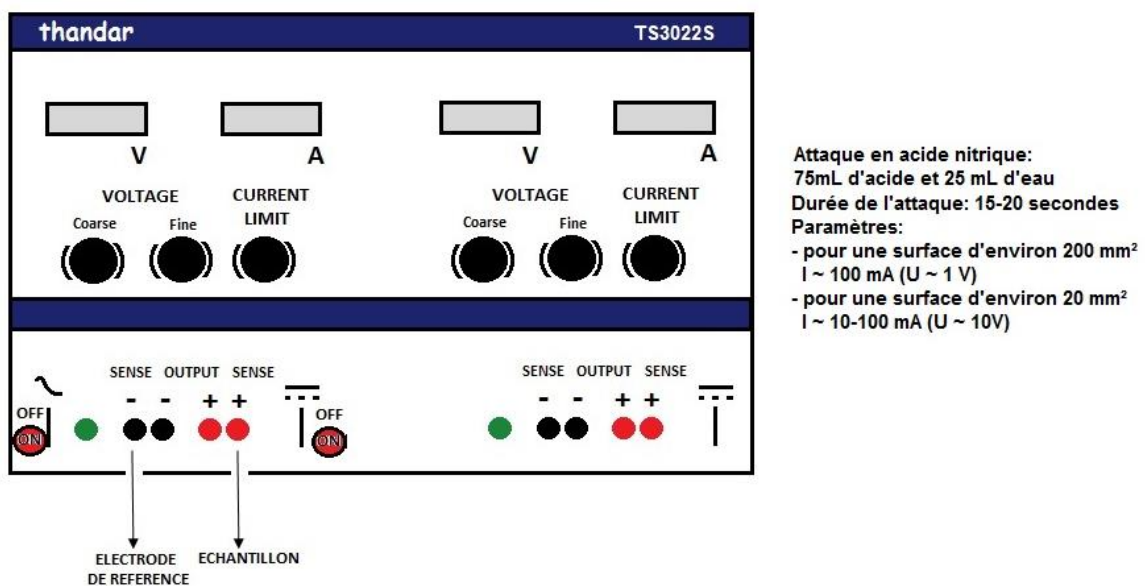


Figure II-4 : Schéma du potentiostat et conditions d'attaque électrochimique de la surface des échantillons.

Les surfaces des échantillons sont ensuite observées au microscope optique. Les images sont traitées et analysées à l'aide du logiciel ImageJ pour en extraire des valeurs de taille de grains et réaliser des calculs statistiques. Au cours de cette étude, la détermination de la taille des grains a été réalisée à l'aide d'un calcul sur la base de formes elliptiques.

1.4.2 Analyse de la taille des grains

Les Figures II-5-a et II-5-b présentent les micrographies optiques de surface des échantillons non déformé et pré déformé à 38 % après attaque électrochimique. L'allongement des grains dans la direction de traction est visible sur la Figure II-5-b, dans le sens de la flèche. Les Figures II-5-c et II-5-d présentent l'histogramme de la taille des grains, ainsi que la courbe d'effectif cumulé de la taille des grains. Les grains sont assimilés à des ellipses pour le calcul de leur taille et la dimension représentée est le grand axe de l'ellipse. L'allongement des grains dans la direction de traction est ainsi mis en évidence par un décalage de l'histogramme vers les tailles de grains plus élevées.

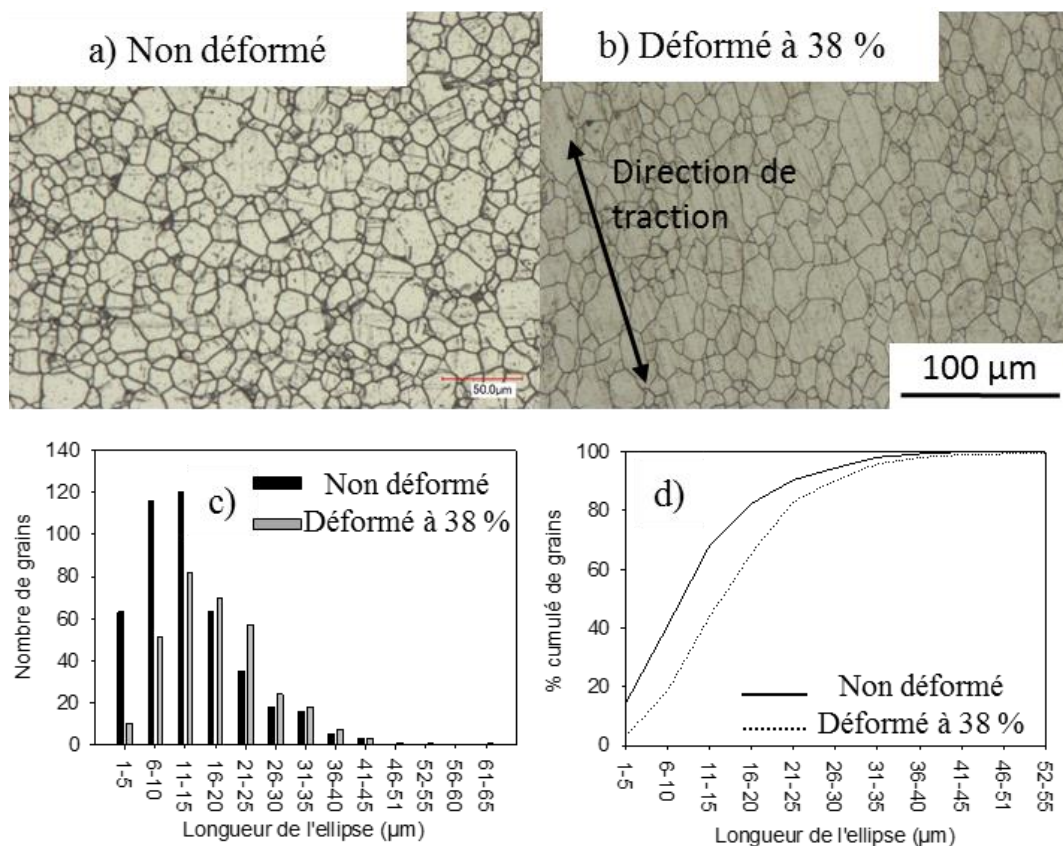


Figure II-5 : Micrographies optiques de la surface des échantillons non déformé (a) et pré déformé (b), histogramme de la répartition des tailles de grains (c) ainsi que courbes cumulatives des tailles de grains (d).

La déformation de l'acier inoxydable 304L entraîne la génération de martensite mécaniquement induite [Shirdel 2015]. Celle-ci n'est pas discernable sur les micrographies de surface sans attaque chimique spécifique et sera mise en évidence à l'aide de la diffraction des rayons X et de la diffraction d'électrons retrodiffusés (EBSD, Electron Back Scattered Diffraction).

2. Techniques d'oxydation

2.1 Oxydation en four horizontal

La chambre réactionnelle est constituée d'un tube de silice placée dans un four horizontal Nabertherm P330. Ce dispositif permet d'oxyder jusqu'à 4 échantillons simultanément. Les plaquettes sont mises en place à température ambiante. Elles sont disposées dans une nacelle en alumine située dans la zone isotherme du four selon la disposition de la Figure II-6.

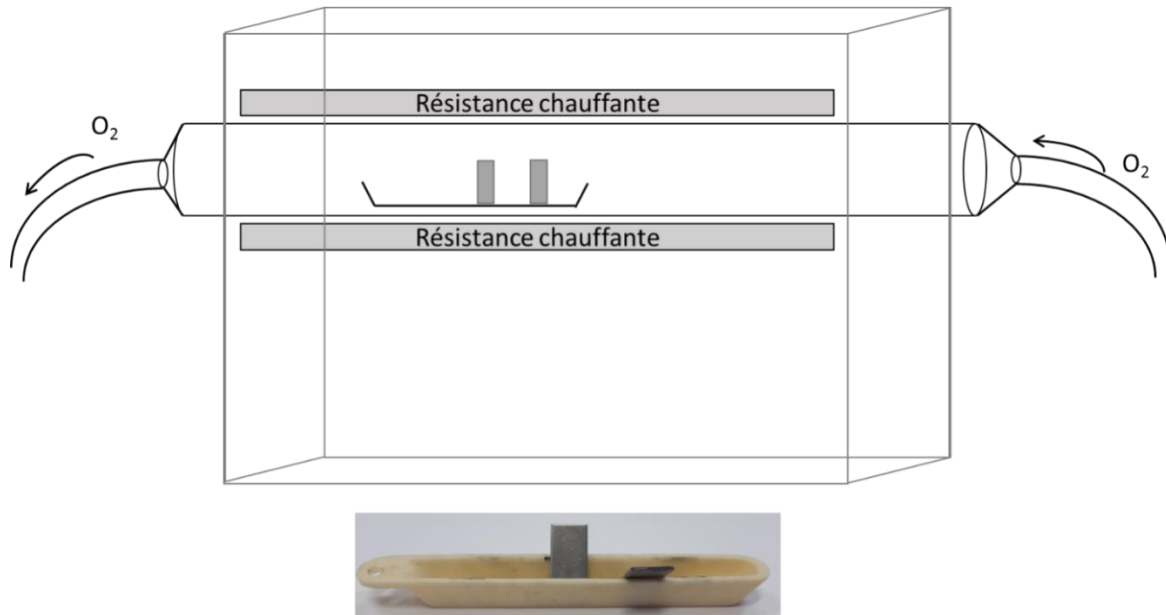


Figure II-6 : Schéma du montage expérimental d'oxydation en four tubulaire horizontal et photographie de deux échantillons installés dans une nacelle.

La zone isotherme du four a été préalablement caractérisée à l'aide d'un thermocouple de type K. La longueur de la zone chaude est ainsi de 10 cm à 800 et 900 °C et elle est centrée autour d'une distance de 52 cm à partir de la sortie du four (Figure II-7).

Le gaz oxydant est de l'oxygène Alphagaz™ 1, contenant moins de 3 ppm d'eau et 500 ppb d'hydrocarbures C_nH_m d'après le fournisseur. Le débit est fixé à 10 L/h, ce qui correspond à une vitesse de gaz au niveau de l'échantillon de 21 cm/min à température ambiante. La température de traitement est fixée à 850 °C.

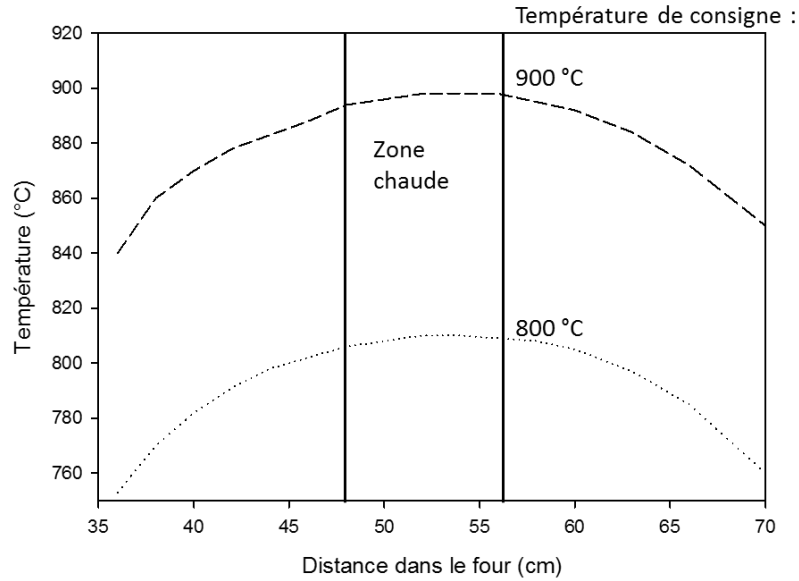


Figure II-7 : Courbes de température dans le four à 800 et 900 °C pour en déterminer la zone chaude.

La montée en température, représentée sur la Figure II-8-a, s'effectue à une vitesse de 13 °C/min. Les durées d'oxydations isothermes varient entre 48 et 312 h. Pour les plus courtes durées (inférieures à 96 h), les échantillons sont trempés à l'air. Pour les durées les plus longues, le refroidissement s'effectue dans le four pour minimiser les chocs thermiques et limiter l'écaillage de la couche d'oxyde. L'évolution de la température en fonction du temps pendant la phase de refroidissement naturel est présentée sur la Figure II-8-b. La diminution de la température entre 850 et 600 °C se fait au rythme de 3 °C/min, tandis qu'elle se poursuit à la vitesse de 1,3 °C/min entre 600 et 300 °C.

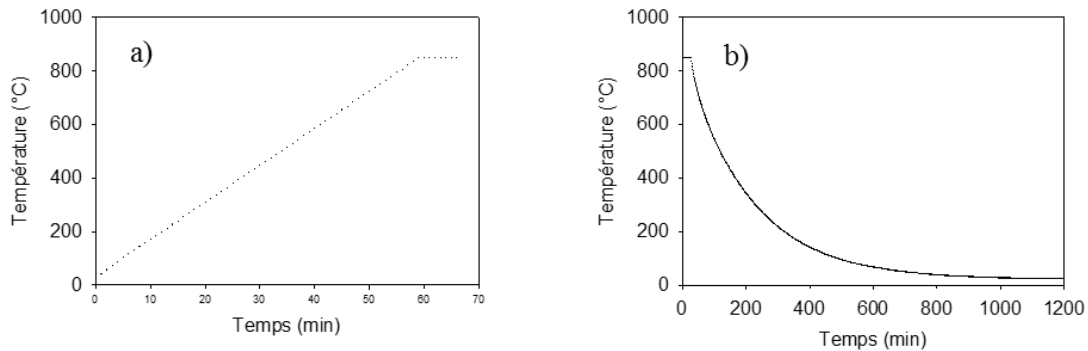


Figure II-8-a : Courbes de montée en température (a) et de refroidissement naturel du four horizontal (b).

2.2 Oxydation avec suivi cinétique continu

Les oxydations en thermobalance ont été réalisées à 830 °C pendant 312 h. Le gaz choisi était de l'oxygène (Alphagaz™ 1, moins de 3 ppm d'eau et 500 ppb d'hydrocarbures C_nH_m), avec un débit de 25 L/h. Ce débit permet d'obtenir la même vitesse de gaz de 21 cm/min à température ambiante au niveau de l'échantillon qu'au cours des essais d'oxydation en four horizontal.

La cinétique d'oxydation a été étudiée à l'aide d'une thermobalance SETARAM B24 équipée d'un contrôleur CSEvolution. Le schéma du montage expérimental est présenté Figure II-9. L'échantillon est mis en place à température ambiante. Il est suspendu à la thermobalance à l'aide de tiges de silice de façon à ce qu'il soit situé au centre de la zone chaude du four, qui mesure environ 8 cm. Après une phase de stabilisation, le gaz oxydant est introduit dans l'enceinte à mi-hauteur de la thermobalance. Le gaz oxydant est susceptible de remplir la tête de la thermobalance, mais la température y est stable à l'ambiante, un endommagement de l'électronique est donc peu probable. Une nouvelle phase de stabilisation a lieu. La montée en température s'effectue à 20 °C/min. La phase de refroidissement a lieu dans le four en présence du gaz oxydant. Pendant chaque phase (stabilisation, montée en température, palier isotherme, refroidissement), la variation de masse de l'échantillon est relevée toutes les 2 minutes.

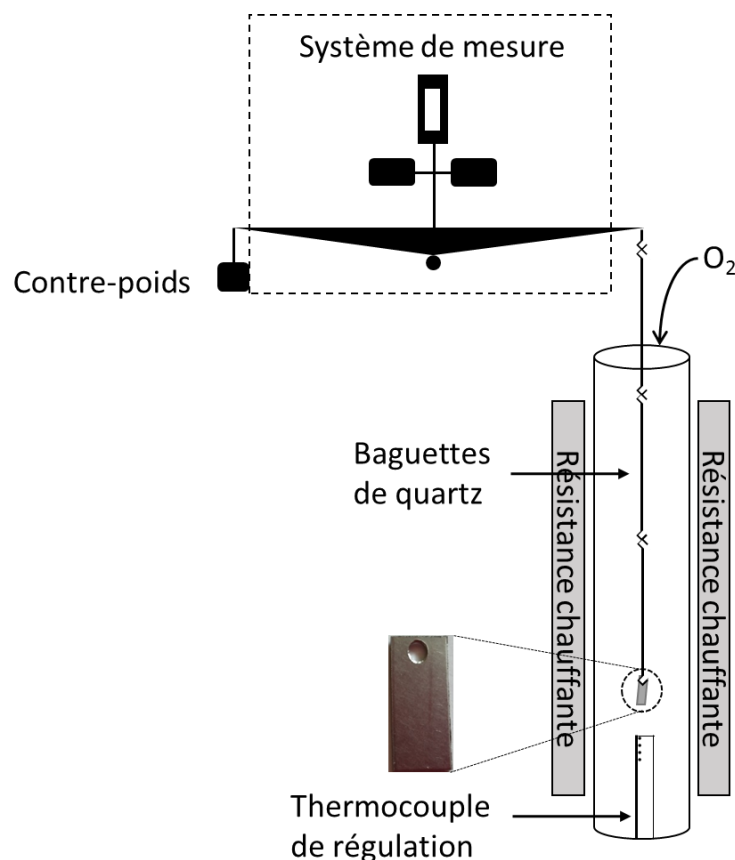


Figure II-9 : Schéma de la thermobalance utilisée pour les essais d'oxydation avec suivi cinétique.

Un exemple de courbe de suivi thermogravimétrique après acquisition et avant traitement est présenté sur la Figure II-10. Lors de l'essai d'oxydation, une prise de masse pourra être liée à la formation d'une couche d'oxyde (gain d'oxygène); une perte de masse à de l'écaillage de la couche d'oxyde (perte d'oxyde). Au cours des phases de montée ou descente en températures, d'autres phénomènes tels que la variation de densité des gaz porteurs peuvent induire une variation apparente de masse.

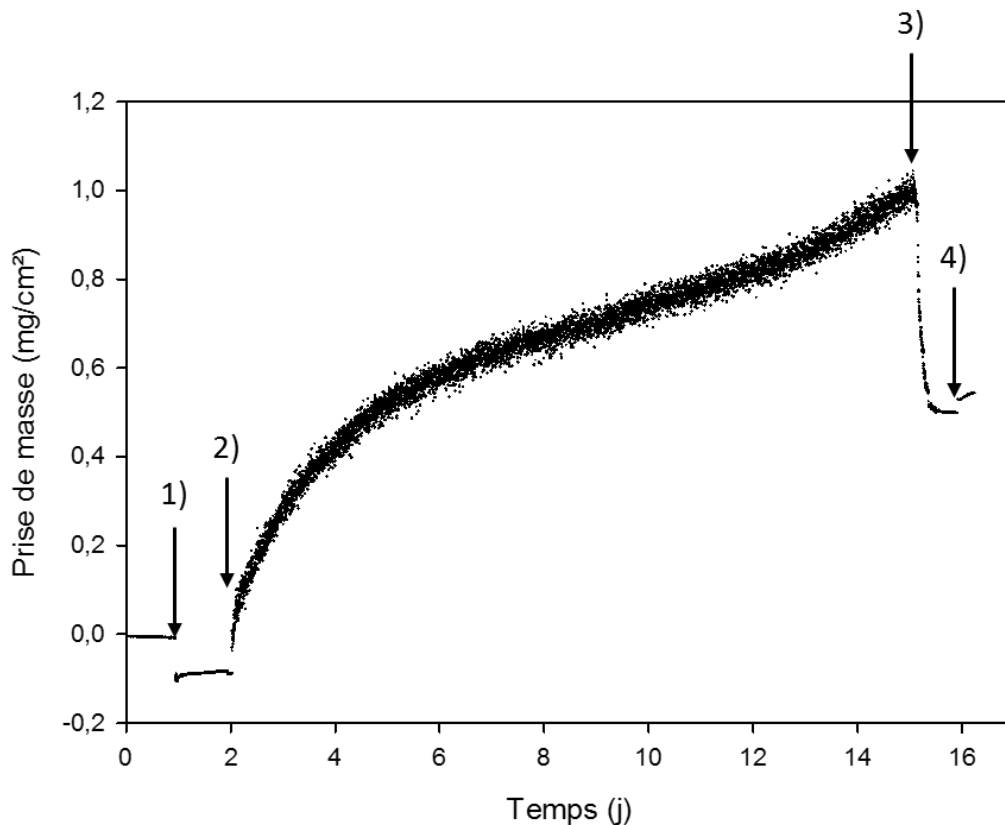


Figure II-10 : Courbe cinétique avant traitement. Les différentes étapes sont : 1) Introduction du gaz à froid, 2) Début du chauffage, 3) Arrêt du chauffage et 4) Arrêt du flux de gaz.

Pour déterminer l'ordre d'une réaction et ainsi déterminer la loi cinétique qui décrit la courbe de prise de masse en fonction du temps, le logarithme de la prise de masse est tracé en fonction du logarithme du temps. Dans ces coordonnées, la prise de masse en fonction du temps devient une droite, dont la pente est l'inverse de l'ordre de la réaction, n , selon les relations suivantes :

$$(\Delta m/A)^n = k_p t. \tag{II-1}$$

$$\text{Log} (\Delta m/A) = (1/n) \text{Log} (k_p t) = (1/n) \text{Log} k_p + (1/n) \log t \tag{II-2}$$

Afin de pouvoir comparer les différents traitements, la notion d'avancement est utilisée. L'avancement α correspond au rapport entre masse d'oxyde formée à l'instant t et masse d'oxyde formée pour un temps infini (t_{∞}) (échantillon intégralement oxydé). Ce calcul est réalisé en supposant que tous les constituants de l'alliage sont oxydés à leur degré d'oxydation maximal.

Par exemple, dans le cas d'un alliage ternaire Fe-Cr-Ni contenant m_M grammes de M avec ($M = \text{Fe, Cr, Ni}$), les trois réactions d'oxydation ainsi que l'expression de la masse d'oxygène correspondante sont écrites ci-dessous.



$$\frac{2}{3}n_{O_2} = \frac{1}{2}n_{Fe} \quad (\text{II-4})$$

$$n_{O_2} = \frac{3}{4}n_{Fe} \quad (\text{II-5})$$

$$n_O = \frac{3}{2} \times n_{Fe} \text{ d'où } m_O = \frac{3 m_{Fe}}{2 M_{Fe}} M_0 \quad (\text{II-6})$$



$$\frac{n_{Cr}}{2} = \frac{2}{3}n_{O_2} \quad (\text{II-8})$$

$$n_{O_2} = \frac{3}{4}n_{Cr} \quad (\text{II-9})$$

$$n_O = \frac{3}{2} \times n_{Cr} \text{ d'où } m_O = \frac{3 m_{Cr}}{2 M_{Cr}} M_0 \quad (\text{II-10})$$



$$n_{Ni} = 2n_{O_2} = n_O \quad (\text{II-12})$$

$$m_O = \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} M_0 \quad (\text{II-13})$$

A partir de ces équations, la prise de masse à t_{∞} correspond à :

$$m_0 = \frac{3 m_{Fe} \times M_O}{2 M_{Fe}} + \frac{3 m_{Cr} \times M_O}{2 M_{Cr}} + \frac{m_{Ni} \times M_O}{M_{Ni}} \quad (\text{II-14})$$

L'évolution de l'avancement en fonction du temps s'écrit :

$$\alpha(t) = \frac{\Delta m(t)}{m_{O_2}} \quad (\text{II-15})$$

Le calcul de la dérivée de l'avancement en fonction de l'avancement est également réalisé. Ce type de graphe permet de s'affranchir partiellement d'une dépendance de la géométrie de l'échantillon et d'extraire des informations cinétiques. Par exemple, on s'intéressera à vérifier si l'accélération de la cinétique se produit pour une valeur d'avancement donnée ou pas. Une fois le calcul de l'avancement réalisé, d'autres traitements sont nécessaires pour analyser les courbes cinétiques. La première opération consiste à placer l'origine. L'origine en temps correspond à l'instant où la température dans l'enceinte atteint la température de 830 °C. La prise de masse affichée à cet instant, servira d'origine à l'axe des masses. Ensuite, un lissage de la courbe est effectué pour éliminer le bruit dû aux turbulences du gaz oxydant à haute température. Ce lissage est réalisé par le moyen d'une moyenne glissante sur 55 points, ce qui correspond à une moyenne sur 155 minutes d'enregistrement. Après ce lissage, le calcul de la dérivée permet d'aboutir à la dernière courbe sur laquelle le travail d'analyse sera entrepris. Cette dérivée est à nouveau lissée par le calcul d'une moyenne glissante, cette fois-ci sur 800 points, donc 1,6 j d'analyse. Ces lissages par moyennes glissantes permettent d'optimiser le rapport signal sur bruit des différentes courbes.

2.3 Différences entre les deux enceintes réactionnelles

La température exacte au niveau de l'échantillon dans la thermobalance est de 830 °C, contre 850 °C dans le four horizontal, avec la température de consigne de 850 °C dans les deux cas. Les mesures de température s'effectuant par l'intermédiaire d'un thermocouple placé dans le tube du four qui est alors ouvert, un échange gazeux avec l'extérieur est possible, qui peut légèrement décaler la zone chaude par rapport à lors d'une expérimentation, quand le tube est fermé. Ainsi, cet écart de température peut se mettre en place suite à un décalage de la zone chaude.

Les installations des deux fours d'oxydation sont différentes. Dans chaque enceinte réactionnelle, les flux de gaz, bien qu'étalonnés à la même vitesse linéique, ne rencontrent pas les mêmes obstacles. En particulier, les nacelles utilisées dans le four horizontal constituent un obstacle à la progression du gaz et génèrent ainsi des turbulences. Le système de baguettes de quartz dans la thermobalance n'a pas cette influence, cependant la tête de la thermobalance peut constituer un réservoir d'air par exemple, qui peut perturber le mécanisme d'oxydation. Enfin, le four horizontal possède un tube en quartz, tandis que le four de la thermobalance possède un tube en alumine.

3. Techniques de caractérisation

Dans cette partie, les différentes techniques de caractérisation seront présentées. Seules les moins couramment employées seront détaillées. Ainsi, la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et la Microscopie Électronique en Transmission (MET) bien qu'utilisées dans cette étude ne seront pas détaillées.

3.1 Préparation métallographique

3.1.1 Préparation des coupes polies

La couche d'oxyde étant fragile, la préparation de coupes transverses polies requiert une préparation particulière. Avant sciage puis enrobage de l'échantillon, la couche d'oxyde est protégée par un revêtement composé de résine de type epoxy Gatan G2 additionnée de poudre de graphite afin de rendre la résine conductrice. La prise de la résine s'effectue en étuve à 50 °C pendant 24 h. L'échantillon est ensuite tronçonné en son milieu de façon à éliminer les zones situées au bord de l'échantillon puis préparé selon les techniques standard de préparation métallographique : enrobage avec une résine conductrice, pré polissage avec des papiers SiC abrasifs puis polissage avec des suspensions diamantées de taille de particules jusqu'à 1 µm.

Les analyses EBSD ont nécessité deux étapes de polissage de finition supplémentaires afin d'obtenir des clichés de diffraction de bonne qualité : 10 min de polissage avec une suspension d'alumine OPA, puis 10 min de polissage avec une suspension à la silice colloïdale OPS.

3.1.2 Réalisation d'une lame mince et observation au MET

Un des échantillons de l'étude a été étudié plus finement par analyse dispersive en énergie (EDX) au MET ce qui a nécessité la réalisation d'une lame mince. En effet, l'analyse EDX dans un MEB est réalisé sur des échantillons massifs, et la poire d'interaction des électrons a un volume élevé ($1 \mu\text{m}^3$ pour une énergie de 20 KeV). Dans le cas d'interfaces ou de phases de petit volume, l'incertitude liée au volume de la poire d'interaction ne permet pas de déterminer une composition avec précision. L'observation d'une lame mince au MET permet de s'affranchir de cet effet de profondeur.

La lame mince a été usinée par faisceau d'ions focalisés (FIB, Focus Ion Beam) et amincie progressivement jusqu'à l'épaisseur désirée de 100 nm. Elle a été observée au MET en EDX, de sorte à caractériser finement la répartition des éléments dans les différentes phases observées.

3.2 Caractérisation microstructurale des couches d'oxydes

3.2.1 Microscopie électronique à balayage, analyse élémentaire.

3.2.1.1. Microscopie électronique à balayage, microanalyse X à sélection d'énergie (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy)

Un microscope électronique à balayage (MEB) conventionnel LEO Stéréoscan 440 équipé d'un détecteur EDX EDAX 10 mm² a été utilisé ainsi qu'un microscope électronique à effet de champ (MEB-FEG, Field Emission Gun) Zeiss Ultra 55 équipé d'un détecteur EDX SDD Bruker AXS 30 mm², et d'un détecteur EBSD avec caméra CCD numérique Digiview. Le logiciel utilisé pour la réalisation des images EDX est Esprit de Bruker, les images EBSD sont réalisées à l'aide du logiciel OIMTM. La résolution des images EDX est de 96 points par pouce. Les analyses EDX ont été réalisées avec une énergie de faisceau de 15 KeV.

3.2.1.2. Microsonde électronique de Castaing, spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectrometry).

La microsonde électronique de Castaing permet une analyse chimique élémentaire du matériau avec une meilleure résolution spectrale qu'en spectrométrie à sélection d'énergie (EDS), technique généralement mise en œuvre au MEB. Les raies $K\alpha$ du chrome, du manganèse et du fer sont donc bien séparées en énergie par analyse WDS. A partir d'étalons appropriés, des analyses quantitatives sont effectuées, mais les résultats sont erronés pour des échantillons poreux. Par conséquent, la microsonde n'a pas pu être utilisée pour analyser quantitativement la composition des oxydes formés.

La tension d'accélération utilisée est de 20 KeV, ainsi le volume sondé en microanalyse X est de l'ordre du μm^3 et varie selon le numéro atomique moyen de l'échantillon et selon la tension d'accélération des électrons incidents. Les profils de concentration sont réalisés sur les coupes transverses des échantillons, afin de mettre en évidence des gradients de composition dans le substrat métallique au voisinage de la couche d'oxydes. Le pas d'analyse utilisé est de 2 μm . Les éléments analysés sont le chrome, le fer, le nickel, le manganèse et le silicium.

3.2.2 Microscopie électronique à balayage, diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD, Electron Back Scatter Diffraction)

L'EBSD est une technique d'analyse qui permet de déterminer l'orientation cristalline en chaque point balayé de l'échantillon. L'échantillon est incliné à 70° dans la chambre du MEB et les électrons rétrodiffusés diffractés sont détectés par un écran cathodoluminescent. Les électrons diffractés par le réseau cristallin selon la loi de Bragg, forment deux cônes de diffraction par famille de plans cristallographiques d'indices (hkl). L'intersection de ces cônes avec l'écran cathodoluminescent constitue des lignes parallèles appelées bandes de Kikuchi (Figure II-11). La figure formée est appelée diagramme de Kikuchi. Chaque diagramme est caractéristique de la structure cristallographique considérée et de l'orientation du cristal dans l'espace (par exemple, cas d'un monocristal de silicium orienté selon (001) sur la Figure II-12).

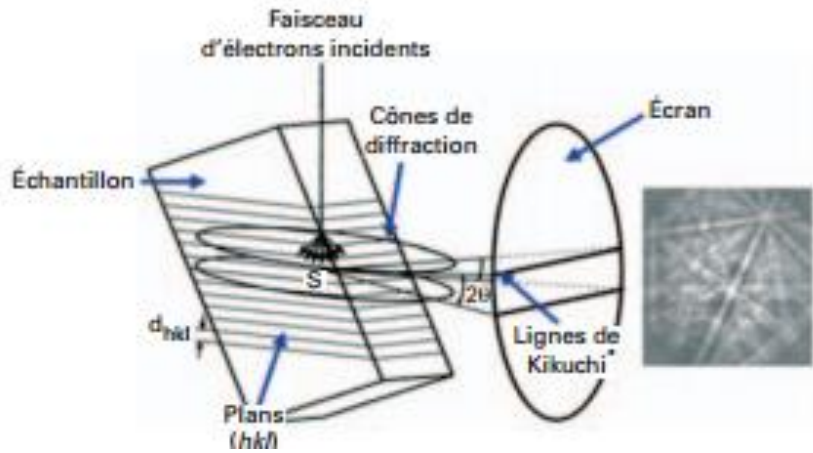


Figure II-11 : Schéma de la formation des bandes de Kikuchi dans un MEB-ESBD [Baudin 2010].

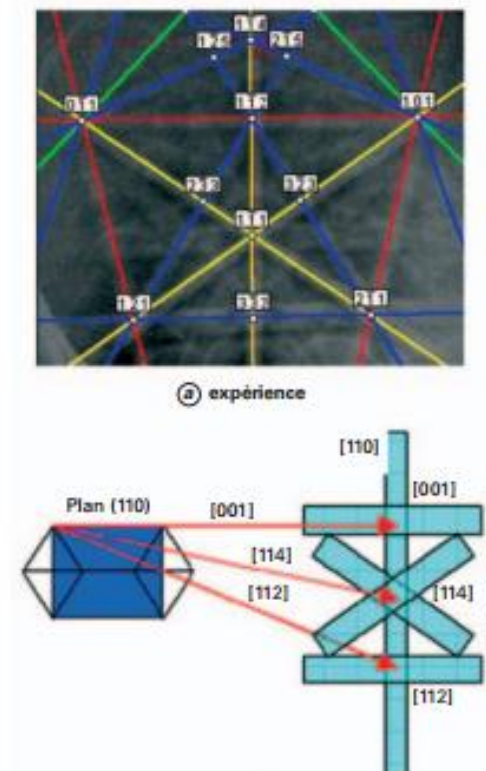


Figure II-12: Illustration de l'indexation de diagrammes de Kikuchi obtenus sur un monocristal de silicium d'orientation (001) [Baudin 2010].

Les joints de grains apparaissent en noir sur la cartographie représentant la qualité des clichés EBSD (Image Qualitymap) car dans cette situation, deux clichés de diffraction, chacun relatif au réseau cristallin d'un grain, sont superposés ce qui donne lieu à un diagramme de diffraction diffus.

3.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission utilisé est un JEOL 2100F (canon à effet de champs). Outre les modes d'imageries conventionnelles « brightfield » et « darkfield », ce microscope est équipé d'un module STEM (mode balayage) couplé à un détecteur annulaire à grand angle (HAADF), ainsi que d'un détecteur EDX « CENTURIO » à grand angle solide de marque JEOL. Les images STEM (512 x 568 pixels) ont été réalisées avec une sonde de 0,7nm pour des grossissements allant de 25 000 à 500 000. L'acquisition en mode EDX s'est faite avec la même taille de sonde, pour des images de 256 x 256 pixels. Les images STEM et EDX ont été traitées par des logiciels propriétaires JEOL.

3.3 Étude structurale : Diffraction des Rayons X (DRX)

Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre Panalytical X'pert équipé d'un détecteur multi-canaux X'Celerator et d'une cathode en cuivre. La raie K_{α} moyenne, de longueur d'onde 1,5419 Å, est utilisée. L'indexation est réalisée avec le logiciel Eva, de Bruker. Les diffractogrammes sont acquis pour des angles compris entre 30 et 95 °, avec un pas de 0,05° et un temps de comptage de 3 s par angle par canal. La profondeur de pénétration des rayons X se situe entre 5 et 10 µm, selon la densité des couches d'oxydes traversées. Les principaux avantages de la diffraction des rayons X sont le caractère global de l'analyse qui scanne une large surface et la facilité d'indexation des diffractogrammes. Le principal inconvénient de cette technique est sa faible sensibilité aux variations de compositions chimiques, ce qui peut rendre difficile la différenciation entre le composé défini Fe_2O_3 et la solution solide $(Fe, Cr)_2O_3$ par exemple.

Les fiches ICDD (International Center for Diffraction Data) utilisées sont présentées dans le Tableau II-2 :

Phase	Fiche ICDD utilisée
Cr_2O_3	00-038-1479
Fe_2O_3	04-003-2900
$Cr_{0,75}, Fe_{1,25}O_3$	01-077-9861
$Cr_{1,6}Mn_{1,4}O_4$	04-002-1878
$Fe_{0,2}Cr_{0,8}$ (substrat métallique cfc)	04-003-5068

Tableau III-2 : Composés et fiches ICDD associées utilisées pour l'indexation des diffractogrammes.

3.4 Spectroscopie Raman

Le spectromètre Raman utilisé est un spectromètre Renishaw avec un laser à l'argon de longueur d'onde 514,532 nm et un détecteur CCD refroidi par une platine à effet Peltier. Le logiciel utilisé pour l'analyse des spectres et la réalisation des cartographies est Wire.

La surface à analyser est illuminée par un laser monochromatique qui va exciter les liaisons atomiques du matériau. Les photons émis lors de la désexcitation du matériau sont collectés et triés en énergie (nombre d'onde). L'énergie des photons émis est quantifiée et est une signature chimique de la liaison atomique. La spectrométrie Raman est une technique d'analyse chimique locale. La profondeur de pénétration du laser dans les couches d'oxydes est assez faible, d'environ 1 μm , correspondant à une taille de sonde d'environ 1 μm^3 . La spectrométrie Raman permet de déterminer avec précision la composition des oxydes. En effet, contrairement à la diffraction des rayons X, une légère variation de composition sans changement cristallographique, est détectable en spectroscopie Raman. Cependant, en raison de l'extrême sensibilité à la composition, les spectres peuvent être difficiles à indexer. De plus, les bases de données de spectres de référence ne sont pas aussi abondantes que celles utilisées pour la diffraction des rayons X.

La Figure II-13-a présente les spectres Raman utilisés comme référence pour l'identification des trois oxydes purs : chromine Cr_2O_3 , hématite Fe_2O_3 et magnétite Fe_3O_4 . Les solutions solides nécessitent l'utilisation de références spécifiques issues de la littérature [McCarty 1989, Hosterman 2011].

La Figure II-13-b présente différents spectres de référence pour des oxydes de type solution solide spinelle, dont la composition varie de FeCr_2O_4 à Fe_3O_4 . Elle permet de mettre en évidence à la fois le déplacement en termes de nombre d'onde du pic principal de 671 cm^{-1} pour Fe_3O_4 à 686 cm^{-1} pour FeCr_2O_4 , ainsi que la présence d'un pic supplémentaire entre 540 et 560 cm^{-1} pour certaines compositions. Cet exemple illustre la sensibilité de la spectroscopie Raman à des variations de composition.

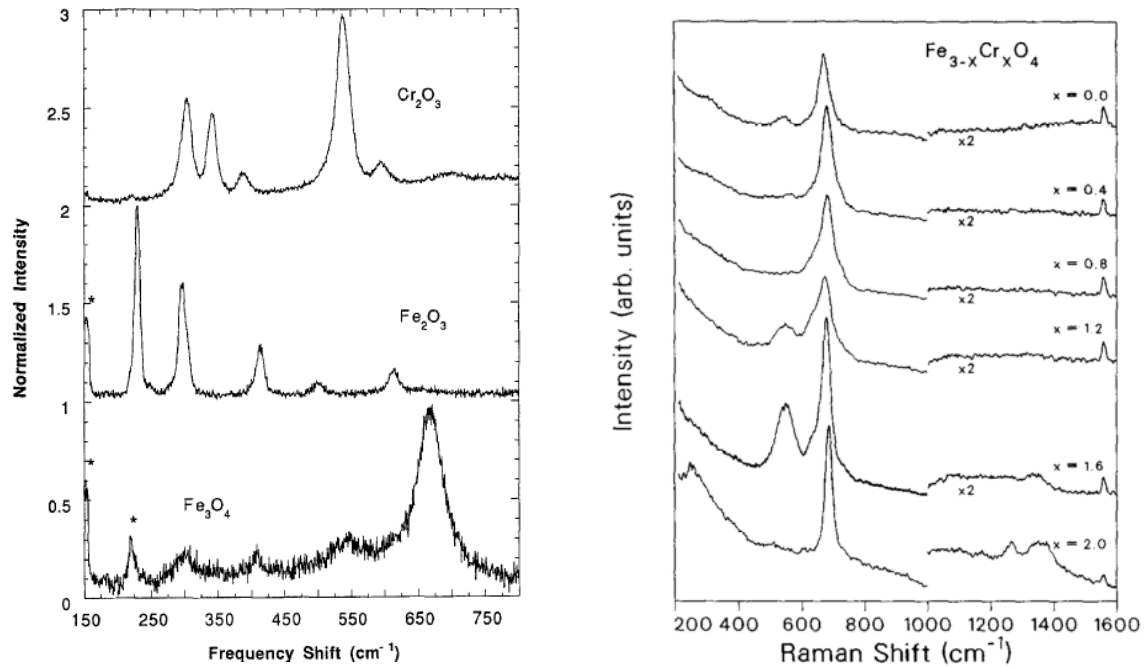


Figure II-13 : (a) Spectres Raman de la chromine Cr_2O_3 , de l'hématite Fe_2O_3 et de la magnétite Fe_3O_4 polycristallines d'après [Renusch 1996]. * Indique une ligne plasma du laser Kr.

(b) Spectres Raman de solutions solides spinelles $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ avec x variant entre 0 et 2 d'après [McCarty 1989].

La Figure II-14 met en évidence la variation de position des deux pics principaux des oxydes solution spinelle $\text{FeFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ en fonction de x compris entre 0 et 2. Une incertitude de l'ordre de 5 cm^{-1} minimum est mise en évidence sur la position des pics en fonction du taux de fer dans la solution solide. Les difficultés d'indexer une solution solide et de déterminer avec précision le taux de fer (et donc de chrome) dans la solution sont ainsi expliquées. Il sera délicat de proposer une composition exacte aux oxydes, au-delà d'une forte proportion de fer ou de chrome.

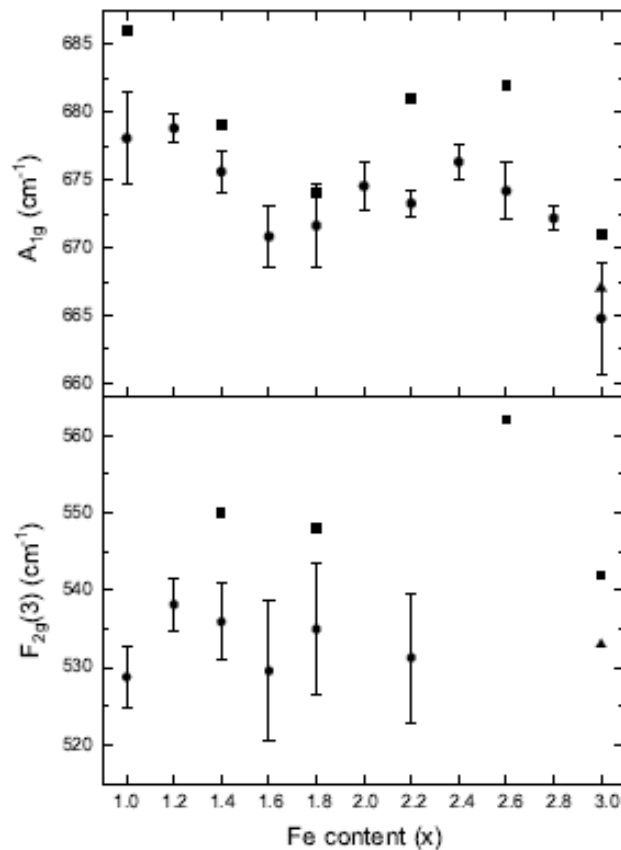


Figure II-14 : Déplacement des pics à $675 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ et $550 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ de $\text{FeFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ en fonction de x [Hosterman 2011].

La spectroscopie Raman est également utilisée pour réaliser des cartographies de composition. Chaque spectre collecté constitue un pixel de l'image. L'ensemble des spectres est traité informatiquement pour extraire des spectres types. Chaque spectre type est ensuite indexé manuellement. Le résultat obtenu est une distribution 2D de chaque phase identifiée. La résolution de l'image résultante correspond à 1 pixel par μm^2 . La dimension de l'image est libre, mais en raison du temps d'acquisition de 2 minutes par pixel, une taille de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ est un maximum pour conserver un temps de mesure inférieur à 3 jours. Un exemple de cartographie est présenté sur la Figure II-15, qui montre l'identification des différentes phases oxydes formées sur un alliage Zircaloy-4 oxydé à l'air à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [Idarraga 2013].

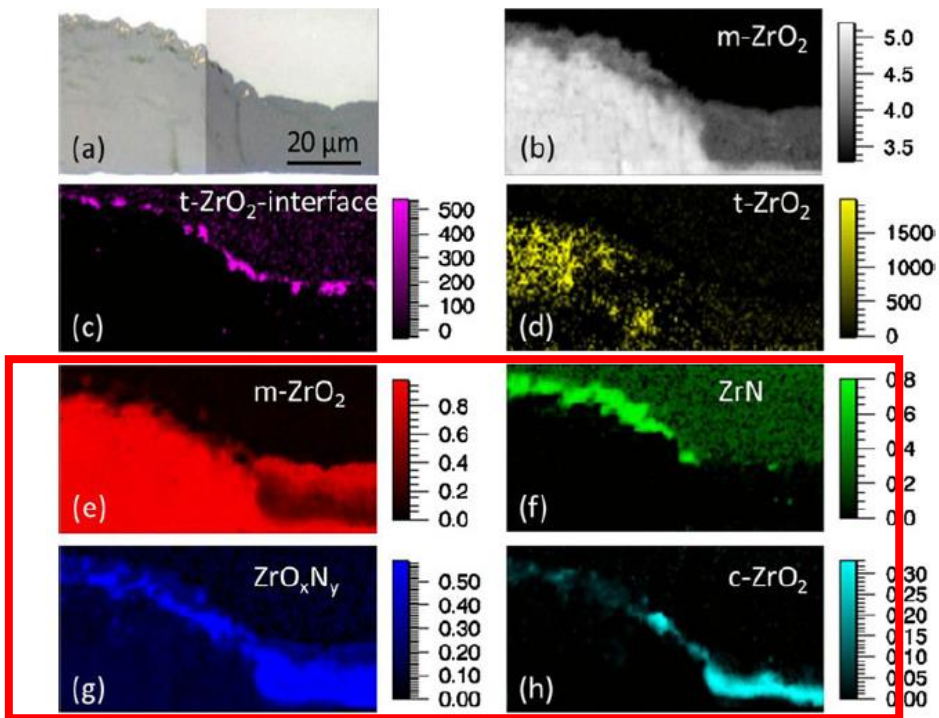


Figure III-15 : Micrographie optique (a) et cartographies Raman des oxydes $m\text{-ZrO}_2$ (c), ZrN (f), ZrO_xN_y (g) et $c\text{-ZrO}_2$ (h) d'après [Idarraga 2013].

CHAPITRE III : ÉTUDE DE
L'OXYDATION D'UN ACIER
Fe-18Cr-8Ni À 850 °C SOUS O₂

Chapitre III: Étude de l'oxydation d'un acier Fe-18Cr-8Ni à 850 °C sous O₂.

Dans cette partie seront présentés les résultats d'essais d'oxydation isothermes réalisés sur l'acier austénitique 304L à 850 °C sous O₂ pour des durées de 48 h, 72 h, 96 h, 110 h, 120 h, 148 h et 312 h. Le caractère protecteur ou non de la couche d'oxydes sera évalué à partir de l'étude de la composition des oxydes et de leur morphologie. Ainsi, la présence d'une fine couche d'oxyde de chrome sera signe d'un régime protecteur, tandis que la présence de nodules d'oxydes de fer sera signe d'un régime d'oxydation catastrophique.

Trois échantillons correspondant à trois durées d'oxydation particulières seront extraits et étudiés en détails. Un mécanisme sera proposé pour expliquer l'évolution de la composition et de la microstructure de la couche d'oxydes au fil du temps, notamment lors de l'oxydation catastrophique.

1. Évolution de la morphologie de la couche d'oxydes

1.1 Surface de la couche d'oxydes

La Figure III-1 présente pour chaque échantillon une micrographie MEB en électrons secondaires de la surface non écaillée de la couche d'oxydes formée sur l'acier 304L entre 48 à 312 h à 850 °C sous oxygène. En effet, pendant le refroidissement, les couches d'oxydes formées à la surface des échantillons après au moins 110 h à 850 °C ont été sujettes à un écaillage localisé. Cet endommagement provient de la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'oxyde et le substrat métallique, associée à la présence de défauts dans l'oxyde, par exemple des pores. Même dans le cas d'un écaillage important, des portions d'oxyde non écaillé restaient adhérentes à l'échantillon, ce qui a permis leur observation.

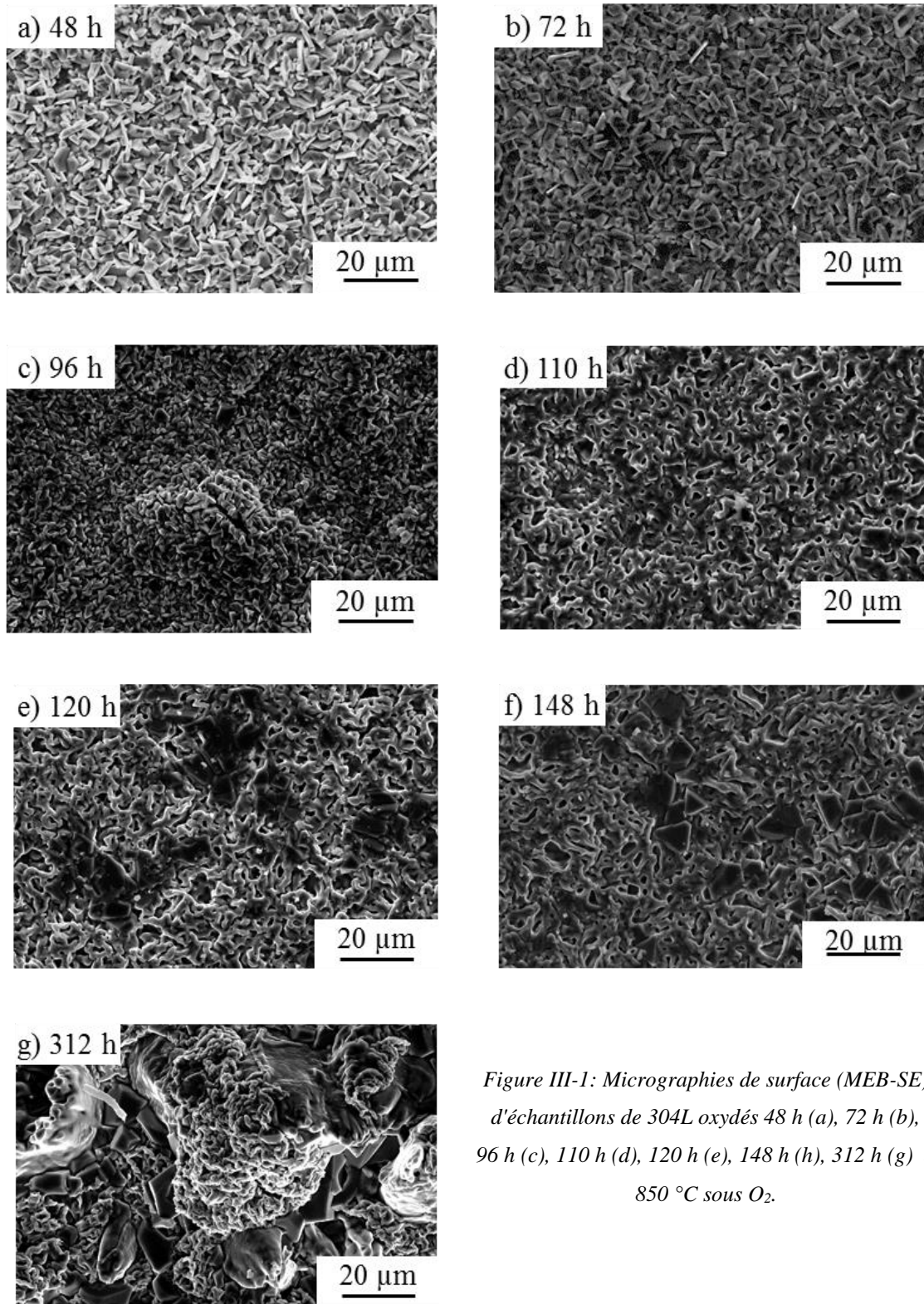


Figure III-1: Micrographies de surface (MEB-SE) d'échantillons de 304L oxydés 48 h (a), 72 h (b), 96 h (c), 110 h (d), 120 h (e), 148 h (h), 312 h (g) à 850 °C sous O₂.

Les échantillons oxydés pendant des durées inférieures à 96 h présentent une microstructure assez homogène composée exclusivement de plaquettes de taille micrométrique. Cette microstructure est généralement associée à des oxydes de chrome protecteurs [Huntz 2007]. Contrairement à ce qui a pu être reporté dans la littérature dans certaines conditions expérimentales [Huntz 2007, Chapovaloff 2013], le réseau des grains du substrat sous-jacent n'apparaît pas. Lorsque des surépaisseurs d'oxyde ont été observées le long des joints de grains du substrat sous-jacent, la couche d'oxydes était très fine, d'une épaisseur d'1 à 2 μm [Huntz 2007, Chapovaloff 2013]. Ceci indique donc que les couches d'oxydes formées dans notre étude sont plus épaisses.

Sur l'échantillon oxydé 96 h, quelques surépaisseurs isolées sont observées, signe du début d'une oxydation nodulaire. Ces nodules mesurant entre 10 et 30 μm de diamètre sont recouverts par des grains d'oxyde facettés riches en chrome.

Les échantillons oxydés pendant des durées supérieures à 110 h comportent des structures vermiculaires d'oxyde. Celles-ci peuvent figurer seules sur la surface de l'échantillon (110 h), ou accompagnés d'autres formes d'oxyde. Ces autres morphologies d'oxyde sont soit des pyramides ou plaquettes (120 h et plus), soit des monticules lisses (312 h). Les formes vermiculaires sont typiques des oxydes de fer [Huntz 2007]. Des pointés EDX avec une énergie de faisceau incident de 15 KeV à la surface notamment de l'échantillon oxydé 312 h confirment que les oxydes vermiculaires sont très riches en fer et très pauvres en chrome. Les zones écaillées de ces couches d'oxydes présentent des microstructures très accidentées car l'écaillage se produit dans la couche d'oxydes et non à l'interface métal/oxyde.

A partir de ces observations de surface, deux catégories d'échantillons peuvent être définies. La première catégorie, pour des durées d'oxydation inférieures à 110 h, représente des échantillons dont les oxydes sont *a priori* protecteurs (en forme de plaquettes). Ceci est à nuancer pour l'échantillon oxydé durant 96 h, qui présente un début d'oxydation nodulaire. La seconde catégorie concerne les durées d'oxydation supérieures à 110 h, dont les échantillons comportent en surface des oxydes *a priori* riches en fer et non protecteurs (oxydes vermiculaires).

1.2 Microstructure en coupe de la couche d'oxydes

Les coupes transverses des couches d'oxydes obtenues au MEB (BSE) sont présentées sur la Figure III-2.

Les échantillons oxydés moins de 96 h présentent une couche d'oxydes d'épaisseur uniforme, de l'ordre de quelques micromètres. La coupe transverse de l'échantillon oxydé pendant 96 h montre des surépaisseurs à sa surface. Ces nodules ont une partie interne et une partie externe. Les deux nodules visibles sur la micrographie de la Figure III-2-c sont encadrés sur leurs côtés par des inclusions de silice intergranulaire. Les nodules semblent donc croître en surface depuis le centre des grains du métal.

Pour des durées d'oxydation supérieures (≥ 110 h), les couches d'oxydes observées ont une microstructure complexe. L'écaillage de la couche d'oxydes mis en évidence lors des observations de surface s'est probablement aggravé au cours de la préparation métallographique des coupes transverses. Parmi les 4 échantillons (110 h, 120 h, 148 h, 312 h), seul celui oxydé pendant 110 h comporte encore localement des restes de la couche d'oxydes d'épaisseur uniforme. Cet échantillon présente également des nodules isolés ou coalescés, ainsi que des zones d'oxydation interne. Celles-ci sont de profondeur irrégulière, de 5 μm à presque 100 μm localement. Les trois autres échantillons ne comportent plus que des zones d'oxydation interne.

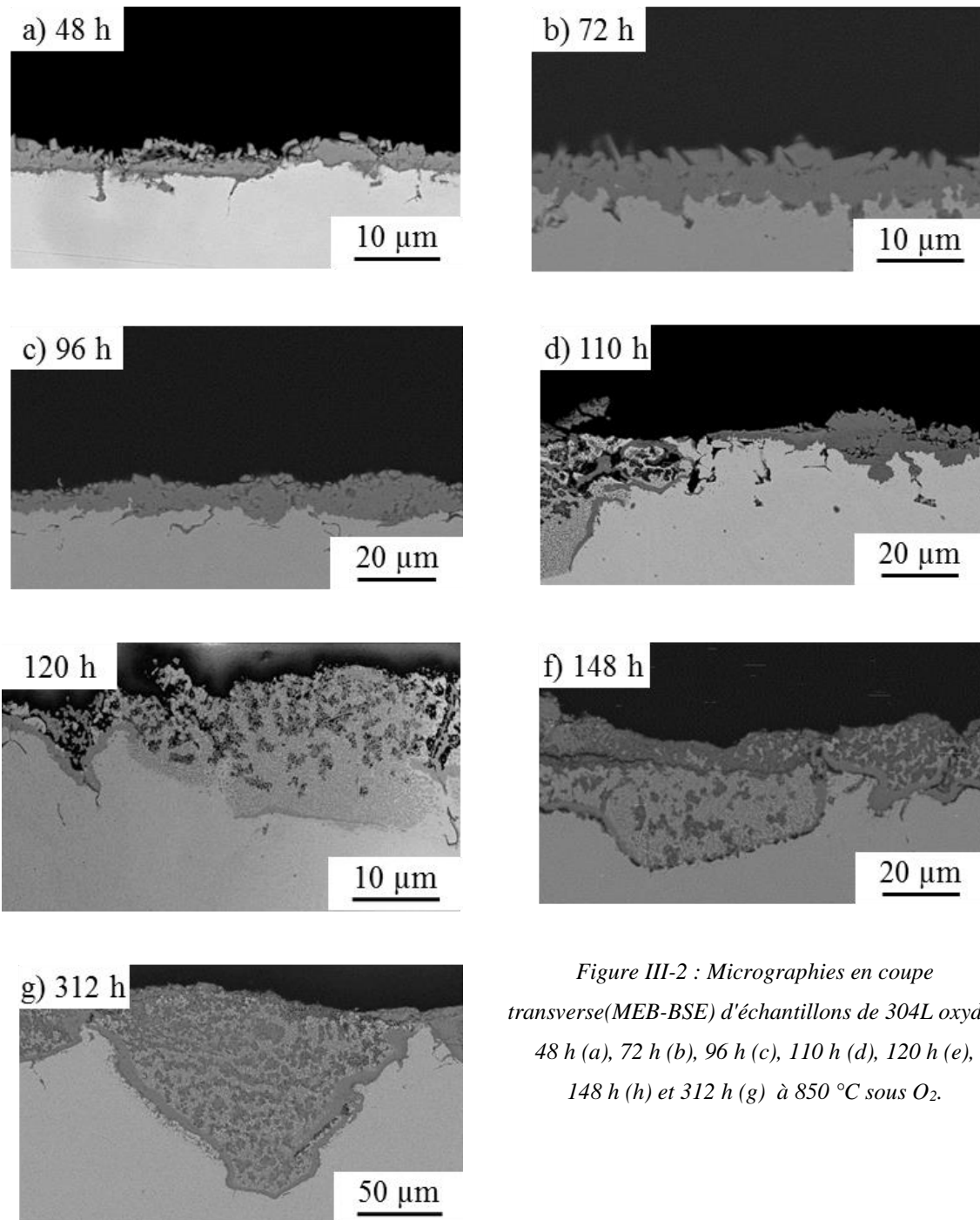


Figure III-2 : Micrographies en coupe transverse (MEB-BSE) d'échantillons de 304L oxydés 48 h (a), 72 h (b), 96 h (c), 110 h (d), 120 h (e), 148 h (h) et 312 h (g) à 850 °C sous O₂.

1.3 Choix d'échantillons représentatifs des stades protecteur et non protecteur

A partir des observations générales réalisées sur les micrographies de surface et en coupe transverse de la couche d'oxydes formée pour des durées de 48 h à 312 h (Figures III-1 et III-2), trois morphologies de couche d'oxydes se sont dégagées et seront étudiées en détail, à l'aide d'un échantillon représentatif de chacune :

- La première catégorie représente le stade protecteur et concerne les temps courts (< 72 h). L'échantillon choisi pour représenter cette étape de l'oxydation sera l'échantillon oxydé durant 48 h. Son étude sera complétée par des caractérisations de l'échantillon oxydé pendant 72 h.
- La deuxième catégorie concerne les temps longs (> 120 h), pour représenter le stade d'oxydation catastrophique. L'échantillon sélectionné pour représenter ce stade sera l'échantillon oxydé durant 312 h.
- L'échantillon de transition (110 h), qui présente à la fois des oxydes caractéristiques des temps courts et des temps longs, sera également étudié. Une caractérisation approfondie permettra de mieux comprendre les mécanismes de formation et d'évolution de la couche d'oxydes au cours de l'oxydation.

2. Microstructure caractéristique du stade protecteur : échantillon oxydé 48 h

2.1 Surface de la couche d'oxydes

La Figure III-3 présente la surface de l'échantillon oxydé 48 h à 850 °C observée au MEB en mode électrons secondaires. Les nombreux cristaux micrométriques facettés mentionnés au paragraphe 1.1 de ce Chapitre mesurent de 2 à 5 μm. La diffraction des rayons X et la spectrométrie Raman renseignent sur leur structure cristalline et leur composition.

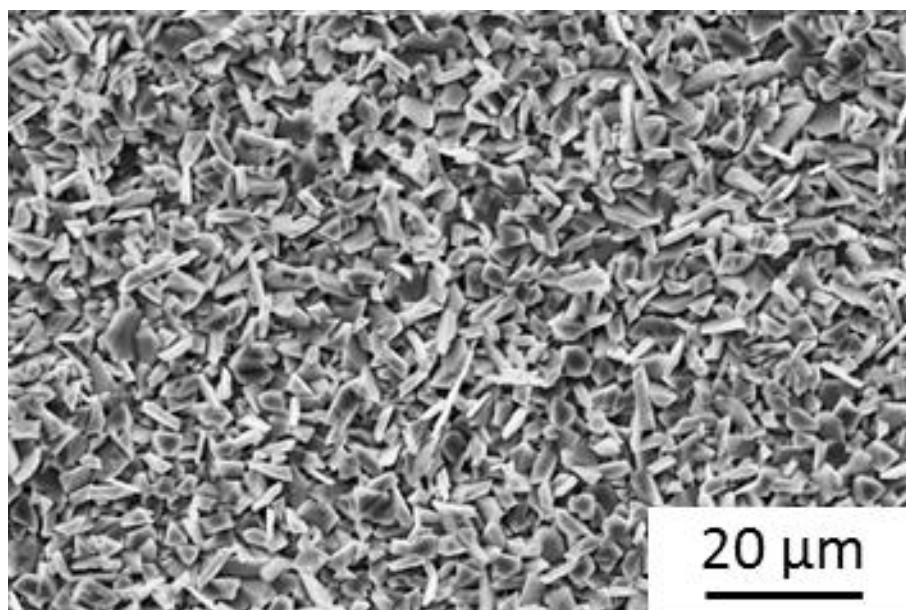


Figure III-3 : Micrographie de surface (MEB-SE) d'un échantillon de 304L oxydé 48 h à 850 °C sous O₂.

Le spectre Raman moyen acquis sur la surface de cet échantillon est présenté sur la Figure III-4. Les pics caractéristiques d'une phase solution solide Fe_{2-x}Cr_xO₃ de structure corindon sont mis en évidence. McCarty et Boehme attribuent ces pics à des valeurs de x comprises entre 0,53 et 0,8 [McCarty and Boehme 1989]. La couche d'oxydes est ainsi riche en fer et présente probablement un gradient de composition. Au vu de cet enrichissement en fer, la couche ne peut plus être qualifiée de protectrice.

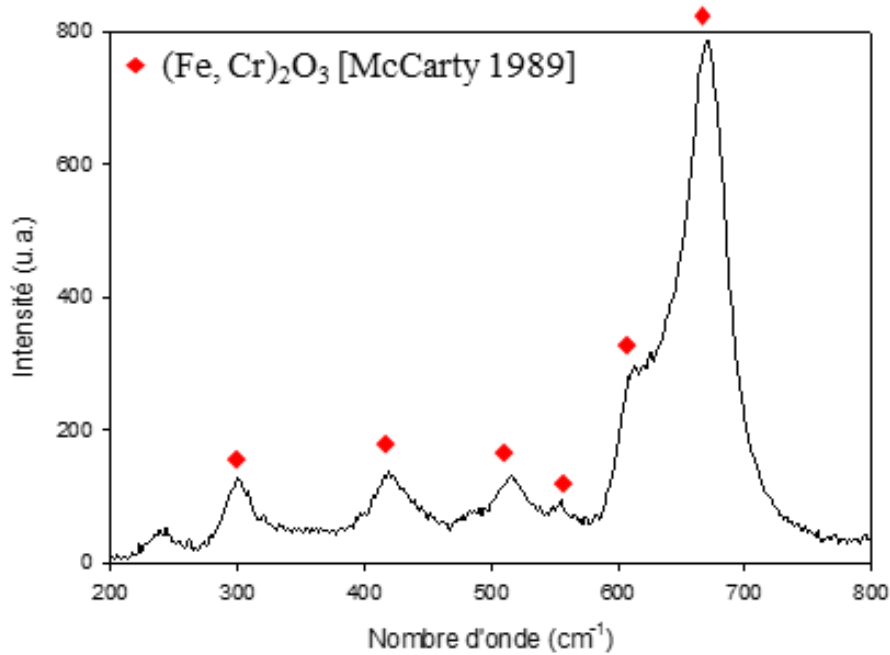


Figure III-4 : Spectre Raman moyen (10 pointés) mesuré sur la surface d'un échantillon de 304L oxydé 48 h à 850 °C sous O₂ (indexé à l'aide des travaux de McCarty et Boehme).

En complément, l'échantillon oxydé durant 72 h a été analysé en surface, par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon oxydé 72 h, présenté sur la Figure III-5, met en évidence deux phases oxydes, ainsi qu'une phase métallique correspondant au substrat. La profondeur de pénétration des Rayons X dans les oxydes de fer et de chrome étant de l'ordre de 10 μm, cela indique que l'épaisseur de la couche d'oxydes est de quelques micromètres.

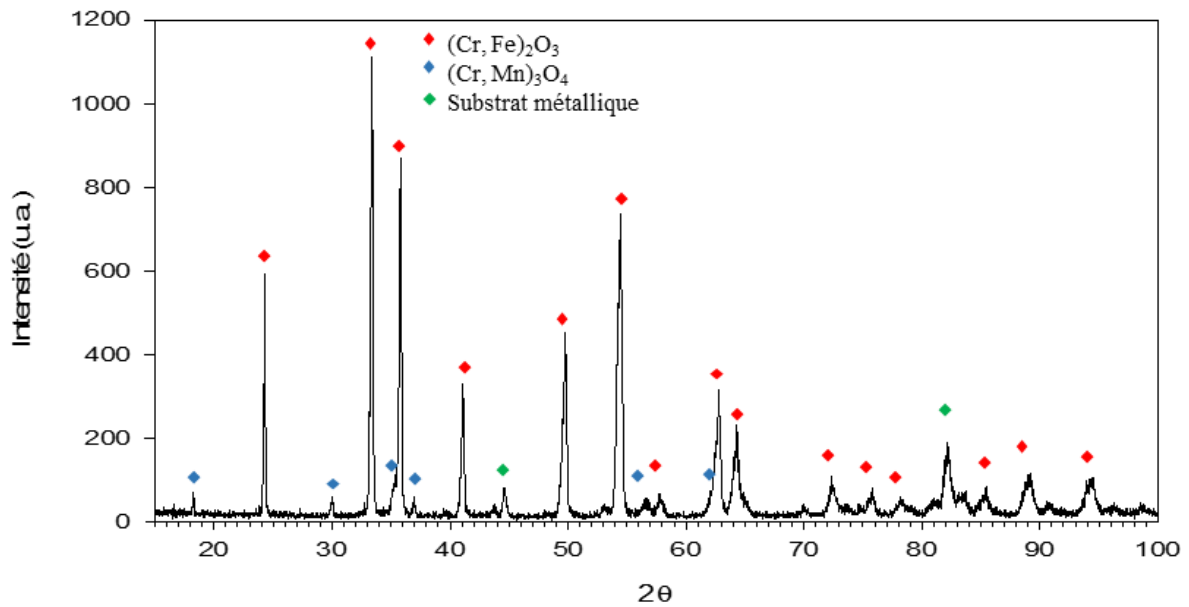


Figure III-5 : Diffractogramme mesuré en surface d'un échantillon de 304L oxydé 72 h sous O₂.

La phase oxyde majoritaire est une phase corindon (Cr, Fe)₂O₃ [ICDD 01-077-9861]. La deuxième phase oxyde, d'intensité plus faible, est un chromite de manganèse CrCr_{1-x}Mn_xO₄ [ICDD 04-002-1878]. Ce chromite de manganèse n'a pas été mis en évidence par la spectroscopie Raman sur l'échantillon oxydé durant 48 h. Ceci peut s'expliquer si ce chromite de manganèse n'est présent que localement. En effet, contrairement à la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman est une technique d'analyse locale. Chaque pointé de spectroscopie Raman correspond à un volume sondé d'environ 1 μm³ de l'échantillon.

Le spectre Raman moyen majoritaire (7 spectres sur 10, Figure III-6-a) obtenu à la surface de l'échantillon oxydé 72 h est similaire à celui observé à la surface de l'échantillon oxydé 48 h. La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman sont donc en accord sur la présence d'une phase oxyde corindon Fe-Cr riche en fer.

Un pointé de spectroscopie Raman (Figure III-6-b) parmi les 10 réalisés à la surface de l'échantillon oxydé 72 h présente les pics caractéristiques de deux phases oxyde : la chromine Cr₂O₃ [McCarty and Boehme 1989] et le chromite de manganèse MnCr₂O₄ [Farrow 1980]. La présence du chromite de manganèse détecté par diffraction des rayons X est ainsi confirmée par spectroscopie Raman. La chromine en faible quantité est confondue avec la phase corindon (Fe,Cr)₂O₃ en diffraction des rayons X, et ne peut donc pas être identifiée par cette technique. La spectroscopie Raman, bien plus sensible aux variations de composition, permet de discriminer la chromine de l'oxyde solution solide Fe-Cr.

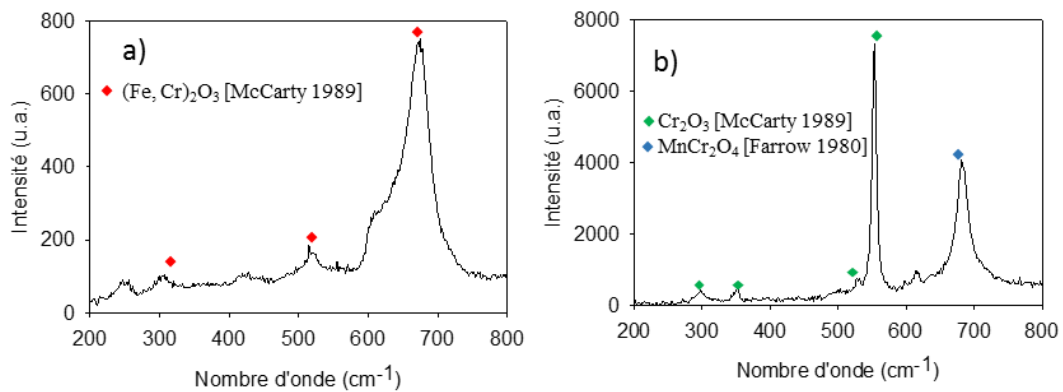


Figure III-6 : Spectres Raman caractéristiques (moyenne de 7 pointés-a, 1 pointé-b) observés sur la surface d'un échantillon de 304L oxydé 72 h à 850 °C sous O₂ (indexés à partir des travaux de McCarty et Boehme et Farrow [McCarty and Boehme 1989, Farrow 1980]).

2.2 Microstructure en coupe de la couche d'oxydes

La Figure III-7-a présente la microstructure de la coupe transverse de l'échantillon oxydé 48 h à 850 °C. La couche d'oxydes formée a une épaisseur d'environ 4 µm. A sa surface, de nombreuses cristallites facettées sont observées. A l'exception de l'extrême surface constituée de ces cristallites, la couche d'oxydes semble dense. Un fin liseré sombre à l'interface avec l'acier, d'épaisseur d'environ 500 nm, fait état d'une zone enrichie en éléments plus légers. L'interface métal/oxyde est plutôt plate, signe d'un faible développement de contraintes de croissance. En effet, ces dernières auraient été accommodées par une déformation du substrat métallique, se traduisant par une ondulation de l'interface métal/oxyde. À certains endroits, des pénétrations d'oxyde sont visibles, généralement au niveau des joints de grains du métal sous-jacent.

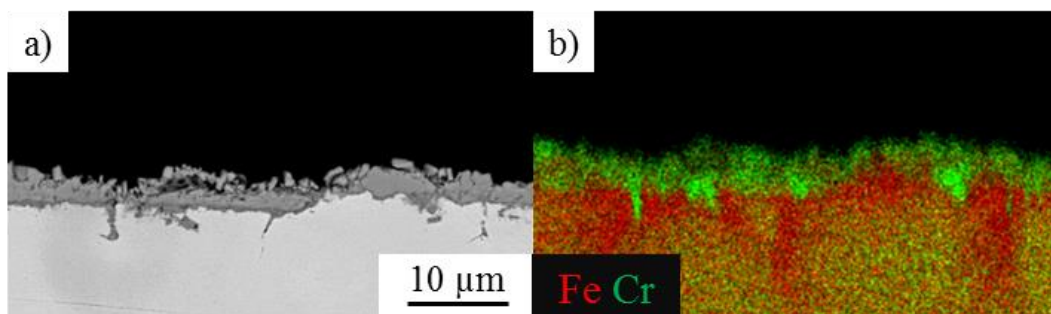


Figure III-7 : Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE) (a) et cartographie EDX Fe-Cr (b) d'un échantillon de 304L oxydé 48 h à 850 °C sous O₂.

La cartographie EDX de la Figure III-7-b montre la répartition du chrome dans la couche d'oxydes. Cet élément est surtout localisé sur la partie inférieure de la couche, ce qui est cohérent avec les résultats de spectroscopie Raman faisant état d'un oxyde plutôt riche en fer sur le premier micromètre à la surface de l'oxyde et avec l'observation d'un liseré sombre sur l'image MEB en électrons rétrodiffusés de la Figure III-7-b. La cartographie EDX met également en évidence la présence d'une zone déchromée dans l'acier en-dessous de la couche d'oxydes, sur une profondeur de 5 à 10 µm. Cette zone déchromée se prolonge jusqu'à une vingtaine de micromètres le long des joints de grains du substrat où la diffusion du chrome est plus rapide.

Ainsi, la couche d'oxydes est épaisse et duplexe, avec une sous-couche externe plus riche en fer, et une fine sous-couche interne plus riche en chrome. Après 48 h d'oxydation, la couche d'oxydes initiale n'est déjà plus protectrice. Au vu de la température d'oxydation de 850 °C, élevée par rapport à la température maximale d'utilisation du 304L préconisée par les fournisseurs (830 °C [North American Stainless]), l'absence d'une couche d'oxydes protectrice après 48 h d'oxydation est cohérente.

2.3 Caractérisation de la zone de déplétion en Cr dans le substrat sous-jacent.

Le gradient de composition en chrome dans l'acier au voisinage de la couche d'oxydes a été étudié à l'aide de la microsonde de Castaing. Pour estimer la profondeur de la zone déchromée, l'analyse du taux de chrome à cœur a été choisie comme référence. Cette teneur mesurée par microsonde s'élève à $19 \pm 0,2\%$ atomique (soit 17,9 % massique), ce qui est plus élevée que la valeur obtenue par spectroscopie de fluorescence X (Tableau II-1) de 18,54 % atomique (soit 17,46 % massique). La valeur limite choisie pour définir la fin de la zone de déplétion en Cr est fixée à 18,8 % atomique (soit 17,8 % massique).

La Figure III-8 présente treize profils de concentration du chrome dans l'acier en fonction de la distance depuis l'interface métal/oxyde. Les valeurs de la teneur en Cr sous la couche d'oxydes varient fortement. Ainsi, le taux de chrome à l'interface métal/oxyde varie entre 5 et 16 at %. La longueur de la zone déchromée varie entre 5 et 20 µm. Cette longueur de zone déchromée est en accord avec les observations EDX (Figure III-7-b).

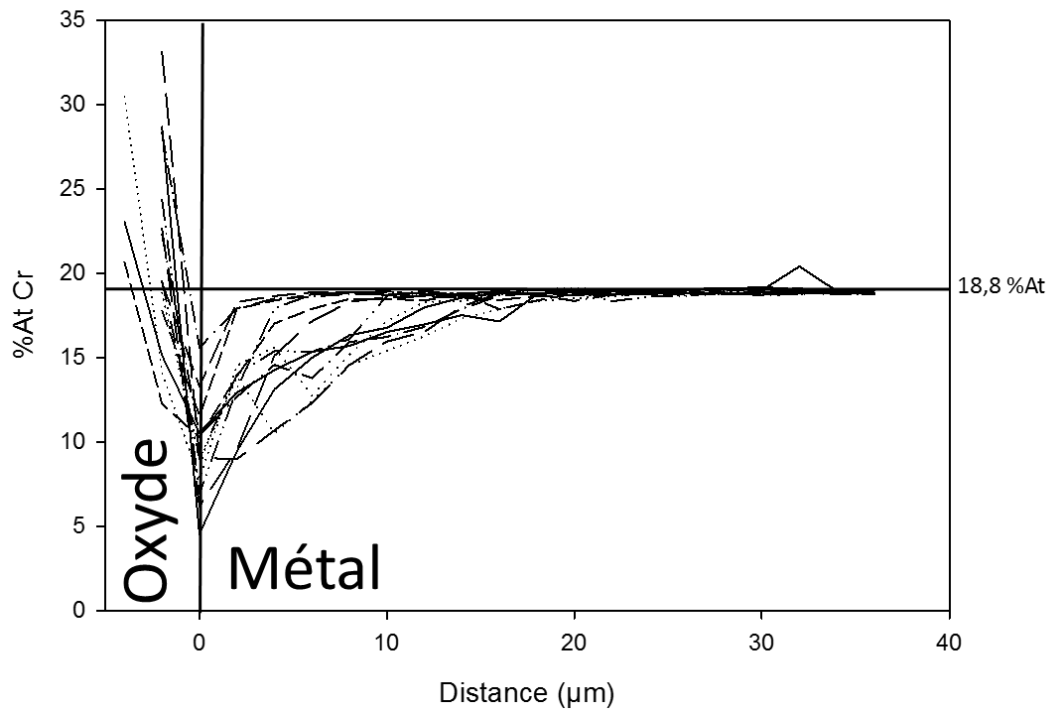


Figure III-8 : Profils de concentration en chrome sous l'interface métal-oxyde d'un échantillon de 304L oxydé 48 h à 850°C sous O₂.

Généralement, les taux de chrome les plus élevés mesurés au niveau de l'interface métal oxyde sont associés aux zones de déplétion les moins profondes, et réciproquement les taux de chrome les plus faibles sont associés aux zones de déplétion les plus étendues. En effet, l'apport du chrome à la croissance de la couche d'oxyde depuis l'acier sous-jacent est inégal. Compte tenu de la diffusion plus élevée du chrome le long des joints de grains, la déchromisation y sera plus profonde et le taux de chrome plus faible.

3. Microstructure dans les premiers instants de l'oxydation catastrophique : échantillon oxydé 110 h

3.1 Surface de la couche d'oxydes

La couche d'oxydes formée après 110 h à 850 °C a partiellement écaillé lors de son refroidissement. Une zone intacte est présentée sur la Figure III-9. La forme vermiculaire des oxydes de surface riches en fer est la seule morphologie observée.

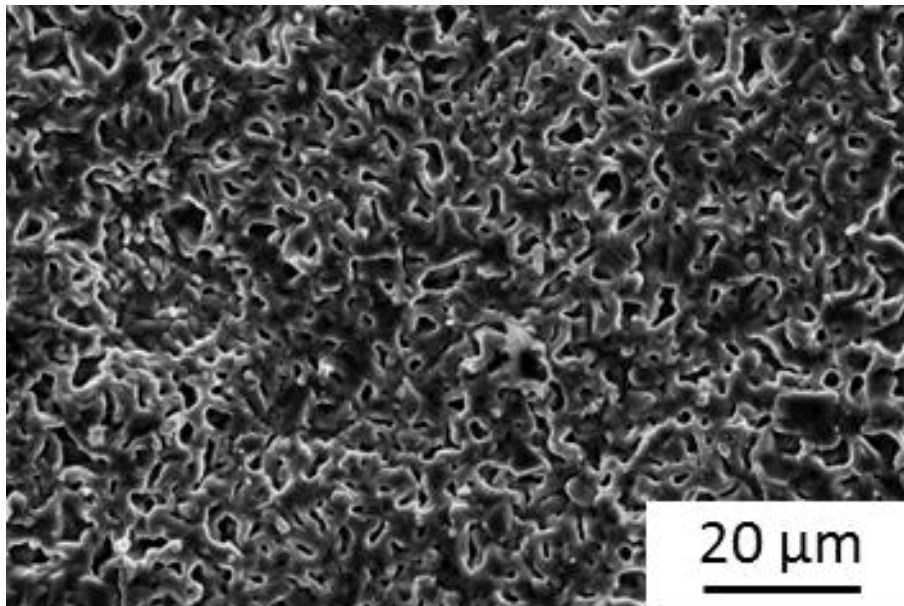


Figure III-9 : Micrographie de surface (MEB-SE) d'un échantillon de 304L oxydé 110 h à 850 °C sous O₂.

Dix spectres Raman ont été mesurés à la surface de cet échantillon. Trois types de spectre sont mis en évidence. Le premier, présenté sur la Figure III-10-a, correspond à l'hématite Fe₂O₃. Le second, sur la Figure III-10-b, contient les pics caractéristiques de la chromine Cr₂O₃, ainsi qu'un pic à 680 cm⁻¹ qui peut être associé à un spinelle mixte Fe-Cr. Le troisième type de spectre, sur la Figure III-10-c, correspond à un spinelle mixte Fe-Cr de composition variable. Selon la valeur de x, un spinelle FeFe_{2-x}Cr_xO₄ ne présentera pas les mêmes positions de pic par spectroscopie Raman.

McCarty et Boehme ont ainsi mis en évidence les décalages des différents pics pour des spinelles FeFe_{2-x}Cr_xO₄ en fonction de leur taux de chrome [McCarty and Boehme 1989]. Notamment, le pic dont la position fluctue entre 540 et 560 cm⁻¹ en fonction de la valeur de x, n'est pas présent pour toutes les compositions étudiées par McCarty et Boehme. Ainsi, si un spinelle mixte Fe-Cr peut être identifié aussi bien dans le deuxième spectre type que dans le troisième

spectre type, il est impossible d'en préciser la composition. La surface de la couche d'oxydes est donc composée d'un mélange d'hématite, de spinelle mixte Fe-Cr et ponctuellement de chromine.

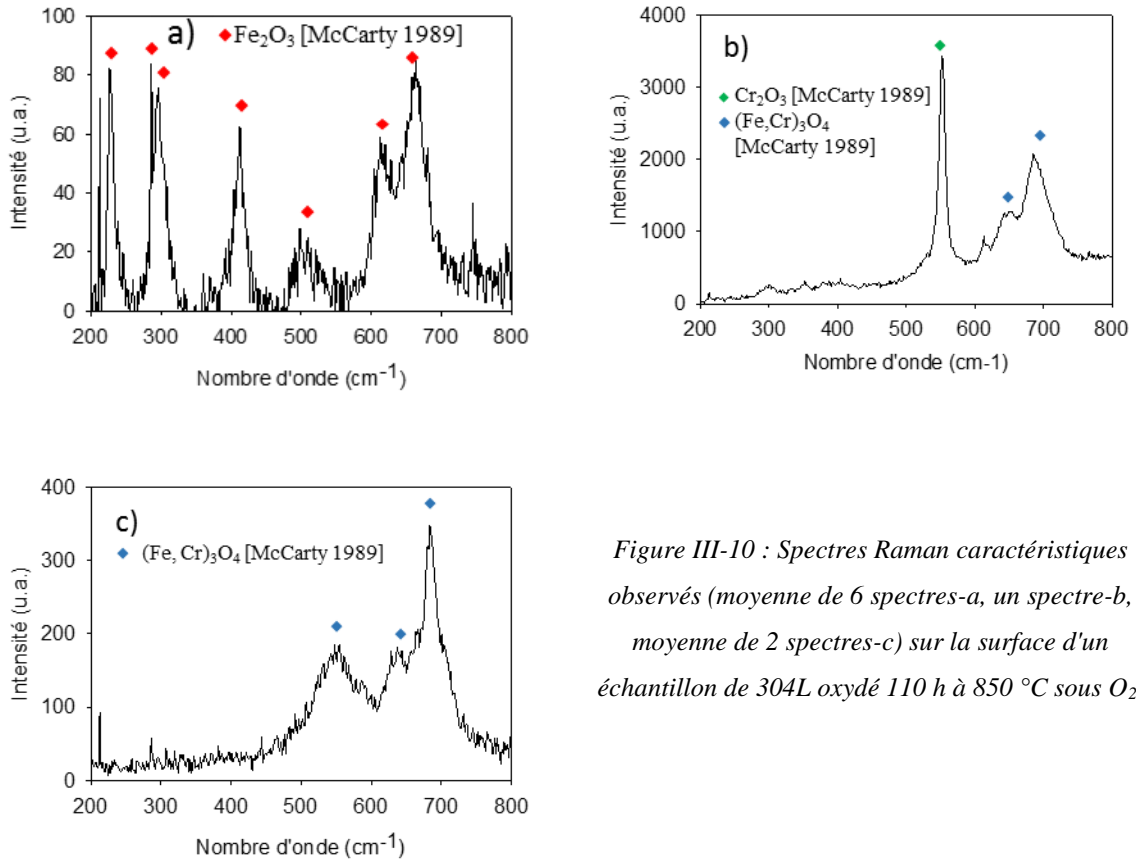


Figure III-10 : Spectres Raman caractéristiques observés (moyenne de 6 spectres-a, un spectre-b, moyenne de 2 spectres-c) sur la surface d'un échantillon de 304L oxydé 110 h à 850 °C sous O₂.

3.2 Microstructure en coupe de la couche d'oxydes

Cet essai d'oxydation a été réalisé trois fois et a conduit systématiquement aux mêmes caractéristiques microstructurales, signes des prémices de l'oxydation catastrophique. La micrographie en coupe transverse met en évidence trois microstructures différentes pour l'oxyde. Ces trois microstructures représentent chacune environ un tiers de la longueur observée (soit environ 10 mm).

La première microstructure observée (Figure III-11-a) correspond à l'évolution de la couche d'oxydes protectrice observée sur les échantillons oxydés durant 48 h. Son épaisseur est homogène. L'interface métal/oxyde est ondulée, ce qui est peut être le signe du début de la croissance des oxydes qui mènent par la suite à l'apparition de nodules.

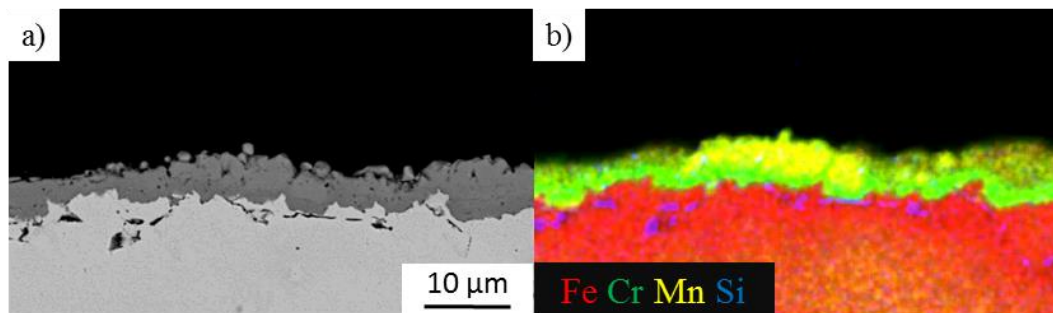


Figure III-11 : Micrographie en coupe transverse de l'oxyde (MEB-BSE)(a) et cartographie EDX des éléments Fe-Cr-Si-Mn(b) d'un échantillon de 304L oxydé 110 h à 850 °C sous O₂.

D'après la cartographie de la Figure III-11-b, la partie interne de la couche d'oxydes est plus riche en chrome que la partie externe. Réciproquement, la partie externe de la couche d'oxydes est plus riche en fer. Localement, un enrichissement superficiel et très localisé de la couche en manganèse est mis en évidence, qui n'avait pas été observé sur l'échantillon oxydé pendant 48 h. L'oxydation intergranulaire du silicium forme des liserés fins le long des joints de grains du substrat sous-jacent.

La seconde microstructure observée (Figure III-12) montre des nodules. Ceux-ci présentent la microstructure classiquement décrite dans la littérature [Kvernes 1977, Evans 1980, Basu 1991, Halvarsson 2006, Essuman 2007, Othman 2011, Gheno 2012, Liu 2012, Saeki 2012, Ardigo 2013, Jonsson 2013, Kim 2013, Nguyen 2014, Calmunger 2015, Cheng 2016].

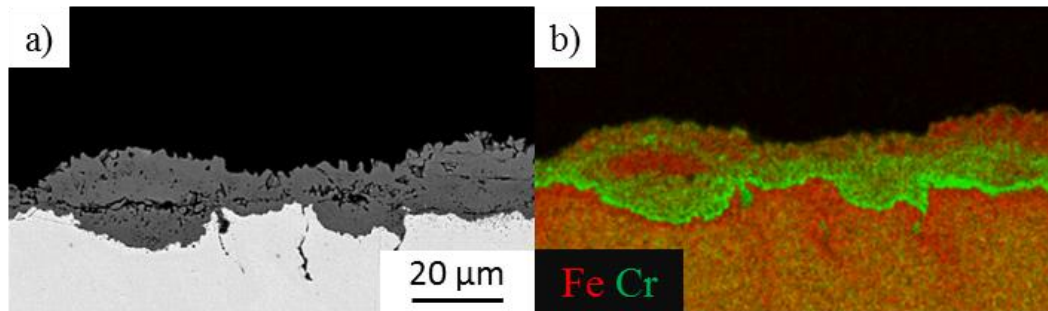


Figure III-12 : Observation en coupe au MEB-BSE et cartographie EDX des éléments Fe-Cr-EDX d'un échantillon de 304L oxydé 110 h à 850 °C sous O₂.

La partie externe des nodules est riche en fer, tandis que leur partie interne est enrichie en chrome. A l'interface métal/oxyde, une fine couche d'oxydes riche en chrome est observée, d'environ 2 µm d'épaisseur, qui pourrait être de la chromine. Les oxydes internes de silicium le long des joints de grains permettent de localiser les joints de grains. Ceci montre que les nodules croissent à partir du centre des grains, à la surface du substrat. Au niveau de ces joints de grain, la déchromisation est visible sur les images EDX, sur une profondeur de 10 à 15 µm, alors que sous les nodules elle semble plus faible. Les fissures transverses observées à l'interface entre la partie interne et la partie externe des nodules peuvent être attribuées à un endommagement au refroidissement ou à la préparation métallographique.

La troisième microstructure présente sur cet échantillon (Figure III-13) est multiphasée. Il s'agit de zones d'oxydation interne pouvant s'étendre jusqu'à 50 µm de profondeur dans l'acier. La profondeur de ces zones d'oxydation interne reflète une croissance par diffusion anionique. L'écaillage est généralement très prononcé à la surface de ces zones, seule leur partie interne reste ancrée dans le substrat.

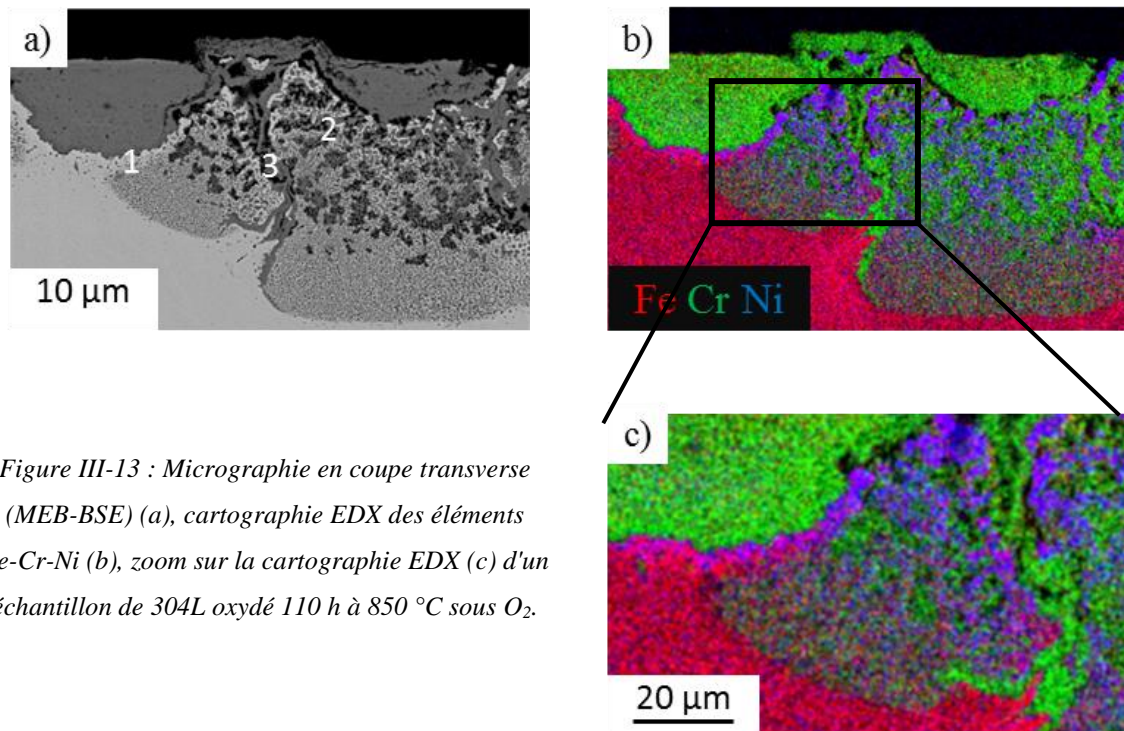


Figure III-13 : Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE) (a), cartographie EDX des éléments Fe-Cr-Ni (b), zoom sur la cartographie EDX (c) d'un échantillon de 304L oxydé 110 h à 850 °C sous O₂.

Ces zones d'oxydation interne sont composées de deux phases et de pores, répartis selon :

- La première phase (marquée 1 sur la Figure III-13-a et détaillée dans la Figure III-13-c) est la matrice métallique enrichie en nickel. Cet enrichissement en nickel est plus prononcé à proximité de la surface de l'échantillon comme le montre le zoom sur la cartographie de la Figure III-13-c.
- La deuxième phase (marquée 2 sur la Figure III-13-a) est une phase oxyde, répartie au sein de la matrice métallique. Il s'agit de grains d'oxyde de quelques centaines de nanomètres. Ils sont plus gros à proximité de la surface. Une phase oxyde riche en Cr se trouve également le long des anciens joints de grains du substrat (marque 3 sur la Figure III-13-b).
- Des pores sont présents dans la moitié supérieure de cette zone d'oxydation interne. Ils résultent très probablement de la coalescence des lacunes créées lors de la diffusion externe des espèces métalliques.

Les zones d'oxydation interne, présentes dans la littérature, sont souvent caractérisées par une profondeur importante, de quelques dizaines de micromètres [Goutier 2010, Hansson 2010, Calmunger 2015]. En effet, les nombreuses interfaces métal-oxyde et oxyde-oxyde forment des chemins de diffusion préférentielle et augmentent considérablement la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du substrat [Jonsson 2016].

3.3 Caractérisation de la zone de déplétion en Cr dans le substrat sous-jacent.

La Figure III-14 présente les profils de concentration en chrome mesurés par microsonde dans le substrat. En fonction des caractéristiques de la couche d'oxyde, les profils de déchromisation sont différents. Les trois types de microstructure sont ainsi étudiés séparément.

Les profils de la Figure III-14-a ont été mesurés sous la couche homogène d'oxydes (similaire à celle observée sur la Figure III-11-a). Pour cette microstructure d'oxydes, le taux de chrome à l'interface atteint des valeurs comprises entre 12 et 7 % at, ce qui est proche de celles mesurées pour l'échantillon oxydé 48 h. La longueur de la zone déchromée s'est considérablement étendue, passant de 5 à 20 μm après 48 h d'oxydation à 50 μm après 110 h d'oxydation.

Les profils de chrome mesurés sous la zone d'oxydation interne, similaire à celle observée sur la Figure III-13-a, sont présentés Figure III-14-b. D'après ces résultats, le taux de chrome à l'interface métal-oxyde diminue très peu, pour atteindre 17 %at minimum. De plus, la zone déchromée est courte, sa profondeur est comprise entre 2 et 10 μm . Les mesures sont réalisées sous la zone d'oxydation interne qui atteint des profondeurs très importantes. La progression rapide du front d'oxydation interne consomme indifféremment les atomes du métal. La zone déchromée est donc peu étendue.

Quatre profils de concentration en chrome ont été mesurés en-dessous d'une zone oxydée d'environ 15 μm d'épaisseur et de largeur 300 μm . Cette zone correspond à la convolution de plusieurs nodules. La position des profils est représentée sur la Figure III-15. Le taux de chrome à l'interface nodules coalescés/métal (Figure III-14-c) est reporté en vert sur le schéma de la Figure III-15. Le taux de chrome le plus faible est de 11 %at et est mesuré au bord du nodule (profil n°4 sur la Figure III-15). Sous le nodule, la concentration en chrome varie entre 13 et 16 %at. Ces variations peuvent être liés au positionnement des pointés de microsonde dont l'erreur est de l'ordre du micron.

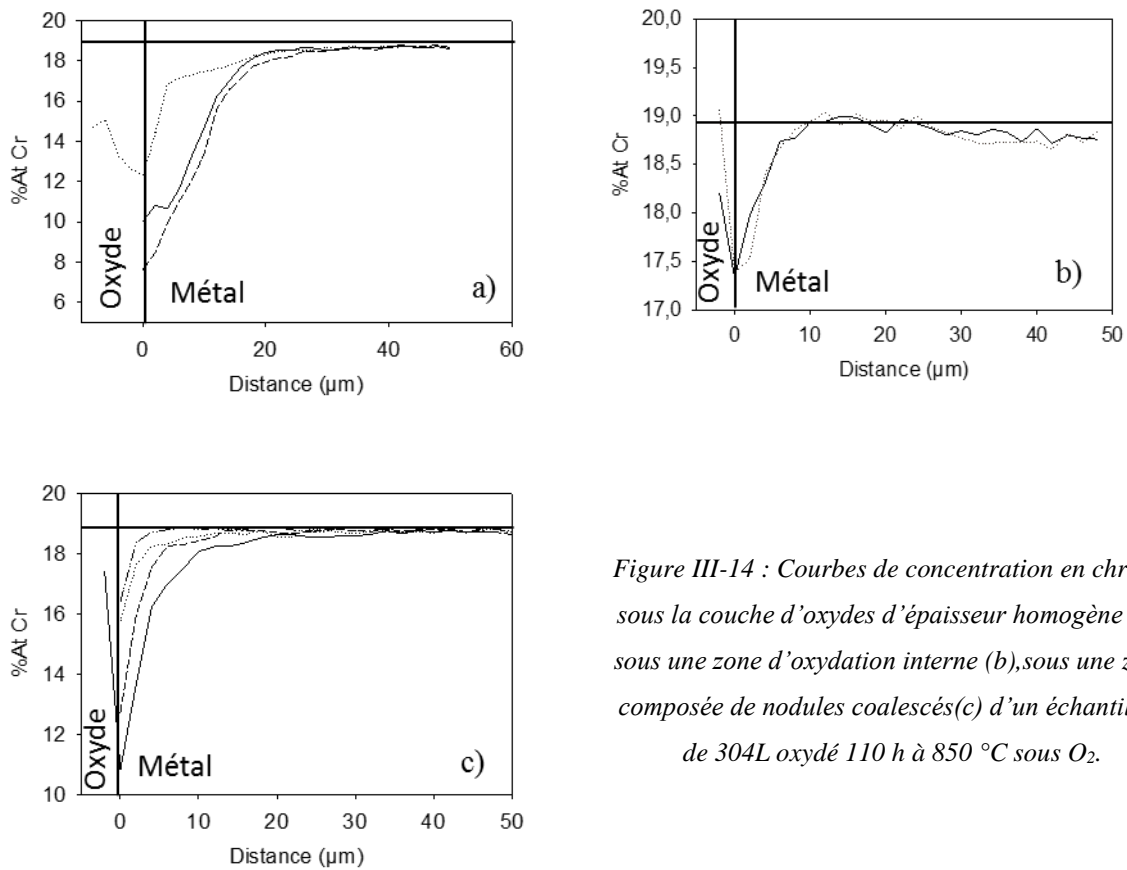


Figure III-14 : Courbes de concentration en chrome sous la couche d'oxydes d'épaisseur homogène (a), sous une zone d'oxydation interne (b), sous une zone composée de nodules coalescés (c) d'un échantillon de 304L oxydé 110 h à 850 °C sous O₂.

La différence majeure provient de la longueur de la zone appauvrie en chrome. En effet, sur le bord de l'amas de nodules (profil n°4), celle-ci a la même longueur que sous les restes de couche protectrice, à savoir 50 μm de longueur. Pour les profils les plus proches du centre de l'amas de nodules, la longueur déchromée mesurée est faible. Celle-ci atteint 8 μm de longueur pour un profil mesuré à une distance de 70 μm du bord de l'amas. La progression du nodule est plus rapide que les phénomènes de diffusion du Cr qui aboutissent à l'appauvrissement en chrome du substrat.

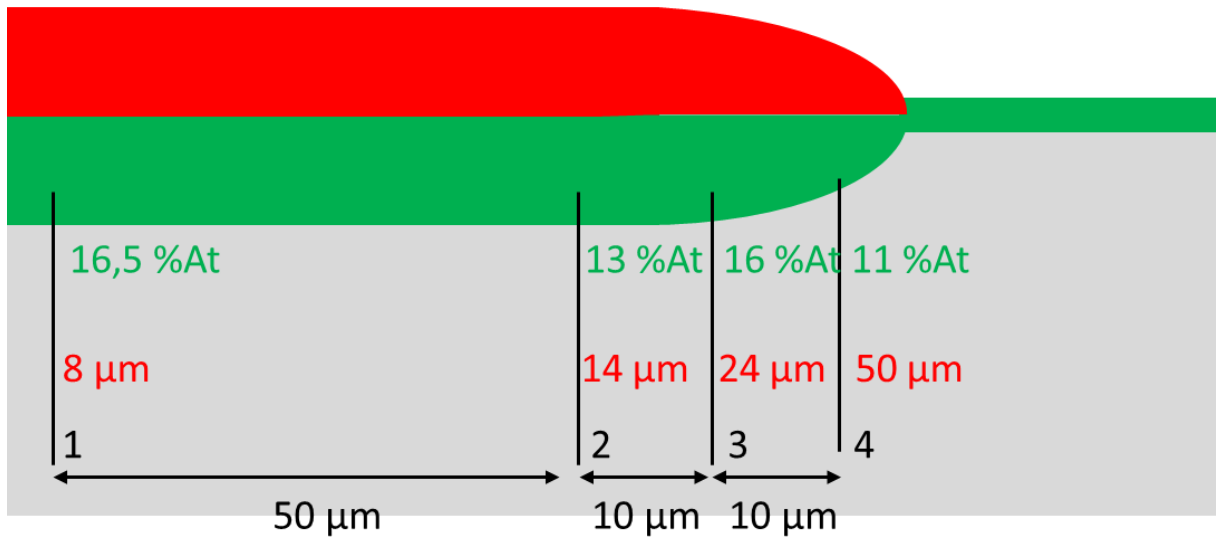


Figure III-15 : Emplacement de mesure des profils de concentration en chrome tracés en Figure III-14 (c), indiquant en rouge la longueur de déplétion en chrome associée à chaque profil et en vert le taux de chrome à l'interface.

Ces observations montrent que les nodules et la zone d'oxydation interne se développent dans la zone déchromée formée lors du stade protecteur. La zone appauvrie en Cr située sous ces microstructures est courte. Cela indique que la formation et la progression de ces deux structures sont rapides.

4. Microstructure caractéristique de l'oxydation catastrophique: échantillon oxydé 312 h.

4.1 Surface de la couche d'oxydes.

La couche d'oxydes a considérablement écaillé lors du refroidissement. Quelques zones intactes peuvent cependant être distinguées à sa surface, comme présenté sur la Figure III-16.

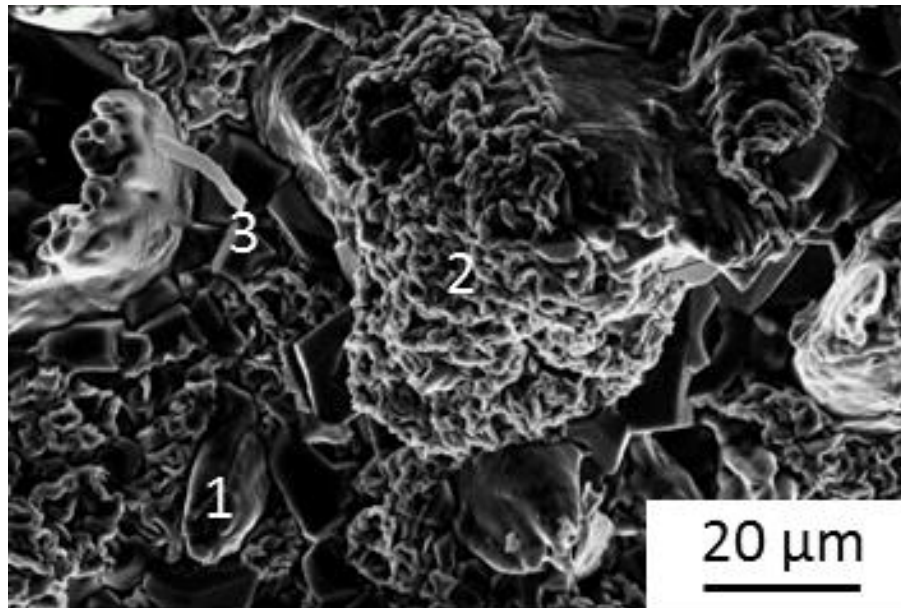


Figure III-16 : Micrographie de surface (MEB-SE) d'un échantillon de 304L oxydé 312 h à 850 °C sous O₂.

Les oxydes présents à la surface de la couche d'oxydes adoptent trois morphologies différentes :

- Quelques colonnes d'oxyde aux parois lisses (notées 1 sur la Figure III-16).
- Des oxydes vermiculaires (notés 2 sur la Figure III-16)
- Quelques plaquettes géométriques (notées 3 sur la Figure III-16) semblables aux cristallites observées en surface de l'échantillon oxydé pendant 48 h.

Dans la littérature, les deux premières morphologies sont généralement attribuées à des oxydes de fer, tandis que les cristaux et plaquettes géométriques sont attribués à des oxydes de chrome [Huntz 2007].

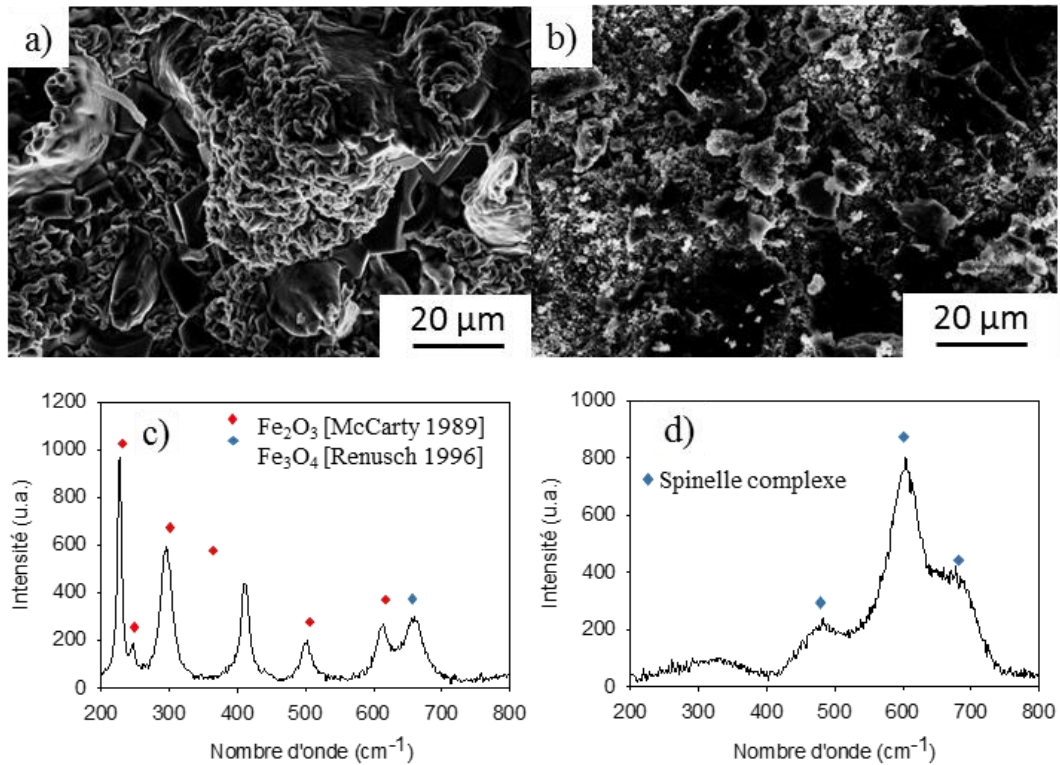


Figure III-17 : Micrographies de surface (MEB-SE) de zones non écaillée (a) et écaillée (b) d'un échantillon de 304L oxydé 312 h à 850 °C sous O₂, et spectres Raman caractéristiques (moyenne de 6 spectres-c, moyenne de 4 spectres-d) observés sur la surface d'un échantillon de 304L oxydé 312 h à 850 °C sous O₂.

Le spectre Raman moyen de la surface non écaillée de la couche d'oxydes, telle que représentée sur la Figure III-17-c a été réalisé. Il présente les pics caractéristiques de l'hématite Fe₂O₃ (indexés à l'aide des données de McCarty et Boehme) [McCarty and Boehme 1989]. Le pic supplémentaire à 668 cm⁻¹ est caractéristique de la magnétite Fe₃O₄ (indexé à l'aide des données de Rensch *et al.* [Rensch 1996]). Ainsi, la surface de l'oxyde est composée majoritairement d'oxydes de fer.

Le deuxième spectre moyen de la Figure III-17-d est obtenu sur la surface écaillée de la couche d'oxydes. Il présente un pic de forte intensité à 605 cm⁻¹ avec un épaulement à 676 cm⁻¹, ainsi qu'un pic d'intensité plus faible à 483 cm⁻¹. Il s'agit probablement d'un oxyde type solution solide spinelle complexe [McCarty and Boehme 1989].

4.2 Microstructure en coupe de la couche d'oxydes

La Figure III-18 montre la couche d'oxydes en coupe transverse. Quelques rares zones non écaillées sont visibles. L'épaisseur totale de la couche d'oxydes est d'environ 100 µm. D'après les résultats de spectroscopie Raman obtenus sur la couche d'oxydes intacte (Figure III-17-c), la partie supérieure est composée majoritairement d'hématite.

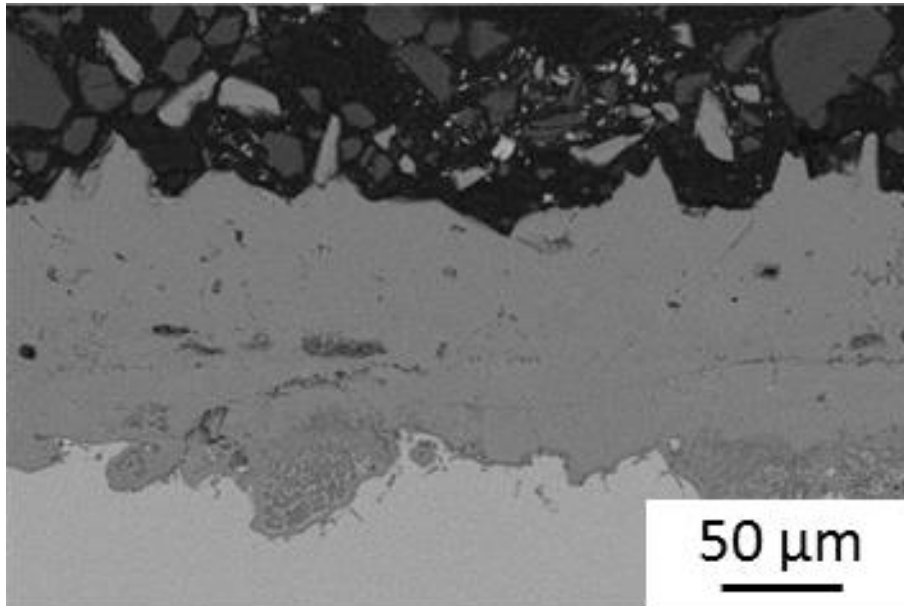


Figure III-18 : Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE) d'un échantillon de 304L oxydé 312 h à 850 °C sous O₂.

Des zones d'oxydation interne apparaissent sous l'épaisse couche d'oxydes riche en fer. Ces zones d'oxydation interne, ancrées dans l'acier, sont également présentes dans les zones écaillées de la couche d'oxydes (Figure III-19-a). Elles sont constituées des mêmes phases que lors du stade précédent (matrice métallique, îlots d'oxyde, pores et oxydes riches en chrome le long des joints de grains du métal sous-jacent), mais leur répartition est différente.

On n'observe plus de zones d'oxydes riches en chrome perpendiculaire à la couche d'oxyde, le long des anciens joints de grains du métal. À présent, ces zones entourent et délimitent les zones d'oxydation interne. Ils forment une couche d'épaisseur homogène de quelques micromètres. Cette couche sera appelée « couche bordure » par la suite (notée 1 sur la Figure III-19-a). Par endroits, des oxydes riches en chrome et en fer peuvent être détectés au-delà de cette couche, plus profondément dans le métal (notés 2 sur la Figure III-19-a).

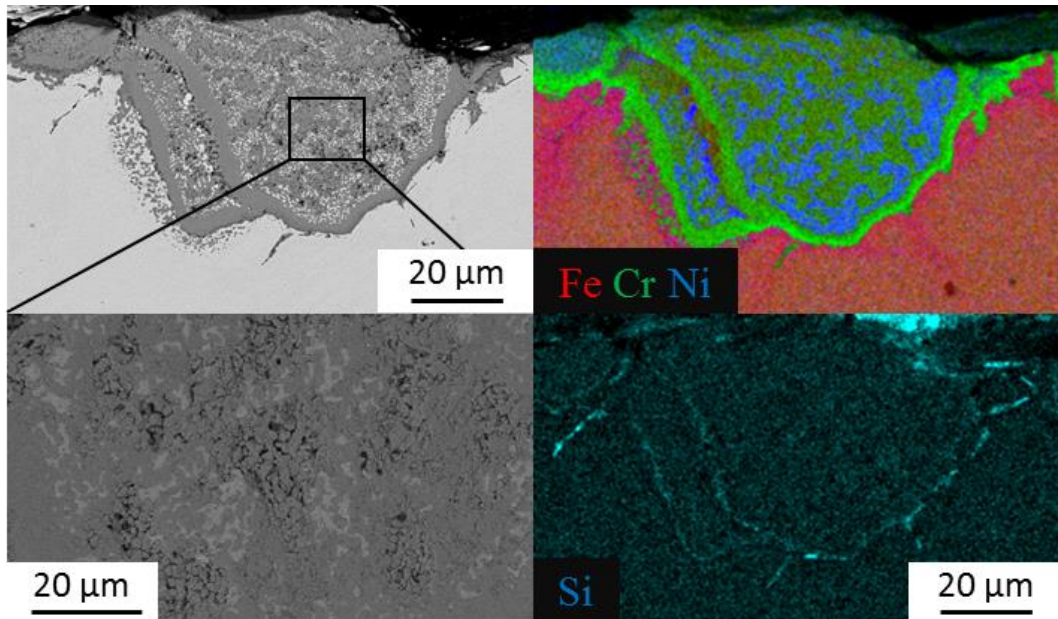


Figure III-19 : Micrographies en coupe transverse (MEB-BSE-a et c) et cartographies EDX des éléments Fe-Cr-Ni (b) et Si (d) d'un échantillon de 304L oxydé 312 h à 850 °C sous O₂.

La matrice métallique riche en fer et en nickel (notée 3 sur la Figure III-19-b) ainsi que les îlots de taille micrométrique d'oxyde riche en chrome et en fer (notés 4 sur la Figure III-19-b) sont répartis de manière homogène dans la zone d'oxydation entourée par la couche d'oxydes bordure.

Des pores, visibles sur la Figure III-19-c, sont présents à l'intérieur de toute la zone d'oxydation interne. Lorsque l'oxydation interne s'étend au-delà de la couche bordure, de nombreux pores peuvent être observés sous la couche bordure, comme présenté sur la Figure III-20.

De la silice SiO₂, provenant de l'oxydation interne du silicium, est présente sous forme d'un film discontinu sous la couche bordure riche en Cr (Figure III-19-d).

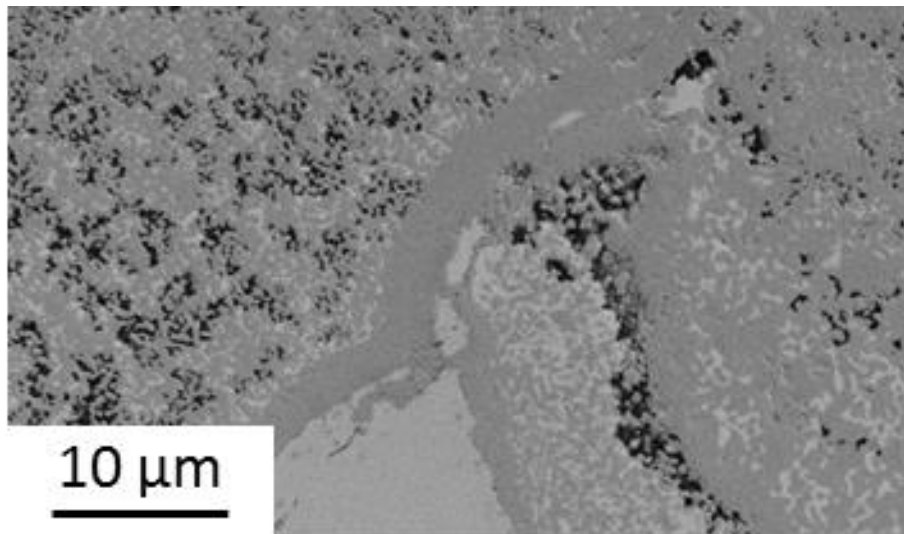


Figure III-20 : Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE) des pores d'une zone d'oxydation interne au-delà de la couche bordure d'un échantillon de 304L oxydé 312 h à 850 °C sous O₂.

Pour mieux caractériser la microstructure et la composition des différentes phases, deux analyses complémentaires ont été conduites : l'observation au MET et MET-EDX d'une lame mince réalisée par FIB dans la zone d'oxydation interne (Figures III-21 et III-22) et une cartographie obtenue par spectroscopie Raman (Figure III-23).

L'observation au MET des grains d'oxyde de la zone d'oxydation interne montre que leur composition n'est pas homogène (Figure III-21). Ils sont riches en fer et chrome. Leur taux de fer est variable et complémentaire du taux de chrome, *i.e.* lorsque l'un augmente, l'autre diminue. Ces deux concentrations peuvent varier d'un grain à son voisin, voire à l'intérieur d'un grain. De nombreuses inclusions de petite taille d'oxyde de silicium sont réparties dans les grains d'oxyde et à leur surface.

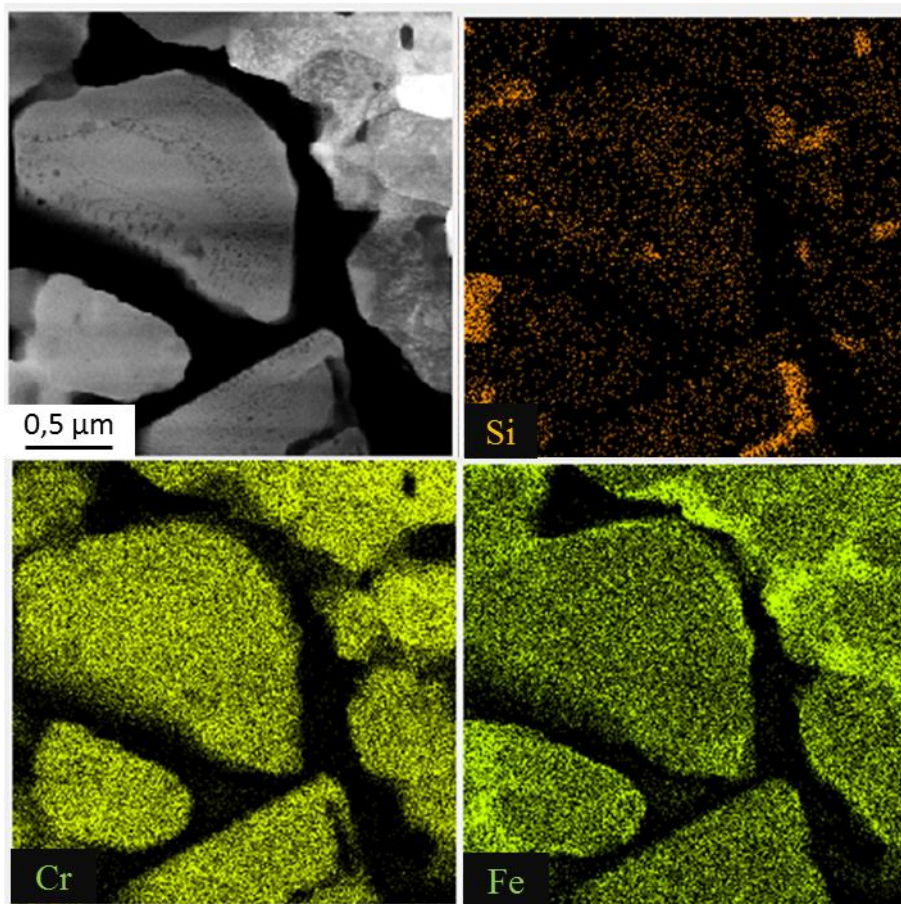


Figure III-21 : Cartographie EDX (MET) d'une lame mince, prélevée dans la zone d'oxydation interne d'un échantillon de 304L oxydé 312 h à 850 °C sous O₂.

La cartographie MET-EDX de la Figure III-22 s'intéresse plus précisément aux zones non oxydées qui apparaissent en blanc sur l'image MET de la Figure III-22-a. Ces zones non oxydées sont riches en nickel et en fer. La présence de telles inclusions métalliques riches en nickel au sein de zones d'oxydation interne a déjà été reportée dans la littérature pour des aciers austénitiques [Jepson 2008, Karimi 2008, Goutier 2010, Hansson 2010, Kim 2013, Lyta 2013, Jonsson 2016].

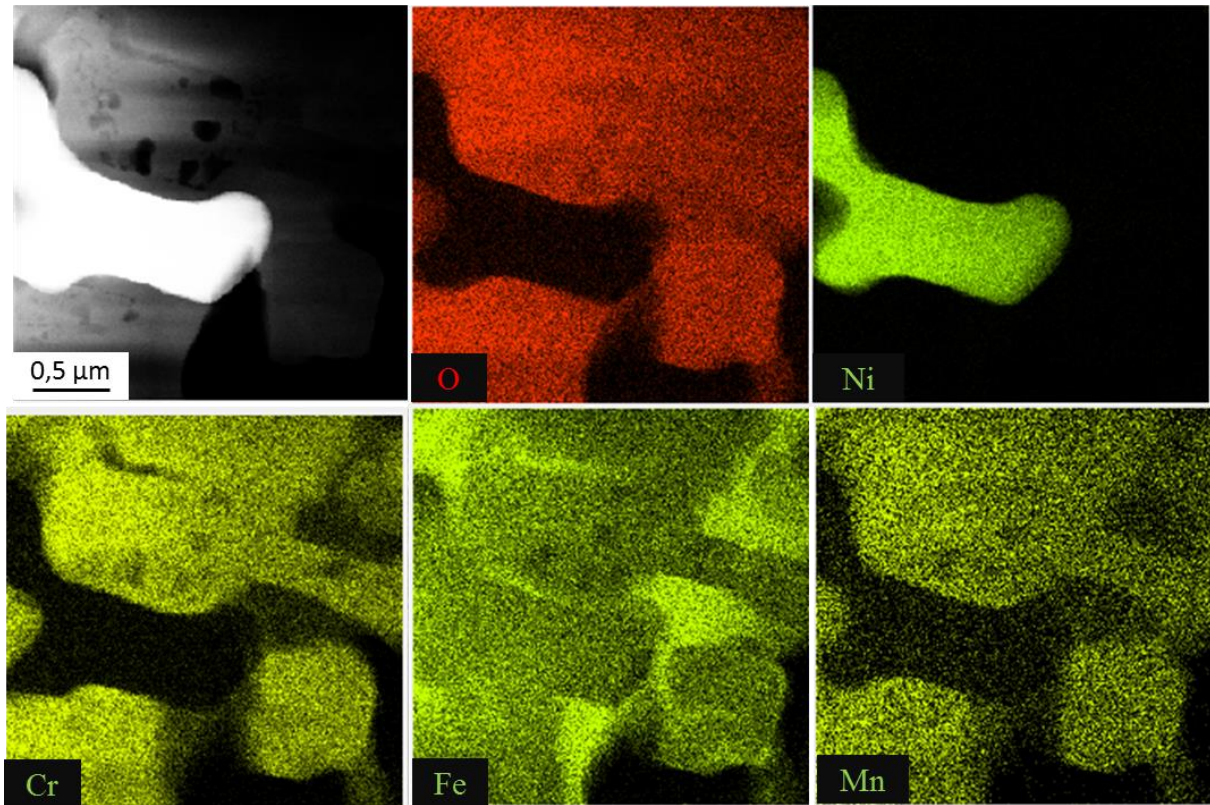


Figure III-22 : Cartographie EDX (MET) d'une lame mince, prélevée dans la zone d'oxydation interne d'un échantillon de 304L oxydé 312 h à 850 °C sous O₂.

La cartographie Raman de la Figure III-23-a a été réalisée sur la zone d'oxydation interne de la Figure III-19. Cette cartographie permet de préciser la nature chimique des différentes phases. Pour chaque phase identifiée, un spectre extrait de la cartographie Raman est représenté sur les Figures III-23-b, c et d. Les îlots d'oxyde au cœur de la zone d'oxydation interne (zone 1 sur la Figure III-23) sont des oxydes de structure corindon $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$ ou spinelle $(\text{Fe, Cr, Mn})_3\text{O}_4$ avec présence locale de composés définis comme FeCr_2O_4 comme indiqué par les Figures III-23-b et III-23-c.

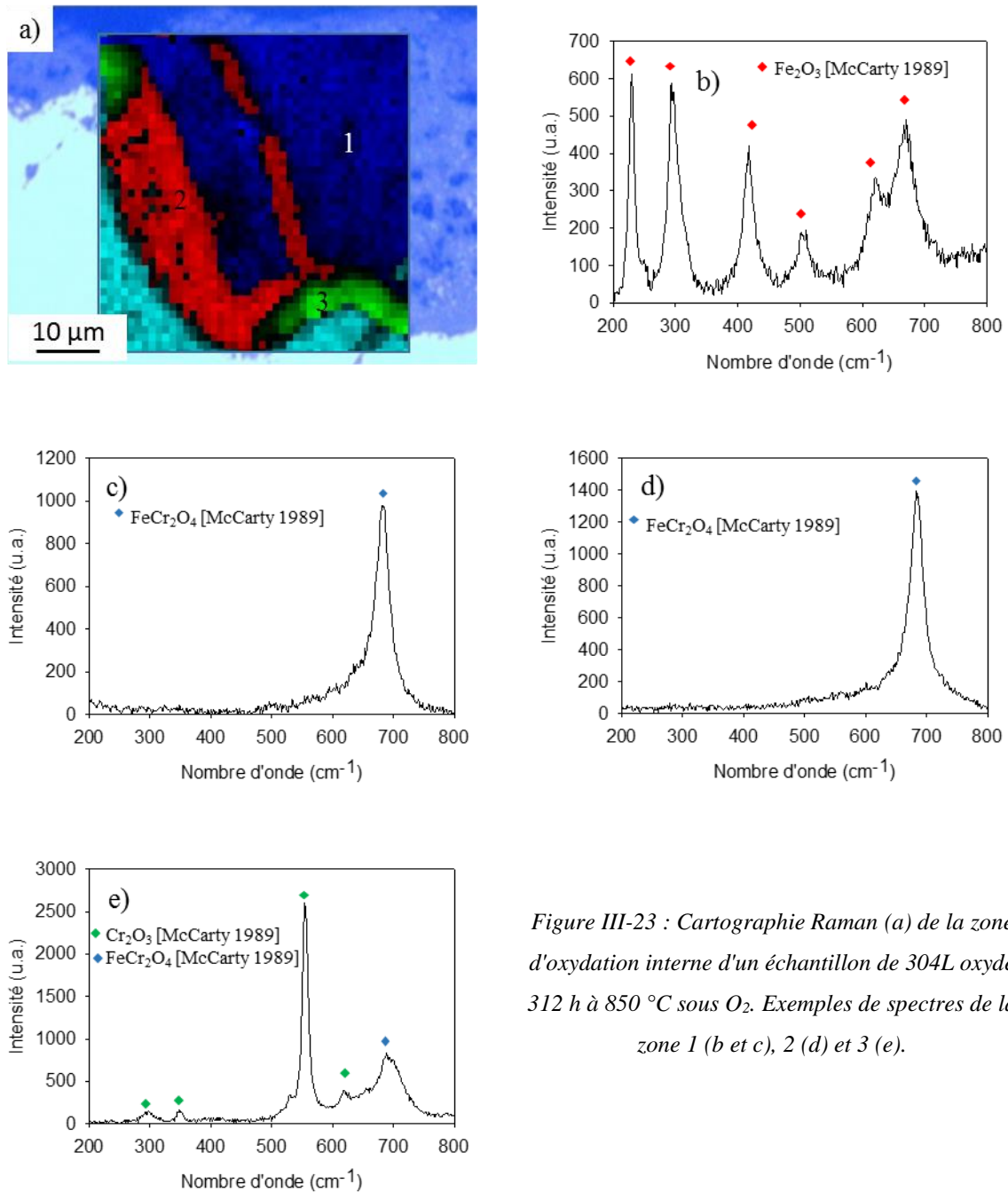


Figure III-23 : Cartographie Raman (a) de la zone d'oxydation interne d'un échantillon de 304L oxydé 312 h à 850 °C sous O₂. Exemples de spectres de la zone 1 (b et c), 2 (d) et 3 (e).

La couche bordure entre la zone d'oxydation interne et le métal présente deux compositions : soit Cr₂O₃, soit FeCr₂O₄. Là où de l'oxydation interne a eu lieu au-delà de la couche bordure (noté 2 sur la Figure III-23-a dans la zone rouge), celle-ci est de composition FeCr₂O₄, comme illustré par l'indexation du spectre de la Figure III-23-d. Aux endroits où aucune oxydation interne n'est décelée au-delà de la couche bordure (noté 3 sur la Figure III-23-a dans la zone verte), celle-ci est de composition majoritairement Cr₂O₃ comme montré par le spectre de la Figure III-23-d. On note une contribution mineure de spinelle, probablement FeCr₂O₄.

A posteriori, les différentes compositions de la couche bordure déterminées par spectroscopie Raman sont visibles sur la cartographie EDX du chrome présentée sur la Figure III-24-b. Ainsi, sur le bas et le bord latéral droit de la zone d'oxydation interne, la composition de la couche bordure est Cr₂O₃ et la couleur est plus vive sur l'image EDX. Sur la partie gauche de la zone d'oxydation interne, la composition de la couche bordure est FeCr₂O₄ et correspond à une couleur moins vive et une répartition plus homogène sur l'épaisseur de la couche.

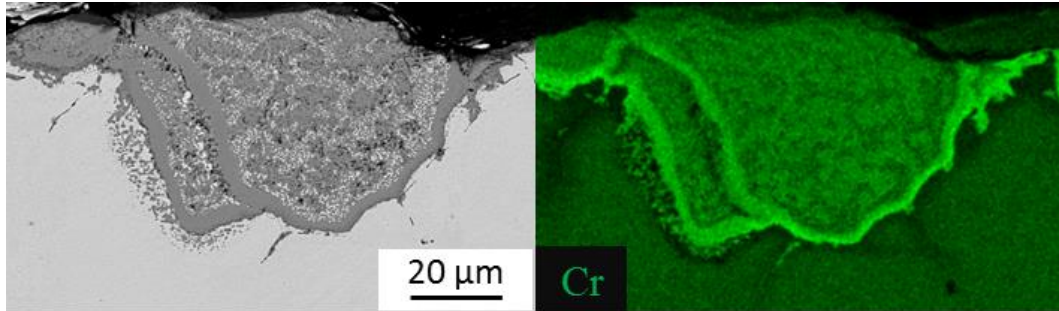


Figure III-24 : Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE-a) et cartographie EDX de l'élément Cr (b) d'un échantillon de 304L oxydé 312 h à 850 °C sous O₂.

De plus, là où la couche bordure est majoritairement de composition Cr₂O₃, il n'y a pas de progression de l'oxydation interne au-delà de cette couche. Inversement, là où la couche bordure est de composition FeCr₂O₄, l'oxydation interne a progressé au-delà. Ceci laisse penser que la couche bordure se forme initialement avec la composition Cr₂O₃. Elle est ensuite progressivement convertie en FeCr₂O₄ non protecteur, ce qui entraîne la progression de l'oxydation plus profondément dans le métal.

4.3 Relation de l'oxyde avec le substrat métallique

Pour aller plus loin dans la compréhension de la formation et de l'évolution de la couche bordure, l'étude de l'approvisionnement en chrome de cette couche, mais également de son emplacement vis-à-vis des grains et joints de grains du substrat sous-jacent est entreprise.

4.3.1 Relation entre la localisation de la zone d'oxydation interne et la microstructure de l'acier

La relation entre la forme de l'oxydation interne et le substrat a été étudiée par analyse EBSD, dont une image est présentée sur la Figure III-25. Les images EBSD montrent que l'oxydation interne s'est étendue jusqu'à rencontrer un joint de grain. Ceci confirme que la couche bordure entre la zone d'oxydation interne et métal est située à l'emplacement des anciens joints de grains du substrat. La vitesse de diffusion plus élevée du chrome le long des joints de grains permet la formation de la couche bordure, qui stoppe momentanément la progression de l'oxydation interne.

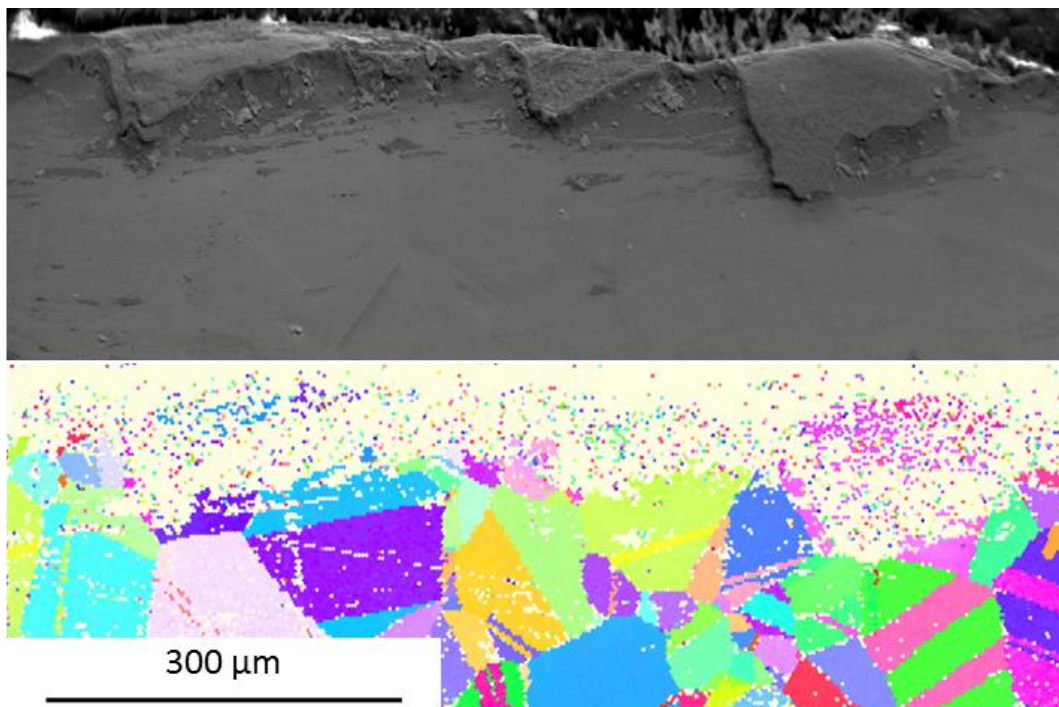


Figure III-25 : Micrographie MEB-BSE et cartographie d'orientation EBSD de l'austénite au niveau de zones d'oxydation interne pour un échantillon de 304L oxydé 312 h à 850°C sous O₂.

4.3.2 Caractérisation de la zone de déplétion en chrome dans le substrat sous-jacent.

Des profils de concentration en chrome dans l'acier ont été mesurés par microsonde à plusieurs endroits perpendiculairement à l'interface métal/couche bordure. Les analyses ponctuelles des profils de concentration apparaissent très clairement sur la micrographie de la Figure III-26-a. Les profils tracés sur la Figure III-26-b correspondent à ceux obtenus sur la gauche de la zone d'oxydation interne, orientés selon la normale à la couche bordure non-protectrice FeCr₂O₄. Les profils tracés sur la Figure III-25-c correspondent à ceux obtenus sur la droite de la zone d'oxydation interne, orientés selon la normale à la couche bordure protectrice Cr₂O₃. Les profils tracés sur la Figure III-26-d correspondent à ceux mesurés en-dessous de la zone d'oxydation interne où la couche bordure est Cr₂O₃.

Pour les profils 1, 2 et 3 situés à gauche de la zone d'oxydation interne où la couche bordure FeCr₂O₄ n'est plus protectrice, le taux de chrome à l'interface métal-oxyde de 10 à 12 %at. Par contre, l'étendue de la déchromisation n'est pas homogène. En effet, si les profils 2 et 3 présentent une stabilisation rapide du taux de chrome à des valeurs proches de celui mesuré à cœur (19 ± 0.2 %at), le profil 1 est beaucoup plus étendu. Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu de la plus forte proximité de ce profil avec la surface de l'échantillon.

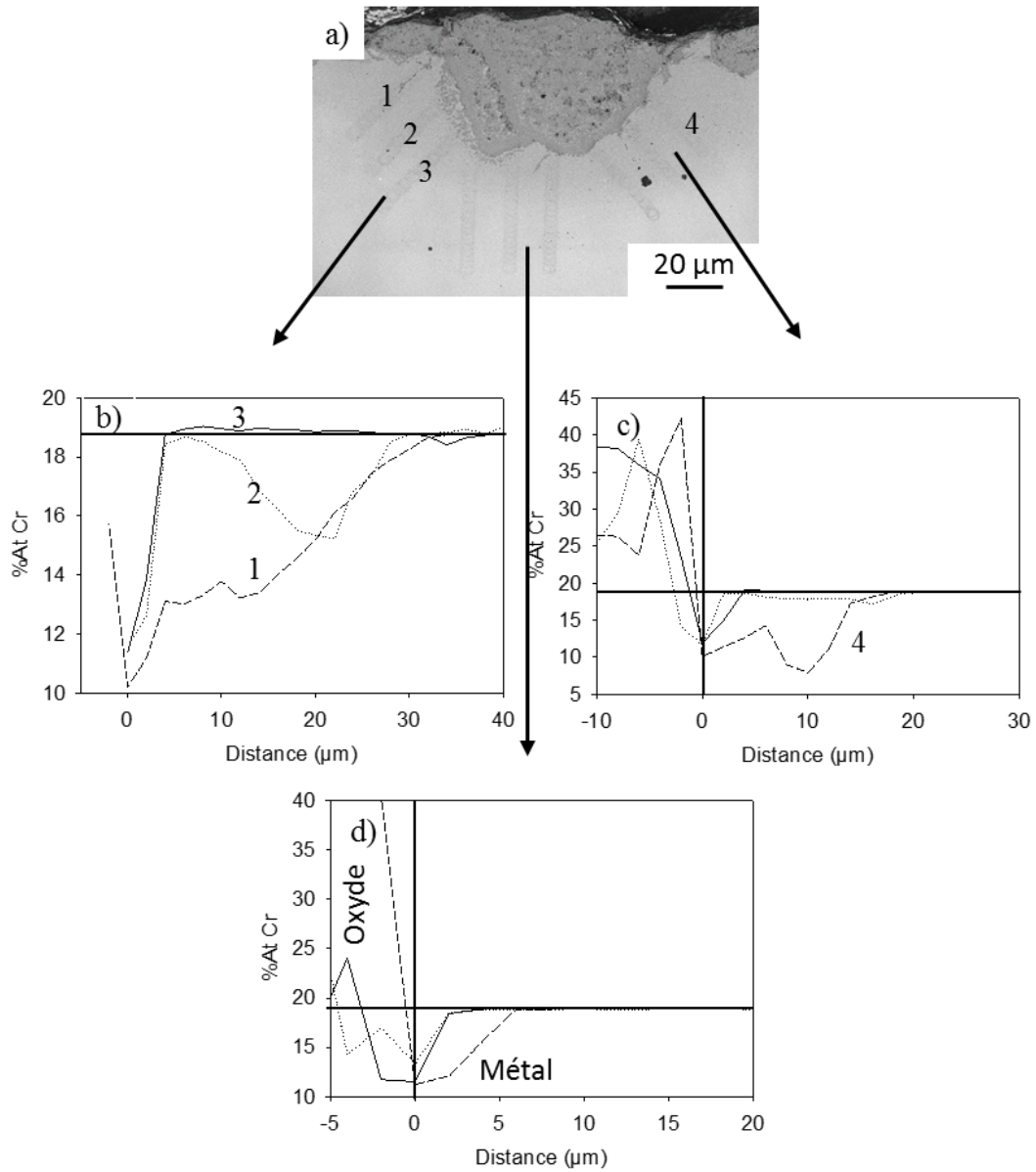


Figure III-26 : Micrographie en coupe transverse (a) (MEB-BSE à 3 eV de tension d'accélération) d'un échantillon de 304L oxydé 312 h à 850 °C sous O₂. Profils de concentration en chrome dans le métal et à partir de la couche bordure FeCr₂O₄ latérale (b), de la couche bordure latérale Cr₂O₃ (c), de la couche bordure Cr₂O₃ inférieure (d).

Au bas de la zone d'oxydation interne, sous la couche bordure, le taux de chrome dans l'acier est de 11 à 13 %at, pour une longueur de zone déchromée de 2 à 6 μm (Figure III-25-d). Ceci pourrait être le signe d'une croissance rapide de la zone d'oxydation interne dans l'acier préalablement déchromé par la formation de la couche protectrice initiale. Cependant, on peut aussi supposer que la couche bordure étant située le long d'un ancien joint de grain du métal, elle a bénéficié d'un apport de chrome efficace par diffusion intergranulaire ce qui a limité l'appauvrissement en Cr de la matrice austénitique.

5. Mécanisme de l'oxydation catastrophique

Le mécanisme repose sur trois étapes.

- La première étape est la transition du stade d'oxydation protecteur au stade non protecteur. Ce processus est étudié principalement à partir des différences entre les échantillons oxydés 48 et 110 h. La formation des nodules d'oxyde de fer est étudiée à partir des observations faites sur l'échantillon oxydé 110 h.
- La seconde étape concerne l'oxydation interne et sa progression. Le mécanisme de formation et de progression de la zone d'oxydation interne est expliqué principalement à partir des observations réalisées sur les échantillons oxydés durant 110 h et 312 h.
- La troisième étape est l'évolution de la composition de la couche bordure qui est étudiée à partir des résultats obtenus pour l'échantillon oxydé 312 h.

La description de ce mécanisme s'appuiera également sur des considérations thermodynamiques. Les fractions volumiques de phases en fonction de l'activité en oxygène pour l'acier 304L à 850 °C ont été calculées à l'aide de ThermoCalc et de la base de données TCFE7 puis tracées sur la Figure III-27-a. De même, les compositions en fraction atomique des phases oxydes de structure corindon et spinelle ont été calculées puis tracées sur les Figures III-27-b et III-27-c respectivement. Cependant, une approche purement thermodynamique n'est pas suffisante, puisque le transport de matière s'effectue par diffusion à l'état solide et constitue l'étape limitante du processus réactif. La cinétique ne peut donc pas être écartée. Cinétique et thermodynamique doivent être associées pour comprendre la formation et l'évolution des oxydes.

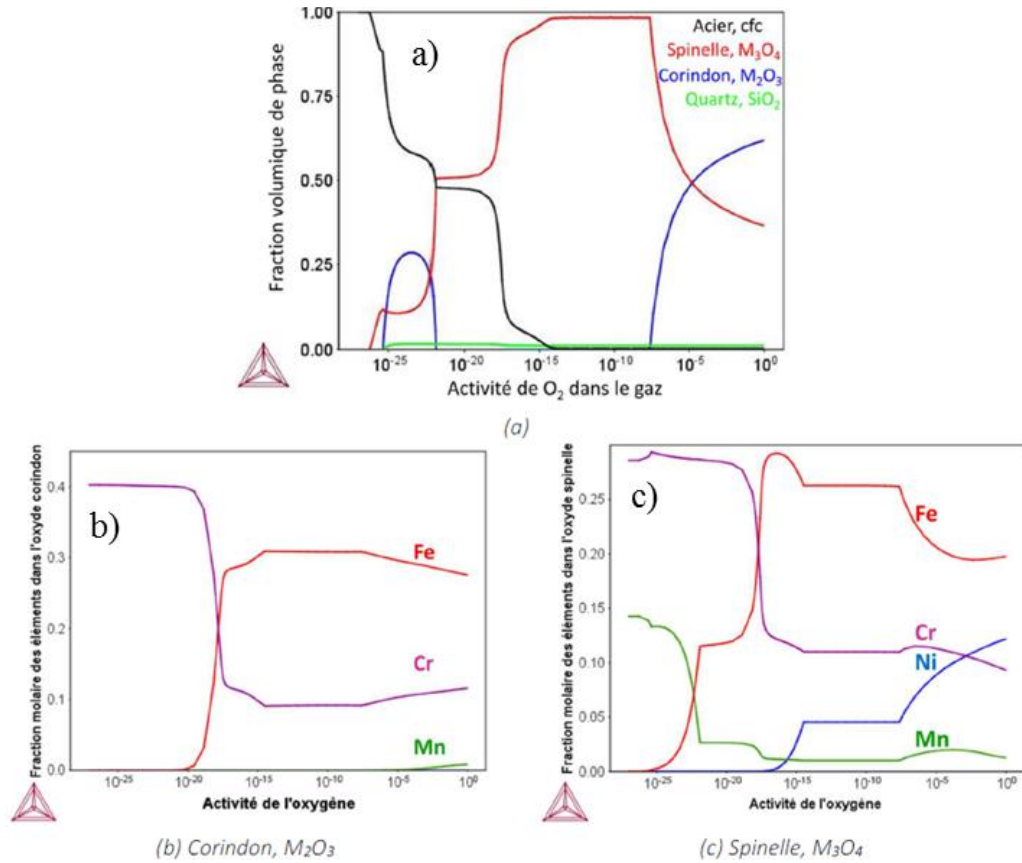
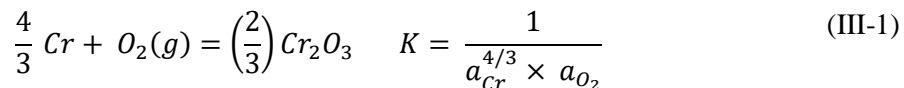


Figure III-27: Fractions volumiques des phases en fonction de l'activité d'oxygène (a), Fractions molaires des éléments présents dans les phases corindon M₂O₃ (b) et spinelle M₃O₄ (c) à 850 °C calculées avec ThermoCalc (TCFE7).

5.1 Perte du caractère protecteur

Dans les premiers instants de l'oxydation, la chromine Cr₂O₃, oxyde le plus stable thermodynamiquement, se forme à l'interface acier/gaz, avec à son extrême surface du chromite de manganèse MnCr₂O₄ [Riffard 2008]. D'après la Figure III-27-a, la présence de chromine fixe l'activité de l'oxygène à l'interface acier/oxyde à la valeur de 10⁻²⁶. La réaction de formation de la chromine et sa constante d'équilibre peuvent s'écrire :



La consommation du chrome entraîne une baisse de son activité a_{Cr}. D'après l'expression de la constante d'équilibre, la diminution de l'activité du chrome a_{Cr} est liée à une augmentation de l'activité de l'oxygène a_{O₂}. Ainsi, l'activité de l'oxygène augmente, jusqu'à atteindre une valeur à laquelle il peut thermodynamiquement réagir avec d'autres éléments d'alliage.

La formation de l'oxyde spinelle FeCr₂O₄ peut alors avoir lieu. Par conséquent, la consommation du Cr et son appauvrissement dans la matrice conduit à un enrichissement progressif en fer de la couche de Cr₂O₃ qui résulte en sa conversion en un spinelle FeCr₂O₄ moins protecteur. Les nodules observés se situent au centre des grains du substrat, ce qui paraît cohérent avec cette interprétation. En effet, la perte du caractère protecteur de la couche d'oxydes se produit principalement en aplomb du centre des grains du métal, en raison de la faible diffusion en volume du chrome par rapport à celle existant aux joints de grains de l'acier.

Cette localisation de la perte du caractère de préférence au centre des grains observée, parle en faveur du mécanisme de la rupture chimique intrinsèque décrit au Chapitre I. Le mécanisme de rupture chimique intrinsèque permet également d'expliquer que le nickel ne s'oxyde pas. Cependant, les taux de chrome mesurés par microsonde sous les oxydes sont de l'ordre de 5 à 10 %at et se situent en dessous des valeurs critiques proposées par Evans *et al.* [Evans 1999], à savoir 16 % at pour un acier Fe-20Cr-25Ni à 900°C. Ces taux de chrome mesurés sont également supérieurs aux taux de chrome critiques associés à la rupture chimique intrinsèque. Il est donc difficile d'affirmer que le mécanisme à l'œuvre est seulement la rupture chimique intrinsèque. Plusieurs phénomènes pourraient participer à déstabiliser la couche d'oxydes. Des instabilités cinétiques par exemple pourraient jouer un rôle, à travers une vitesse de croissance de l'oxyde localement plus rapide, et un approvisionnement en chrome localement plus faible. Des endommagements à travers des micro-fissures ou des pores pourraient également participer à déstabiliser la couche d'oxydes. Ainsi, le mécanisme exact de la perte du caractère protecteur de la couche d'oxydes est complexe et reste difficile à déterminer.

La formation des nodules depuis le centre d'un grain à la surface de l'acier a été étudiée dans la littérature pour des atmosphères humides [Halvarsson 2006] ou carburantes [Gheno 2012]. Au début de l'oxydation catastrophique, à l'aplomb des joints de grains, l'oxyde reste protecteur grâce à l'apport en Cr à leur niveau. Sa conversion progressive en FeCr₂O₄ survient localement depuis le centre des grains à la surface du substrat métallique. La vitesse de diffusion du fer dans l'oxyde spinelle présent au centre du grain est plus élevée que celle du chrome [Topfer 1995], de trois ordres de grandeur par exemple à 1 200 °C. Les oxydes spinelles formés au centre des grains deviennent alors des chemins de diffusion préférentiels pour les flux anionique interne d'oxygène et cationique externe de fer. La croissance des nodules s'effectue radialement à partir de la zone non protectrice, avec une moitié externe d'oxydes riches en fer et une moitié interne d'oxydes riches en chrome. Le mécanisme de croissance des parties externe et interne d'un nodule est illustré sur la Figure III-28.

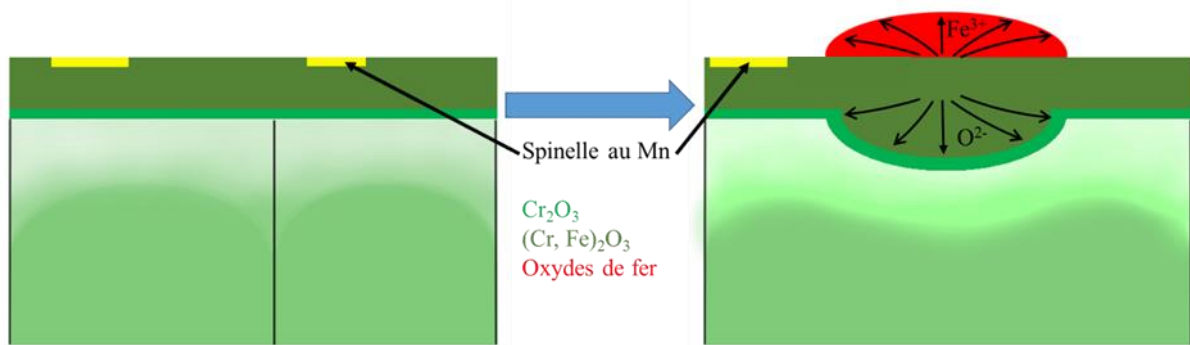


Figure III-28 : Représentation schématique de la formation des nodules à travers la croissance externe de $(Fe, Cr)_2O_3$ par transport cationique, et interne de $(Cr, Fe)_3O_4$ par transport anionique.

Après la croissance « verticale » initiale, les nodules croissent latéralement, convertissant la couche protectrice en oxydes de fer dans la partie externe, et des oxydes spinelles riches en fer et en chrome croissent dans la partie interne. L'activité élevée en O₂ de ces oxydes va déstabiliser les restes de chromine qui seront alors convertis en spinelle FeCr₂O₄. Halvarsson *et al.* ont pu mettre en évidence que les restes de cette couche peuvent garder une composition distincte de celle des oxydes voisins, ce qui permet de continuer à localiser sa position bien après l'apparition de l'oxydation catastrophique [Halvarsson 2006].

La formation de pores à l'interface métal/oxyde est liée à la croissance externe de l'oxyde. Les lacunes créées par la diffusion des cations vers l'interface externe diffusent, coalescent et donnent naissance à des cavités [Kofstad 1988, Lyta 2013]. Les lacunes et cavités peuvent entraîner la création de chemins préférentiels de diffusion de l'oxygène ainsi qu'une dégradation de la tenue mécanique de la couche d'oxydes.

5.2 Oxydation interne

L'oxydation interne se produit dans la zone déchromée en-dessous des nodules. Les observations expérimentales ont montré que la formation des grains d'oxyde se fait en incorporant du chrome et du fer. A cause de la déchromisation, l'apport de chrome n'est pas suffisant pour entraîner la formation exclusive de FeCr₂O₄. Ceci entraînerait plutôt la formation de grains micrométriques de spinelle FeFe_{2-x}Cr_xO₄. La formation de cet oxyde spinelle Fe-Cr non stœchiométrique dans le cœur de la zone d'oxydation interne est corroborée par la littérature [Cheng 2016]. Un gradient de microstructure et de composition de la zone d'oxydation interne peut être observé (110 h, Figure III-13). Au plus près de la surface de l'échantillon, les oxydes spinelle Fe-Cr sont moins nombreux et de taille plus importante, la matrice métallique est plus riche en nickel.

Le nickel est sous forme métallique et n'est pas présent dans la composition des oxydes. Ceci peut être expliqué à partir de la composition des oxydes spinelles en fonction de la pression partielle en O₂ calculée à l'aide de ThermoCalc et tracée sur la Figure III-28-c. D'après ce diagramme, la pression partielle en dioxygène doit être d'au moins 10⁻¹⁶bar pour que l'oxyde spinelle contienne du nickel. Si la conversion de Cr₂O₃ en FeCr₂O₄ a entraîné une augmentation locale de l'activité de l'oxygène à l'interface métal/oxyde de 10⁻²⁶ à 10⁻²², celle-ci n'est encore pas suffisante pour permettre la formation d'un spinelle (Fe, Cr, Ni)₃O₄. Si la pression partielle d'oxygène n'augmente pas suffisamment pour oxyder le nickel, ceci indique qu'il y a toujours une réaction en cours, qui maintient la pression à son niveau. Il s'agit de la formation du spinelle (Fe, Cr)₃O₄. La présence de nickel métallique permet d'argumenter en faveur d'un mécanisme de rupture chimique. Dans le cas d'une rupture mécanique, la présence de fissure peut engendrer une augmentation de l'activité de l'oxygène et l'oxydation du nickel.

La zone d'oxydation interne, constituée de phases oxyde et phases métallique micrométriques, contient de nombreuses interfaces oxyde-métal, métal-métal ou oxyde-oxyde. Ceci crée un réseau de diffusion rapide du fer et de l'oxygène. Lorsque l'oxydation interne atteint les joints de grains du substrat métallique, où l'apport de chrome est plus efficace, Cr₂O₃ se forme (par exemple pour l'échantillon 110 h sur la Figure III-13). La progression de cette couche bordure et du front d'oxydation sont présentés de manière schématique sur la Figure III-29.

Lorsque la couche bordure entoure complètement un ancien grain du substrat, la distribution et la taille des oxydes deviennent plus homogènes. Un grossissement des oxydes se produit. La force motrice pour ce grossissement est la minimisation de l'énergie d'interface. Ainsi, la surface de contact entre phases oxydes et phases métalliques diminue. De plus, les zones métalliques de solution solide Ni-Fe servent de sources de fer pour la croissance de la partie externe du nodule

[Jonsson 2013]. Au fur et à mesure de la consommation du fer, le métal piégé va laisser progressivement place à des cavités. (Figure III-20).

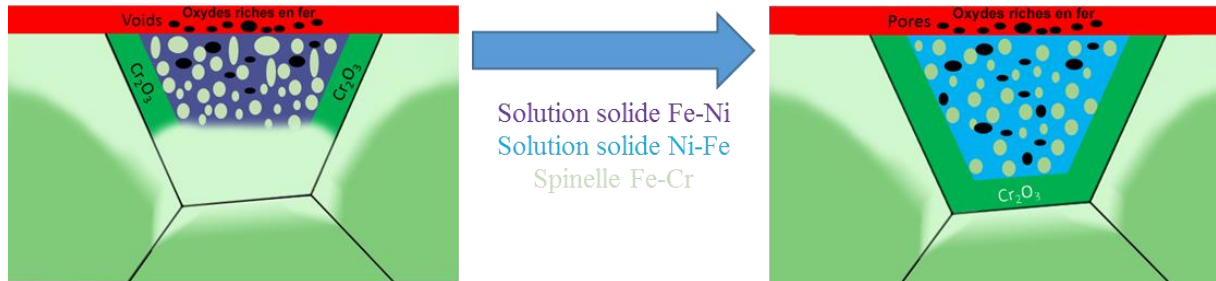


Figure 29 : Représentation schématique de la croissance de la zone d'oxydation interne, comportant des îlots d'oxyde spinelle $(Fe, Cr)_3O_4$ dans une matrice métallique solution solide (Fe, Ni) , et formation de la couche bordure Cr_2O_3 le long des joints de grains de l'acier.

5.3 Formation et déstabilisation de la couche bordure

La formation et l'évolution de la couche bordure sont cruciales pour comprendre la progression de l'oxydation interne. Cette couche correspond à la même description que la couche protectrice initiale : elle est riche en Cr, d'une épaisseur de quelques micromètres, dense et couvrante. Ce type de couche a déjà été mentionnée dans la littérature comme étant Cr_2O_3 [Evans 1990, Croll 2007, Essuman 2007, Goutier 2010] ou $FeCr_2O_4$ [Hansson 2010, Jonsson 2016].

L'observation des échantillons oxydés 110 et 312 h a permis de mettre en évidence que cette couche protectrice se situait aux joints de grains du substrat métallique. En effet, l'oxydation interne s'amorce à partir du centre d'un grain déchromé où la couche de Cr_2O_3 initiale a perdu son caractère protecteur. Puis, lorsque le front d'oxydation rencontre un joint de grain, la couche bordure de Cr_2O_3 se forme et peut entraîner la déchromisation des grains adjacents. Les profils de concentration en chrome (Figure III-25) réalisés sur l'échantillon oxydé 312 h ont permis de mettre en évidence que la déchromisation est plus importante à proximité de la surface. La cartographie Raman (Figure III-23) a montré que la perte du caractère protecteur de la couche est liée à la conversion de la couche bordure Cr_2O_3 en $FeCr_2O_4$. Ce mécanisme est illustré sur la Figure III-30.

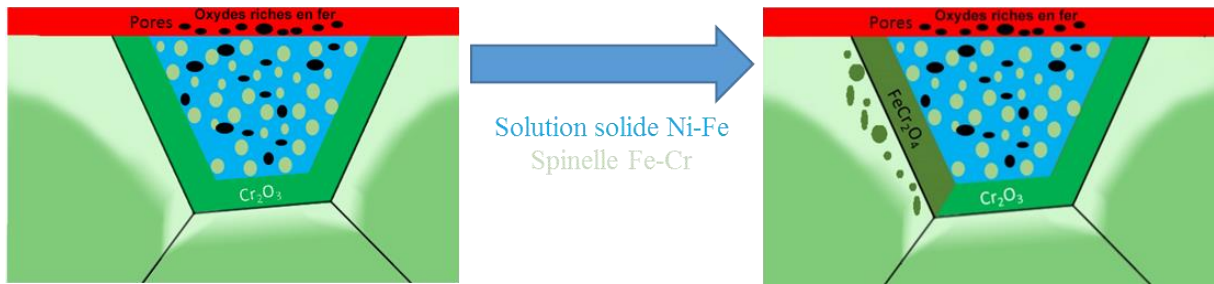


Figure III-30 : Représentation schématique de la progression semi-continue de l'oxydation interne à travers l'évolution de la composition de la couche bordure, de Cr₂O₃ à sa dépassivation en FeCr₂O₄ et reprise de l'oxydation interne.

Ce processus se répète. Le front d'oxydation progresse dans le métal jusqu'à rencontrer un nouveau joint de grains ou défaut cristallographique (macle par exemple), au niveau duquel une couche Cr₂O₃ se forme. Le front d'oxydation est alors stoppé, jusqu'à ce que l'apport de Cr soit devenu insuffisant pour aboutir à la conversion en FeCr₂O₄ de la couche bordure. La zone d'oxydation interne présente une alternance de couches spinelles denses riches en Cr et de couches composées d'îlots d'oxyde spinelle (Cr, Fe, Mn)₃O₄ piégés dans une matrice métallique Ni-Fe.

Dans la littérature, ce type de structure a été observé et donne lieu à deux types de microstructures. Karimi *et al.* ont mis en évidence la formation d'une microstructure en strates (Figure III-31), comportant le même type de phases, pour un acier AISI 304 oxydé sous air à 1 000 °C pendant 100h [Karimi 2008]. Jepson a également obtenu la formation de strates pour un acier inoxydable 304L oxydé à 1 100 °C pendant 2 h sous air ambiant, et également pour un acier 316L après 2 h à 1 000°C [Jepson 2008]. Le mécanisme proposé est que la couche bordure se forme lorsque, à l'intérieur du même grain du métal, le front d'oxydation atteint une profondeur à laquelle la teneur minimale en chrome pour former cette couche bordure est atteinte. Par conséquent, l'oxyde résultant est stratifié de manière indépendante des joints de grains de l'acier [Evans 1979, Jepson 2008].

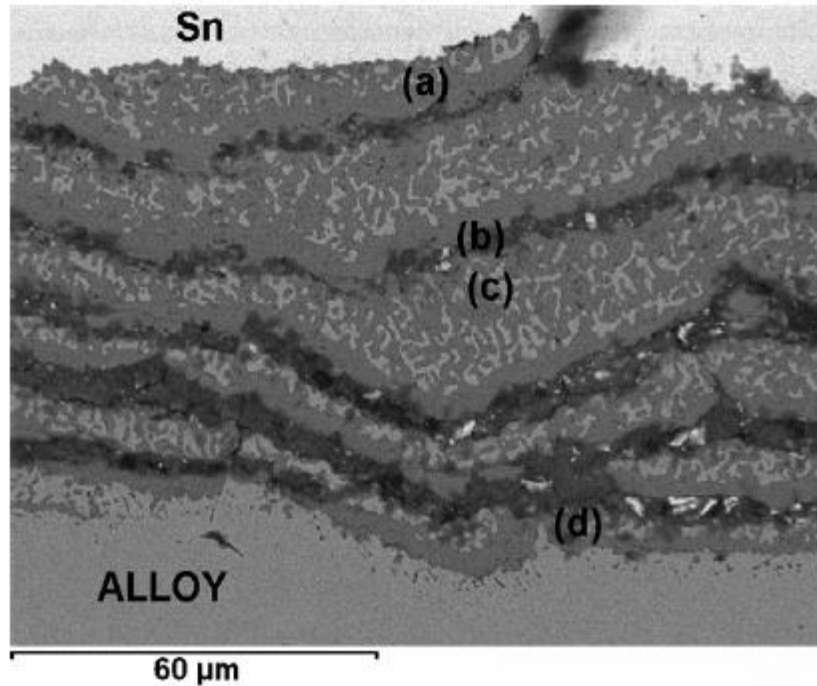


Figure III-31 : Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE) de la zone d'oxydation interne d'un échantillon de 304 oxydé 100 h à 1000 °C sous air [Karimi 2008].

Dans d'autres conditions expérimentales, cette structure en strates n'apparaît pas. Les couches d'oxydes riches en chrome sont alors localisées uniquement le long des anciens joints de grains du substrat métalliques. C'est ainsi le cas dans cette étude, mais également dans celle menée par Hansson *et al.* [Hansson 2010]. Cette structure, présentée sur la Figure III-32, est observée lorsque les grains du substrat sont de taille faible par rapport à la profondeur de la déplétion en chrome. La couche dense se forme alors aux joints de grains, et les joints de grains initiaux du métal sont « surlignés » [Hansson 2010, Yuan 2013]. L'explication avancée dans ce cas est liée à la vitesse de diffusion plus élevée du chrome le long des joints de grains [Goutier 2010, Hansson 2010, Hooshyar 2016, Jonsson 2016].

La différence entre ces deux cas de figure réside ainsi dans la profondeur à laquelle la concentration en chrome est suffisante pour reformer la couche bordure. Si la déplétion en chrome est peu profonde, la couche bordure se forme dans un grain, ce qui entraîne la formation de la microstructure en strates. Par contre, si la déplétion est profonde, un taux de chrome suffisant pour former la couche bordure ne sera atteint qu'au niveau des joints de grains du substrat. Ceci a pour conséquence la microstructure telle qu'observée durant cette étude.

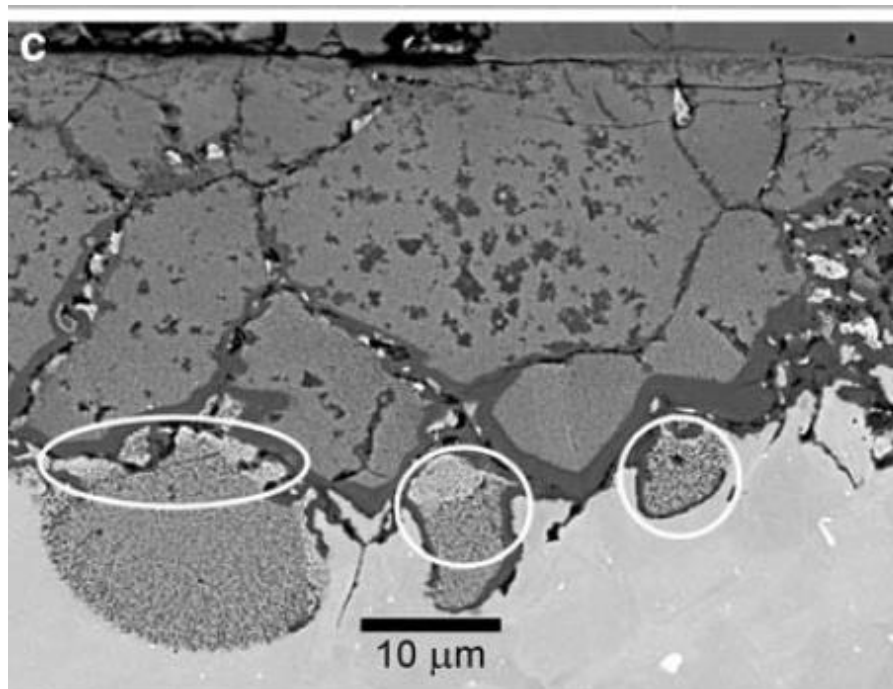


Figure III-32 : Micrographie en coupe transverse (MEB-BSE) de la zone d'oxydation interne d'un échantillon de TP 347H oxydé 336 h à 700 °C dans un mélange Ar + 7% H₂ + 46% H₂O [Hansson 2010].

6. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis d'étudier les mécanismes mis en jeu dans l'apparition puis l'évolution de l'oxydation catastrophique de l'acier inoxydable 304L à 850 °C sous O₂. Les oxydes formés ont été étudiés en termes de composition, emplacement au sein des couches d'oxydes et relation avec le substrat à travers notamment la déplétion en chrome au sein de celui-ci induite par l'oxydation sélective du chrome.

Le stade initial est caractérisé par la formation d'une couche d'oxydes d'épaisseur homogène non protectrice. En effet, 850 °C est une température trop élevée pour l'acier inoxydable 304L. Ainsi, la formation d'une couche d'oxydes (Cr, Fe)₂O₃ qui s'enrichit en fer très tôt est inévitable. La couche de chromine Cr₂O₃ n'est donc pas observée, et est remplacée par une couche d'oxyde corindon solution solide (Cr, Fe)₂O₃. La formation de cette couche entraîne une déplétion en chrome du substrat sous-jacent. En raison de la structure cubique faces centrées de l'austénite, la diffusion du chrome à 850 °C est plus rapide aux joints de grains qu'au centre des grains. Les joints de grains sont donc déchromés préférentiellement. La zone de déplétion en chrome s'étend, jusqu'à ce que le flux de chrome ne suffise plus à limiter la progression de la couche d'oxydes. Alors, celle-ci est progressivement convertie en FeCr₂O₄ et la croissance nodulaire d'oxydes de fer débute.

Des nodules avec une partie externe riche en fer et une partie interne riche en chrome se forment à partir du centre des grains de surface du substrat. La formation de la partie interne des nodules dans la zone déchromée appauvrit encore plus profondément le substrat métallique en chrome. Ceci entraîne l'allongement de la zone déchromée de 20 μm à 50 μm (cf. Figures III-8 et III-14). Cet allongement de la zone déchromée entraîne une diminution du flux de chrome, jusqu'à ce que celui-ci ne suffise plus à maintenir l'afflux de chrome vers la partie interne des nodules.

L'oxygène pénètre alors dans le substrat et oxyde le chrome qui restait en solution solide dans le métal. Des particules d'oxyde riche en chrome se forment, menant à une structure de type matrice-îlots, avec des îlots de solution solide métallique riche en nickel non oxydable au vu de la pression partielle en oxygène. Le front d'oxydation s'étend bien plus rapidement que la déplétion en chrome, ainsi la longueur de la zone déchromée diminue progressivement. La progression de l'oxydation s'interrompt lorsque le front d'oxydation rencontre un joint de grain, encore approvisionné en chrome, au niveau duquel une couche protectrice de chromine Cr₂O₃ se forme. La consommation du chrome reprend au-delà de cette couche, jusqu'à la déstabiliser et entraîner sa conversion en FeCr₂O₄. A ce moment, l'oxygène pénètre plus profondément dans le substrat, et l'oxydation interne reprend jusqu'à être temporairement stoppée par la formation d'une couche protectrice de chromine Cr₂O₃ au joint de grain suivant, ou à une profondeur où la teneur en Cr est suffisante pour former cette couche protectrice

Les travaux entrepris ont permis de démontrer que l'étape-clé du mécanisme d'oxydation interne réside dans la transition de composition de la couche bordure. En effet, la conversion de cette couche bordure de chromine protectrice Cr₂O₃ en spinelle non protecteur FeCr₂O₄ permet d'expliquer la progression par étapes de l'oxydation interne. Cette explication s'appuie sur la cartographie de spectroscopie Raman, qui a permis de discriminer les deux compositions.

Dans la littérature, cette couche bordure a été observée lors d'oxydations dans des conditions expérimentales variées : en atmosphère chargée en vapeur d'eau, [Halvarsson 2006, Hansson 2010, Lyta 2013, Calmunger 2015], sous air [Karimi 2008], avec du monoxyde ou dioxyde de carbone [Goutier 2010, Evans 1979], ou dans des environnements plus complexes contenant des sels [Jonsson 2016]. Une partie des auteurs a identifié la couche bordure comme de la chromine Cr₂O₃ [Evans 1979, Goutier 2010, Lyta 2013]. Une autre partie des auteurs lui attribue la composition de FeCr₂O₄ [Karimi 2008], ou riche en chrome [Halvarsson 2006, Jepson 2008, Hansson 2010, Jonsson 2016]. Notre étude a montré que ces résultats n'étaient pas contradictoires. La couche bordure est observée avec la composition Cr₂O₃ lorsque son caractère protecteur est encore garanti. Inversement, la couche bordure est observée avec la composition FeCr₂O₄ lorsque son caractère protecteur a été perdu.

CHAPITRE IV : EFFET D'UNE PRÉ-
DÉFORMATION DU SUBSTRAT SUR
L'OXYDATION À HAUTE
TEMPÉRATURE

Chapitre IV : Effet d'une pré-déformation du substrat sur l'oxydation à haute température

1. Revue bibliographique

1.1 Effet d'une déformation préalable du substrat sur son oxydation

L'écrouissage est l'augmentation du seuil d'écoulement plastique d'un métal sous l'effet d'une déformation. Il se caractérise par une augmentation de la limite élastique et de la dureté du matériau. Il a pour origine l'interaction des dislocations entre elles. La déformation plastique d'une pièce métallique se traduit par le mouvement des dislocations. L'application d'une déformation augmente la densité de dislocations mais diminue leur mobilité. C'est cette perte de mobilité qui entraîne une élévation de la limite élastique, donc de la dureté du matériau [Zhang 2010].

Différents types de déformation peuvent intervenir dans les processus de fabrication des produits métalliques. Ces déformations peuvent avoir des effets seulement sur la surface ou sur la totalité du volume de la pièce. Le polissage, le sablage ou le grenailage entraînent un écrouissage du matériau en surface uniquement, c'est-à-dire sur quelques dizaines, voire centaines, de micromètres. L'étirage à température ambiante par contre, a pour conséquence une déformation en volume de la pièce métallique.

Outre l'introduction de dislocations dans le substrat, la déformation, en surface ou en volume, à température ambiante provoque la formation de martensite induite par déformation plastique pour certains aciers, dits métastables comme l'acier 304L [Padilha 2003, Yang 2000].

La transformation de l'austénite en martensite par l'application d'une contrainte, peut être réalisée à des températures supérieures à leur température de transformation martensitique M_s (calculée à l'aide de la relation I-1 Page 11). La température de référence pour cette transformation par contrainte mécanique est la température M_d . La transformation est possible en-dessous de M_d uniquement [Lechartier 2015]. M_d , comme M_s , est une température empirique. La température M_{d30} est la forme la plus couramment utilisée, elle correspond à la température pour laquelle 50 % de martensite a été formée après une déformation vraie de 30 %.

Chapitre IV : Effet d'une pré-déformation du substrat sur l'oxydation à haute température

La première formule empirique pour Md_{30} a été établie par Angel avec les compositions exprimées en pourcentage massique [Angel 1954] :

$$M_{d30}(^{\circ}C)=413-462(\%C+\%N)-9,2(\%Si)-8,1(\%Mn)-13,7(\%Cr)-9,5(\%Ni)-18,5(\%Mo) \quad (IV-1)$$

Pour l'acier 304L étudié, la température Md_{30} calculée est de 65 °C. La traction étant effectuée à température ambiante, la transformation martensitique est possible lors de l'application de la déformation.

1.2 Effet du traitement thermique d'oxydation

Le traitement thermique d'oxydation permet la réversion de la martensite et la restauration des défauts cristallographiques induits par la déformation préalable de l'acier. Ces phénomènes ont des conséquences sur la structure et la microstructure de l'acier.

Le traitement thermique d'oxydation agit comme un revenu permettant d'éliminer la martensite mécaniquement induite. Tavares *et al.* ont montré par analyse thermomagnétique sur l'acier 304 chauffé à 5 °C/min que les températures de début et fin de la réversion de la martensite sont respectivement ~ 440 °C et ~ 710 °C [Tavares 2000]. De même, ils montrent que la réversion de la martensite se produit en environ 60 min dans des conditions isotherme à 560 °C [Tavares 2000]. La réversion de la martensite survient donc rapidement lors du revenu pour des températures intermédiaires.

La recristallisation s'effectue entre 500 et 900 °C sur des durées de quelques heures. Elle se produit pour des températures de l'ordre de 100 °C au-dessus de celles de la réversion de la martensite [Padilha 2003, Shirdel 2015]. Elle se caractérise par la germination puis la croissance de nouveaux grains en remplacement des grains distordus et écrouis par la déformation plastique. Ainsi, l'application d'une déformation, suivie d'un recuit de recristallisation puis d'un refroidissement rapide, est une méthode couramment utilisée pour affiner la taille des grains d'une pièce métallique [Sasa and Nakayama 1977, Kim 2013]. Les températures et durées de recuit de recristallisation varient alors entre 1000 et 1200 °C pour des durées de quelques minutes à quelques heures [Sasa and Nakayama 1977, Singh Raman 1994, Ren 2010].

Pour des températures supérieures à 900 °C, le phénomène de grossissement de grains affecte l'ensemble des grains quel que soit leur niveau de déformation. Celui-ci s'effectue continuellement au cours du traitement thermique et résulte en une taille de grains plus élevée [Padilha 2003, Shirdel 2015].

1.3 Conséquences de la pré-déformation du substrat sur la résistance à l'oxydation

Les différentes modifications structurales et microstructurales du substrat vont avoir des conséquences sur la tenue à l'oxydation. Ainsi, le comportement d'un acier pré-déformé pourra être très différent de celui d'un acier non déformé. Dans la littérature, l'effet bénéfique ou néfaste de la déformation sur la tenue à l'oxydation n'est pas tranché.

La réversion de la martensite étant un phénomène relativement rapide, la majorité des études portant sur l'influence d'une pré-déformation du substrat sur la tenue à l'oxydation s'intéresse à l'effet de la diminution de la taille des grains dû à la recristallisation. De nombreuses études associent la recristallisation (densité élevée de joints de grains) et la présence de défauts (densité élevée de dislocations) avec un meilleur approvisionnement en chrome de la couche d'oxydes [Yuan 2013, Xingeng 2006]. La densité de joints de grains plus élevée au début de la recristallisation contribue à augmenter le nombre de sites de nucléation de l'oxyde ainsi que le coefficient de diffusion effectif du chrome dans le substrat. D'autres études constatent au contraire un effet néfaste de la déformation sur la tenue à l'oxydation [Cooper 2008].

1.4 Conclusion

Les effets d'une pré-déformation à froid sur l'oxydation d'aciers ont principalement été évalués à travers des pré-déformations de surface et les résultats de ces études sont contrastés. La suite de ce travail s'intéressera à l'effet d'une pré-déformation à froid appliquée par traction sur les mécanismes d'oxydation de l'acier 304L. En premier lieu, une étude cinétique à 830 °C sera réalisée. Cette étude cinétique permettra de comparer le comportement global d'échantillons déformés (à deux taux de déformation) et non déformés. Elle sera suivie d'une étude de l'évolution de la microstructure des oxydes formés à 850 °C sur des substrats déformés, dont les résultats seront comparés avec ceux décrits dans le Chapitre III sur des substrats non déformés. Cette comparaison permettra de suggérer un mécanisme d'oxydation pour les échantillons soumis à la pré-déformation à froid.

2. Résultats: caractérisation des substrats après déformation

Dans ce chapitre les échantillons seront nommés par leur taux de déformation résiduelle, c'est-à-dire après élimination de la déformation élastique. Les correspondances sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Nom de l'échantillon	Histoire mécanique avant oxydation
Échantillon « 0 % »	Non déformé
Échantillon « 23 % »	Étiré à 25% de déformation. Déformation résiduelle 23 %
Échantillon « 38 % »	Étiré à 40% de déformation. Déformation résiduelle 38%

Tableau IV-1 : Nomenclature des échantillons.

2.1 Taux de martensite

L'acier 304L étudié, de par sa composition, a pour température M_s 59 °C d'après la formule I-1. Cette température étant très proche de l'ambiante, la martensite formée lors du refroidissement de l'acier doit être en quantité très faible. La quantité de martensite présente dans les substrats déformés a été évaluée par diffraction des rayons X. La profondeur de pénétration de cette technique étant de l'ordre de 10 μm , les résultats correspondent à l'état microstructural de la surface du substrat. Trois états de références ont été étudiés : acier304L déformé à des allongements relatifs de 23 et 38 %, acier304L non déformé .L'état de surface correspond à celui du matériau avant oxydation, c'est-à-dire après un pré-polissage sur papier abrasif SiC jusqu'au grade 1200. Les diffractogrammes obtenus sont présentés par la Figure IV-1-a.Les trois diffractogrammes présentent des pics relatifs à la matrice austénitique γ -fcc, ainsi que des pics correspondant à la phase martensitique α' -cc. L'intensité des pics de la martensite augmentent avec le taux de déformation. Cette augmentation est mise en évidence sur les Figures IV-1-b et IV-1-c présentant les pics (200) et (211) respectivement, caractéristiques de la martensite.

L'échantillon non déformé présente également les pics caractéristiques de la martensite α' (Figure IV-1). La profondeur de pénétration des rayons X étant de l'ordre de 10 μm , la présence de martensite peut être attribuée à la préparation de surface (i.e. pré-polissage). Ainsi, seule l'augmentation des pics relatifs à la martensite α' peut être attribuée à l'influence de la déformation.

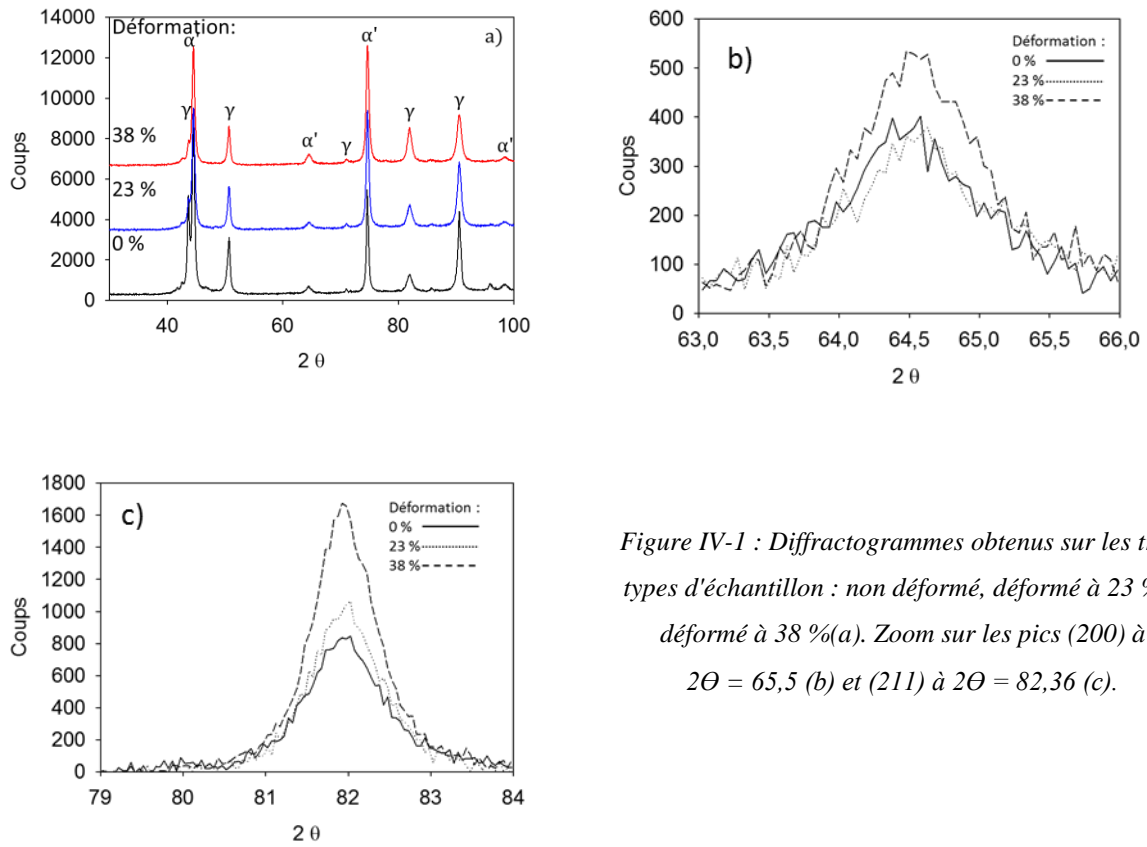


Figure IV-1 : Diffractogrammes obtenus sur les trois types d'échantillon : non déformé, déformé à 23 % et déformé à 38 % (a). Zoom sur les pics (200) à $2\theta = 65,5$ (b) et (211) à $2\theta = 82,36$ (c).

Le taux de martensite peut être calculé à partir de l'aire des pics de diffraction en appliquant la formule établie par Yang [Yang 2000] et reformulée par Jinlong [Jinlong 2014] ci-dessous :

$$V_{\alpha'} = \frac{(1/n) \sum_{j=1}^n (I_{\alpha'}^j / R_{\alpha'}^j)}{(1/n) \sum_{j=1}^n (I_{\gamma}^j / R_{\gamma}^j) + (1/n) \sum_{j=1}^n (I_{\alpha'}^j / R_{\alpha'}^j)} \quad (\text{IV-2})$$

où n, I et R_i sont respectivement le nombre de pics de chaque phase utilisés pour réaliser le calcul, l'intensité intégrée du pic de diffraction, et le facteur d'intensité de chaque pic de diffraction. Les valeurs de R_i utilisées, données par [Yang 2000], sont reportées dans le Tableau IV-2.

Famille de plans	Angle de diffraction (2 Θ)	Valeurs de R _i
{111} _{γ}	43,75	212
{200} _{γ}	50,96	95
{220} _{γ}	74,94	52
{110} _{α'}	44,69	279
{200} _{α'}	65,05	40
{211} _{α'}	82,32	79

Tableau IV-2 : Données utilisées pour la détermination quantitative du taux de martensite [Yang 2000].

L'évolution du taux de martensite en fonction du taux de déformation est représentée sur la Figure IV-2. L'augmentation du taux de martensite avec la déformation est à nouveau mise en évidence mais on constate une saturation. Le taux de martensite calculé pour l'échantillon non déformé est de 67 %, tandis qu'il plafonne autour de 73 % pour les échantillons déformés.

La diffraction des rayons X ne permettant pas d'étudier la microstructure au cœur du substrat, des analyses EBSD ont été réalisées. La Figure IV-3 montre la répartition de la martensite à cœur de l'acier 304L non déformé. La quantité de martensite à cœur de l'échantillon est évaluée à 2 % surfacique par analyse d'images. Cette valeur est beaucoup plus faible que le taux de martensite mesurés par diffraction des rayons X. Ceci indique que la majorité de la martensite observée en DRX provient de l'écroissage généré par le pré-polissage de surface. Cet écroissage est suffisamment important pour convertir 60 % vol du matériau en martensite. L'application d'une pré-déformation accroît ce taux de martensite en surface jusqu'à environ 73 % vol (Figure IV-2). A l'extrême surface, l'application d'une déformation introduit une quantité de martensite qui reste faible devant celle produite par la préparation de surface du substrat avant oxydation.

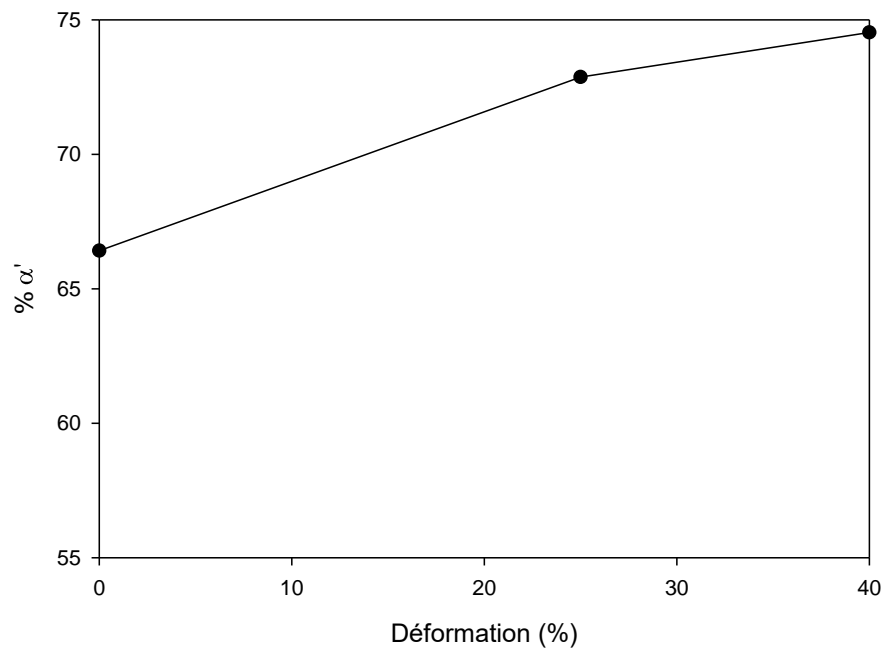


Figure IV-2 : Variation du pourcentage volumique de martensite en fonction du taux de déformation de l'acier 304L.

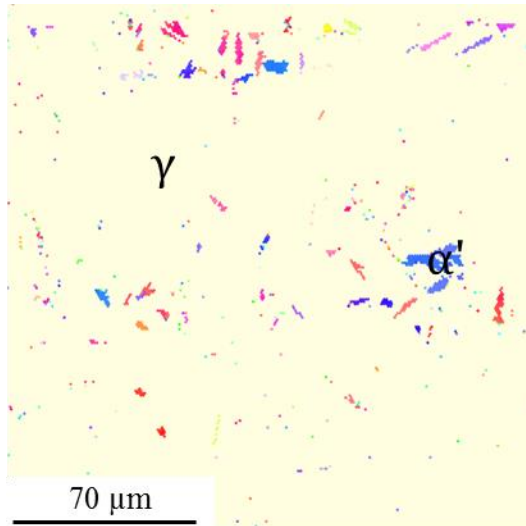


Figure IV-3 : Cartographie d'orientation EBSD de la martensite en couleur dans une matrice d'austénite à coeur d'un échantillon de 304L non déformé.

2.2 Dureté

Afin d'évaluer l'augmentation de dureté entraînée par la formation de martensite et de dislocations, des tests de macrodureté Vickers ont été réalisés avec une charge de 50 kg et un temps de maintien de 10 s. Les essais de dureté ont été réalisés sur des surfaces polies miroir. Le taux d'écrouissage en surface est donc différent de celui des échantillons avant oxydation (pré-polissage uniquement). Cependant étant donné la taille des empreintes, de 0,6 à 0,8 mm de diagonale, et leur profondeur de 0,2 à 0,3 mm, cet effet pourra être négligé. Ces essais de dureté permettront d'évaluer l'influence de la déformation sur les échantillons à cœur. Les résultats sont présentés Figure IV-4. Les valeurs obtenues sont les moyennes réalisées à partir de 3 empreintes par échantillon.

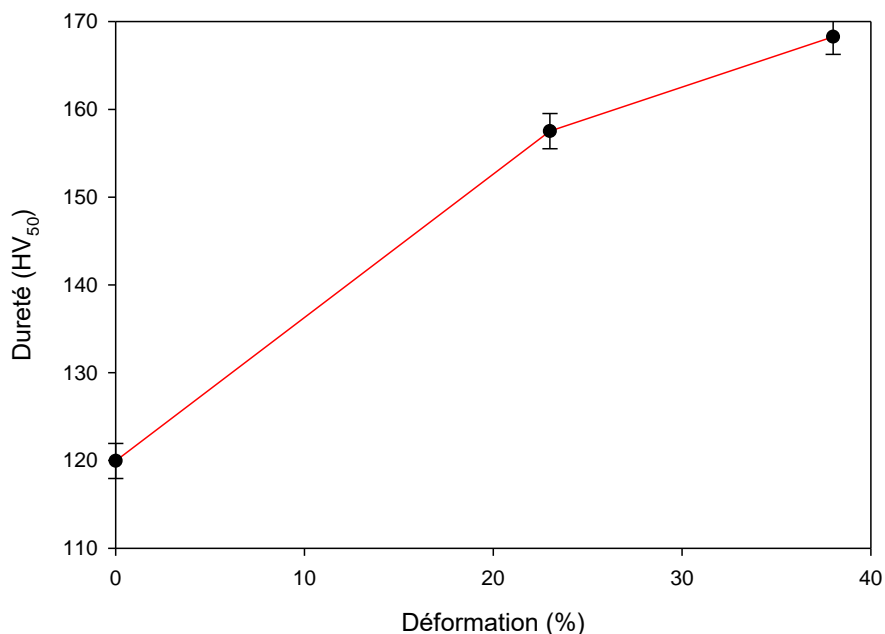


Figure IV-4 : Dureté HV₅₀ en fonction du taux de déformation de l'acier 304L avant oxydation.

L'échantillon non déformé a une dureté de 120 HV₅₀, tandis que les échantillons déformés à 23 % et 38 % ont des duretés de 157 HV₅₀ et 167 HV₅₀ respectivement. L'application d'une pré-déformation en volume entraîne une augmentation de la dureté des substrats par accroissement de la densité de dislocations et du taux de martensite.

Contrairement aux mesures réalisées par diffraction des rayons X, on n'observe pas de saturation de valeur. En effet, les valeurs mesurées par dureté Vickers sont le résultat de la présence de martensite et de dislocations alors que la diffraction des rayons X n'évalue que le taux de martensite. De plus, les profondeurs sondées sont beaucoup plus étendues qu'en diffraction des

rayons X. La diagonale moyenne d'une empreinte est de 0,7 mm ce qui correspond à une zone de déformation plastique de l'ordre de la centaine de micromètres. La frontière élastoplastique lors de l'essai est plus étendue encore.

D'après les résultats expérimentaux, on peut conclure que :

- La surface du substrat non déformé est largement modifiée par le pré-polissage avec la présence de plus de 65 % de martensite sur une profondeur d'environ 10 μm .
- La déformation en volume affecte peu le taux déjà élevé de martensite en surface. On observe une saturation de la quantité de martensite formée avec le taux de déformation.
- La déformation en volume modifie la densité de dislocations et probablement le taux de martensite en volume.

2.3 Taille des grains

Les micrographies optiques de la surface des substrats non déformé, déformé à 23% et 38% avant oxydation, sont présentées sur les Figures IV-5-a, IV-5-b et IV-5-c. Ces images mettent en évidence une modification de la forme des grains après déformation. Les grains de l'échantillon non déformé (Figure IV-5-a) sont équiaxes tandis que les grains des échantillons déformés sont allongés dans la direction de traction (Figures IV-5-b et IV-5-c). L'histogramme de répartition et la courbe de cumul de la taille des grains sont présentés sur les Figures IV-5-d et IV-5-e respectivement. D'après ces figures, les trois histogrammes ont la même allure, ce qui traduit une même répartition des tailles de grains au sein des échantillons. L'échantillon déformé à 38 % présente des tailles de grains plus élevées que les deux autres échantillons. Cette observation s'explique par la méthode de mesure choisie. En effet, la taille de grains présentée correspond au grand axe de l'ellipse utilisée pour le calcul de la taille des grains. L'allongement des grains à surface équivalente permet d'expliquer cette augmentation apparente.

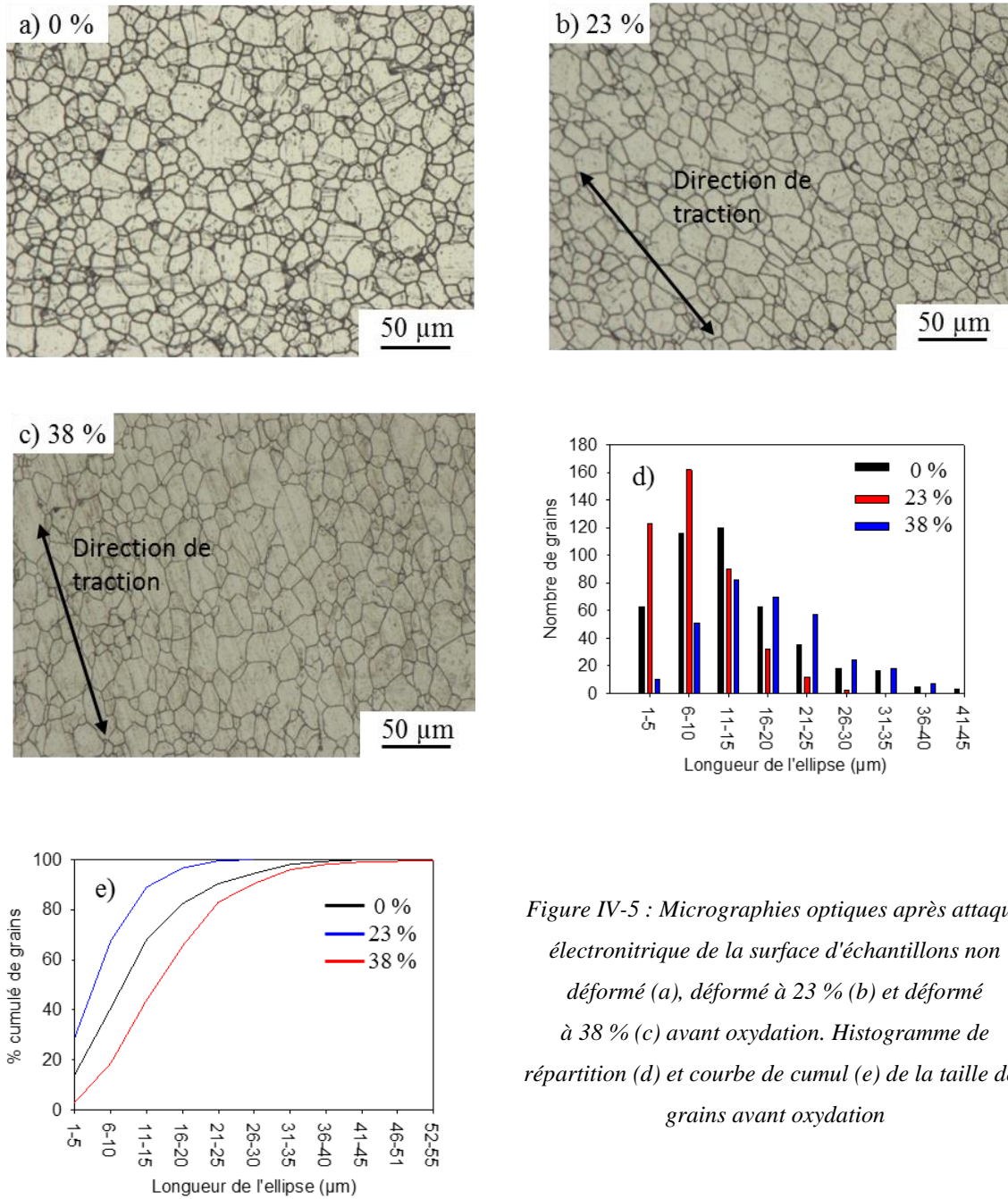


Figure IV-5 : Micrographies optiques après attaque électrochimique de la surface d'échantillons non déformé (a), déformé à 23 % (b) et déformé à 38 % (c) avant oxydation. Histogramme de répartition (d) et courbe de cumul (e) de la taille des grains avant oxydation

3. Évolution du substrat au cours de l'oxydation

Pendant l'oxydation à 850 °C, le substrat subit des modifications microstructurales et structurales qui vont différer selon son histoire mécanique. La microstructure des échantillons déformés, caractérisée par une densité de dislocations plus élevée, un taux de martensite en volume plus important et des grains largement déformés, est instable. Cette microstructure va subir des restructurations-restauration puis recristallisation - pendant les premières heures d'oxydation.

La Figure IV-6 présente l'évolution de la dureté Vickers (charge 50 kg, temps de maintien 10 s) des substrats en fonction de leur taux de déformation avant et après oxydation sous O₂ pendant 4 h à 850 °C. Les essais de macrodureté ont nécessité un polissage mécanique pour retirer la couche d'oxydes. Les tests sont donc réalisés après polissage miroir de la surface des échantillons. D'après cette figure, on observe une chute de la dureté des échantillons déformés après oxydation. En effet, le traitement thermique d'oxydation agit comme un recuit permettant la réversion de la martensite et la restauration des défauts à l'origine de la dureté élevée après déformation. La dureté des échantillons déformés est du même ordre de grandeur que celle des échantillons non déformés. Pour ces derniers, la dureté n'est pas affectée par le traitement thermique d'oxydation.

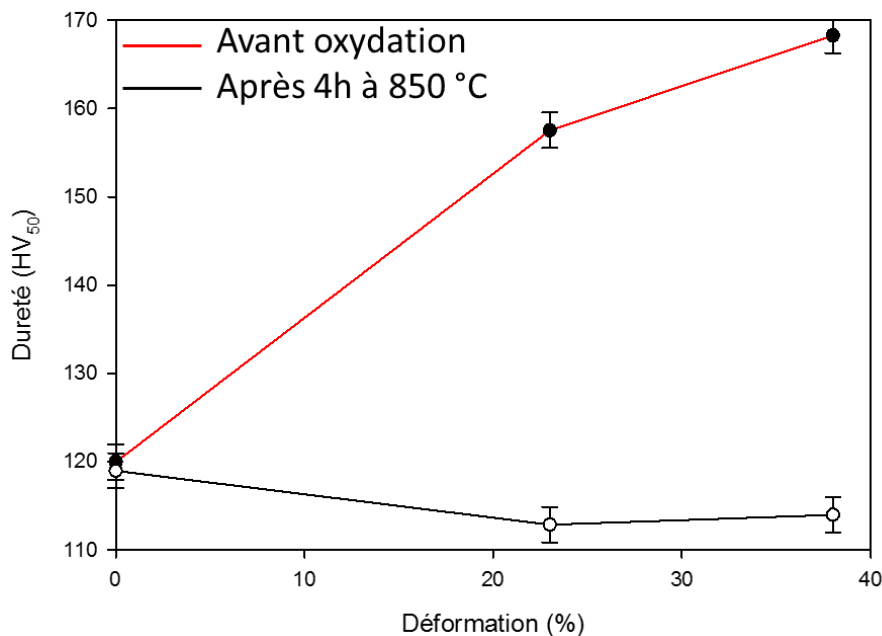


Figure IV-6 : Dureté HV₅₀ en fonction du taux de déformation de l'acier 304L après 4 h à 850 °C.

La Figure IV-7 présente les micrographies optiques de l'échantillon non déformé ainsi que l'histogramme de répartition et la courbe de cumul de taille de grains avant et après 4 h d'oxydation à 850 °C. Après oxydation, l'histogramme de répartition de taille des grains conserve la même enveloppe qu'avant oxydation mais celle-ci est décalée vers les tailles de grains plus élevées. Cet effet est aussi observé sur la courbe du cumul de taille de grains. Après oxydation, on constate que la taille de grains moyenne augmente légèrement mais aussi que la distribution de taille de grains est plus étroite, c'est-à-dire qu'il y a moins de très petits (1 – 10 µm) ou de très gros (> 30 µm) grains.

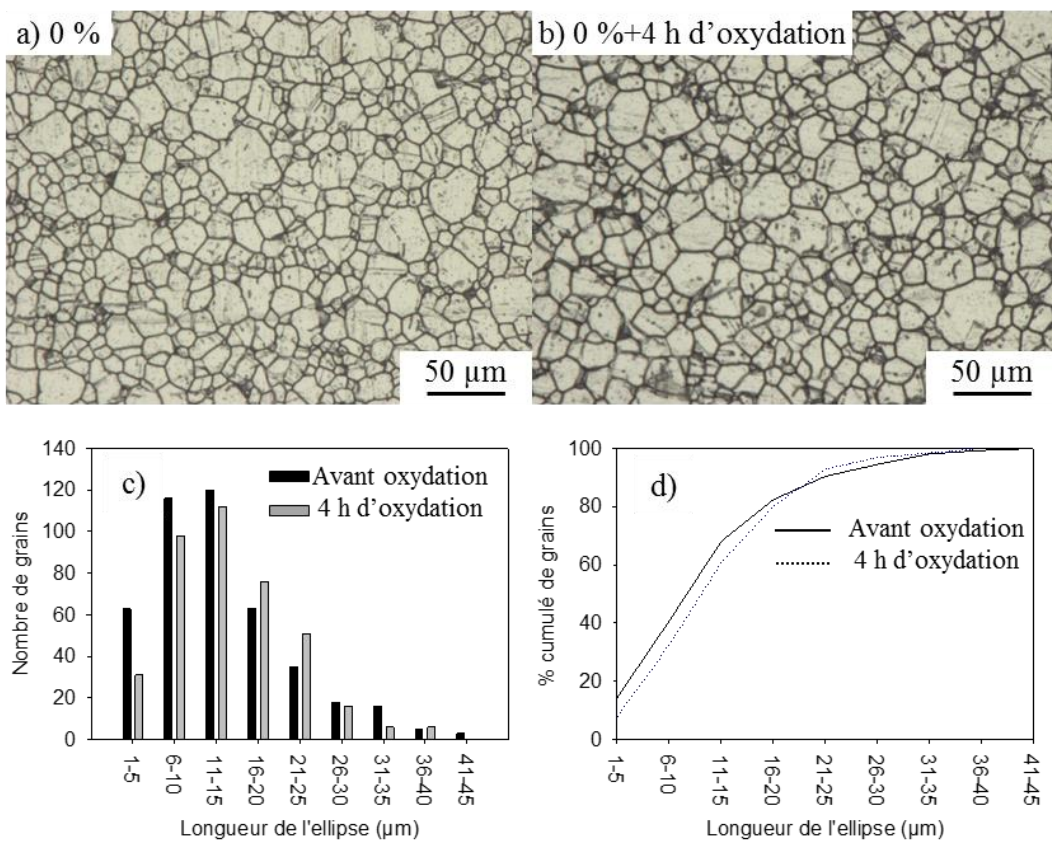


Figure IV-7 : Micrographies optiques après attaque électronique de la surface d'échantillons non déformés avant (a) et après 4 h à 850 °C (b), histogramme de répartition (c) et courbe de cumul (d) de la taille des grains d'échantillons non déformés avant et après 4 h à 850 °C..

La Figure IV-8 présente les micrographies optiques de l'échantillon déformé à 23 % ainsi que l'histogramme de répartition et la courbe de cumul de taille de grains avant et après 4 h d'oxydation à 850 °C. D'après les micrographies après oxydation, les grains de l'échantillon ne sont plus allongés et sont à nouveau équiaxes après 4 h à 850 °C. L'anisotropie de forme engendrée par la déformation est résorbée. L'histogramme de taille des grains (Figure IV-8-c) montre une augmentation du nombre de grains de taille supérieure à 21 µm, ce qui reflète la croissance des grains. La courbe de cumul de taille de grains permet de voir que cette croissance de grains est plus importante pour l'échantillon non déformé que pour l'échantillon déformé. Après 4 h d'oxydation 60 % des grains de l'échantillon non déformé sont de taille inférieure à 15 µm contre 20 µm pour l'échantillon déformé à 23 %.

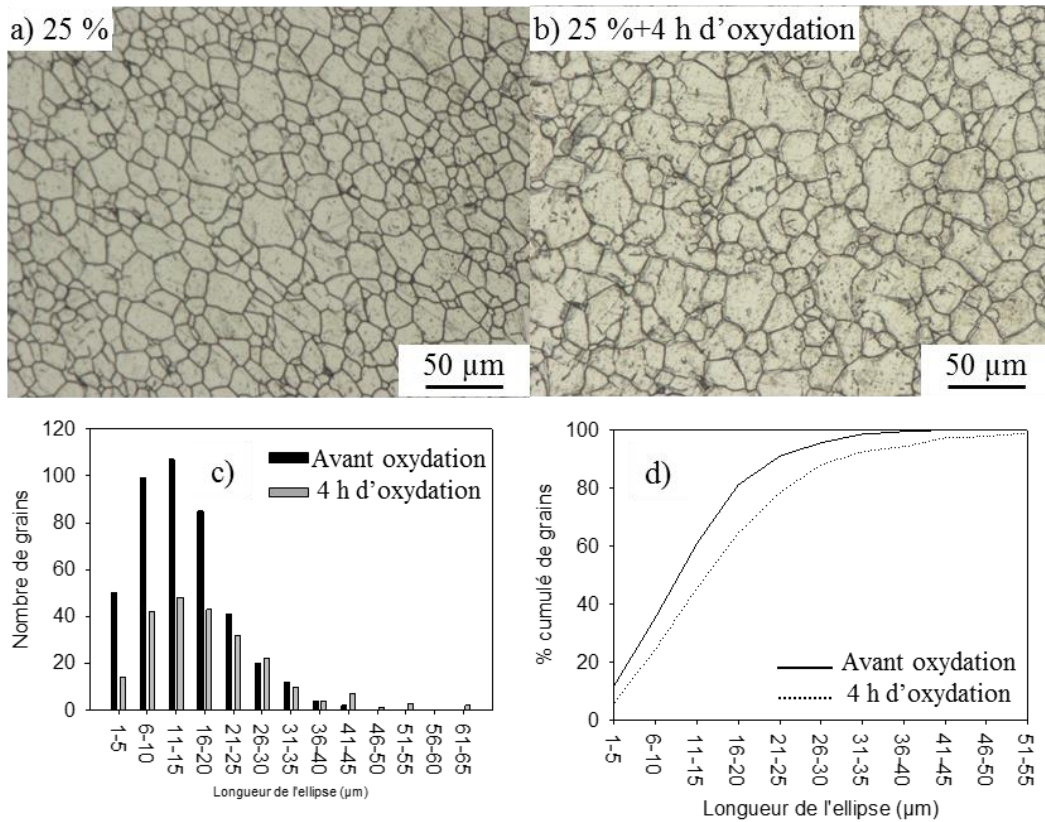


Figure IV-8 : Micrographies optiques après attaque électrochimique de la surface d'échantillons déformés à 38 % avant (a) et après 4 h à 850 °C (b), histogramme de répartition (c) et courbe de cumul (d) de la taille des grains d'échantillons déformés à 38 % avant et après 4 h à 850 °C.

La Figure IV-9 présente les micrographies optiques de l'échantillon déformé à 38 % ainsi que l'histogramme de répartition et la courbe de cumul de taille de grains après 4 h d'oxydation à 850 °C. Les micrographies après 4 h à 850 °C montrent que les grains de l'échantillon ne sont plus allongés et sont à nouveau équiaxes. L'anisotropie engendrée par la déformation est donc résorbée pour les deux taux de déformation. L'histogramme de taille de grains sur la Figure IV-9-c montre une forte augmentation du nombre de grains de tailles inférieures à 16 µm. Cet effet est visible sur la courbe de cumul de taille de grains (Figure IV-9-d). Après oxydation, 70 % des grains sont de taille inférieure à 16 µm, contre 45 % avant oxydation. Ces observations mettent en évidence la recristallisation des substrats déformés, caractérisée par la germination de nouveaux grains.

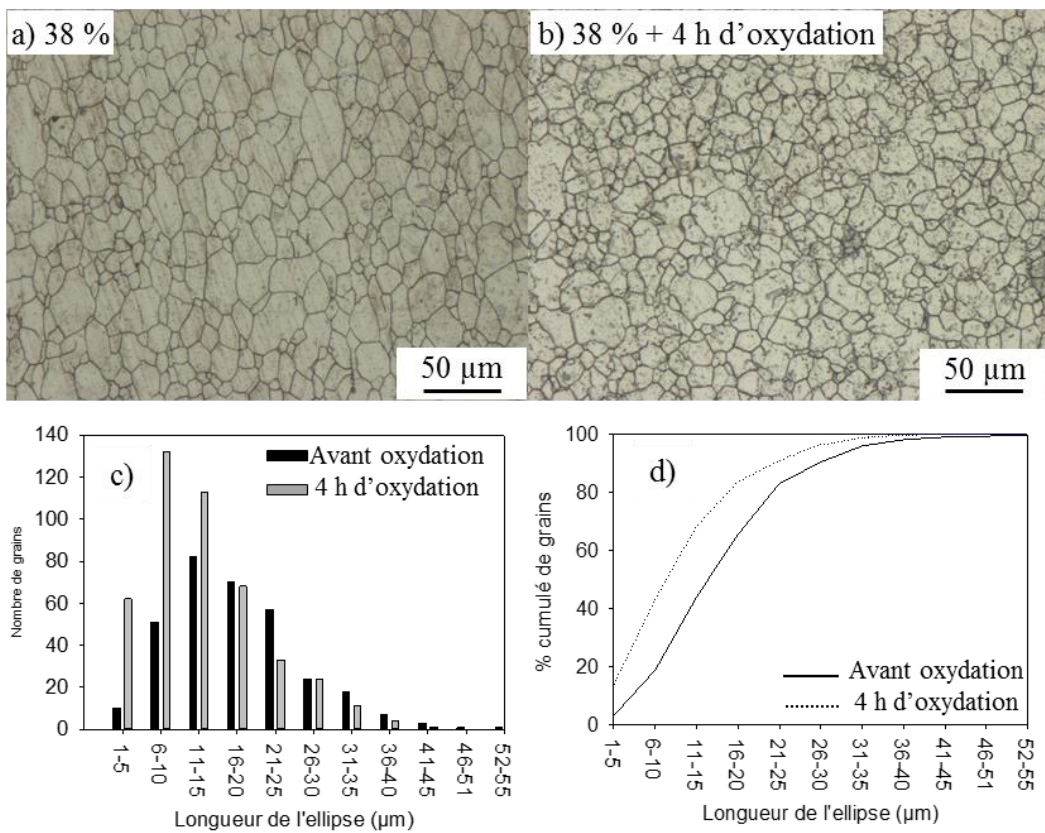


Figure IV-9 : Micrographies optiques après attaque électronique de la surface d'échantillons déformés à 38 % avant (a) et après 4 h à 850 °C (b), histogramme de répartition (c) et courbe de cumul (d) de la taille des grains d'échantillons déformés à 38 % avant et après 4 h à 850 °C.

Chapitre IV : Effet d'une pré-déformation du substrat sur l'oxydation à haute température

Les Figures IV-10 et IV-11 présentent les micrographies optiques, l'histogramme de répartition et la courbe de cumul de taille de grains après 48 h d'oxydation à 850 °C sous O₂ pour les substrats non déformé, déformé à 23 % et à 38 %. Après 48 h d'oxydation à 850 °C, les histogrammes de taille de grains des trois échantillons sont très proches en termes de forme de leurs enveloppes. Le nombre de grains analysés pour une même surface d'analyse est toutefois bien inférieur dans le cas de l'échantillon déformé à 23 %. La courbe de cumul des grains confirme ceci en montrant que les grains de cet échantillon sont les plus grands. Ainsi, l'échantillon déformé à 23 % est celui qui subit le plus de croissance de grains lors de l'oxydation. L'échantillon déformé à 38 %, affecté par une importante recristallisation, se rapproche de la distribution en taille de grains de l'échantillon non déformé.

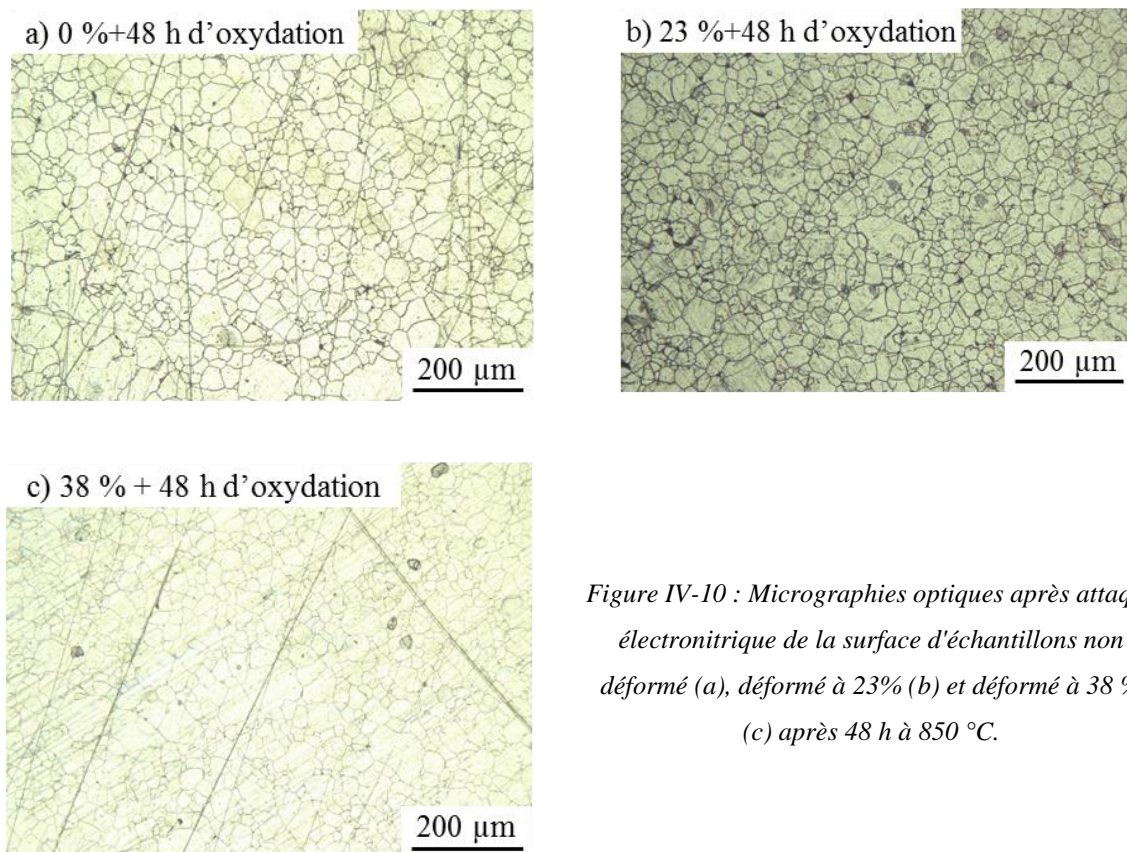


Figure IV-10 : Micrographies optiques après attaque électrochimique de la surface d'échantillons non déformé (a), déformé à 23% (b) et déformé à 38 % (c) après 48 h à 850 °C.

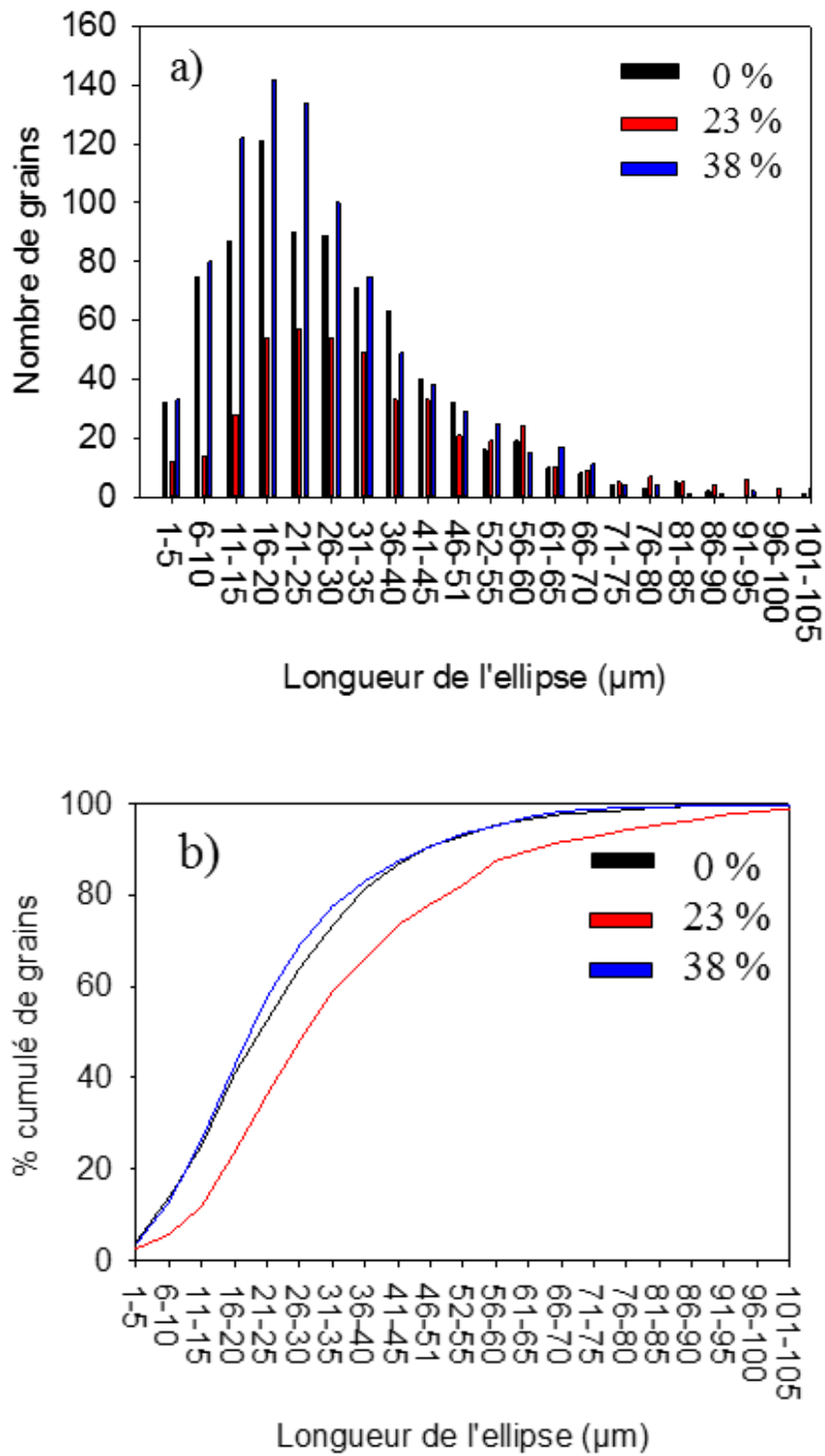


Figure IV-11 : Histogramme de répartition (a) et courbe de cumul (b) de la taille des grains des échantillons non déformé, déformé à 23 % et déformé à 38 % après 48 h à 850 °C.

Dans le Chapitre III, le phénomène de croissance de grains au cours de l'oxydation a été mis en évidence par EBSD pour les échantillons non déformés. Les analyses réalisées au cœur des substrats ont montrées que la taille moyenne des grains était de l'ordre de 100 μm après 148 h et de 150 μm après 312 h d'oxydation à 850°C. La proportion de grains de petite taille, c'est-à-dire inférieure à 30 μm après 148 h et inférieure à 50 μm après 312 h à 850 °C, est aussi plus faible.

4. Cinétique d'oxydation des échantillons non déformés et déformés à 830 °C

Les suivis des cinétiques d'oxydation ont été réalisés dans une thermobalance. En présence de gaz, la température au niveau de l'échantillon dans la thermobalance est de 830 °C. Pour rappel, les résultats présentés dans le Chapitre III proviennent d'échantillons oxydés à 850 °C dans un four horizontal.

4.1 Allure des courbes cinétiques

L'évolution de la prise de masse par unité d'aire en fonction du temps des substrats non déformés et déformés à 23 % et 38 % a été suivie par analyse thermogravimétrique. Pour chaque taux de déformation, les expériences ont été reproduites 2 fois. Pour les échantillons non déformés et déformés à 23 %, l'écart entre chaque courbe est de moins de 10 %. L'écart est encore plus faible pour les échantillons déformés à 38 %. De plus, un très bon accord est obtenu entre les masses des échantillons après oxydation mesurées par la thermobalance et par pesée pour les échantillons déformés, comme présenté dans le Tableau IV-3. La concordance des prises de masses après oxydation pour les échantillons non déformés est moins bonne. Ce résultat permet de valider le traitement numérique des données ATG décrit au Chapitre II, page 52.

Échantillon	Prise de masse surfacique par ATG (mg/cm ²)	Prise de masse surfacique par pesée (mg/cm ²)
0 %	1	0,62
0 %	0,93	0,63
23 %	0,96	0,83
23 %	1,04	0,87
38 %	0,39	0,36
38 %	0,38	0,37

Tableau IV-3 : Comparaison des prises de masse obtenues par ATG et par pesée

Les courbes de suivi cinétique sont représentées dans la Figure IV-12, après 312 h d'oxydation, les gains de masse par unité de surface des substrats non déformés et déformés à 23 % sont du même ordre de grandeur, soit environ 1 mg/cm². Entre 0 et 2 jours d'oxydation, l'allure des courbes est la même. Puis, tandis que les courbes obtenues sur le substrat déformé 23 % gardent une allure parabolique, les résultats relatifs au substrat non déformé présentent une cinétique linéaire entre 6 et 10 jours, puis une accélération de la prise de masse après 11 jours. Cette accélération de la prise de masse peut être associée à de l'oxydation catastrophique et la formation de nodules, mais également renforcée par l'augmentation de la surface réactive suite à la formation de ces nodules.

Après 312 h d'oxydation, la masse du substrat déformé à 38 % est inférieure à 0,4 mg/cm² et la cinétique suit une loi parabolique. Ces premiers résultats indiquent qu'une forte pré-déformation du substrat aurait un effet bénéfique sur la tenue à l'oxydation.

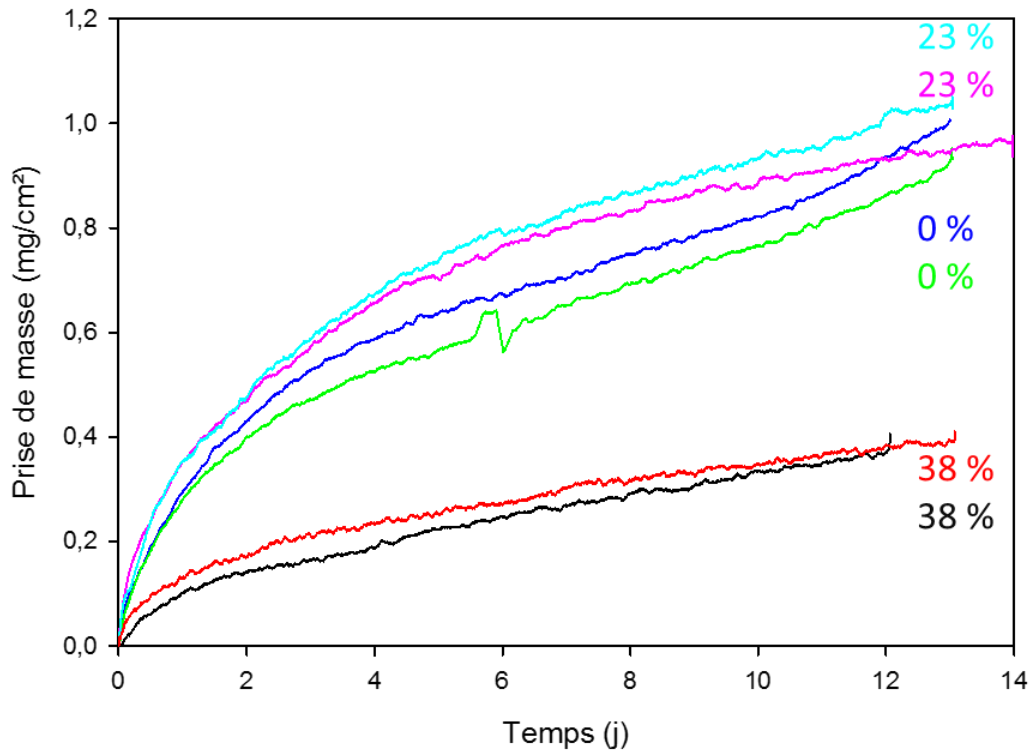


Figure IV-12 : Courbes cinétiques de l'acier 304L à 830 °C, non déformé et déformé à 23 et 38 %.

Dans la suite de ce chapitre et pour chaque type de substrat, on ne traitera les résultats que d'une courbe ATG par taux de déformation en privilégiant les courbes les moins bruitées.

L'évolution de l'avancement en fonction du temps d'oxydation pour les trois types de substrat est présentée sur la Figure IV-13. Après 13 jours d'oxydation, le taux d'oxydation de l'échantillon non déformé est de 0,6 %. De même, l'échantillon déformé à 23 %, le plus oxydé, a un avancement après 14 jours d'oxydation de 0,75. Ces valeurs, plutôt faibles, indiquent que bien que le régime d'oxydation ne soit pas protecteur, l'oxydation affecte une faible proportion des échantillons et reste superficielle ou localisée. En utilisant l'avancement, l'écart entre les courbes pour l'échantillon non déformé et l'échantillon déformé à 23 % augmente par rapport celui observé sur les courbes de prises de masse. En effet, après déformation les substrats sont plus fins ce qui modifie le calcul de la masse surfacique. Ainsi, alors que l'échantillon déformé à 38 % a une prise de masse égale au tiers de celle de l'échantillon non déformé, son taux d'oxydation est égal à la moitié de celui de l'échantillon non déformé.

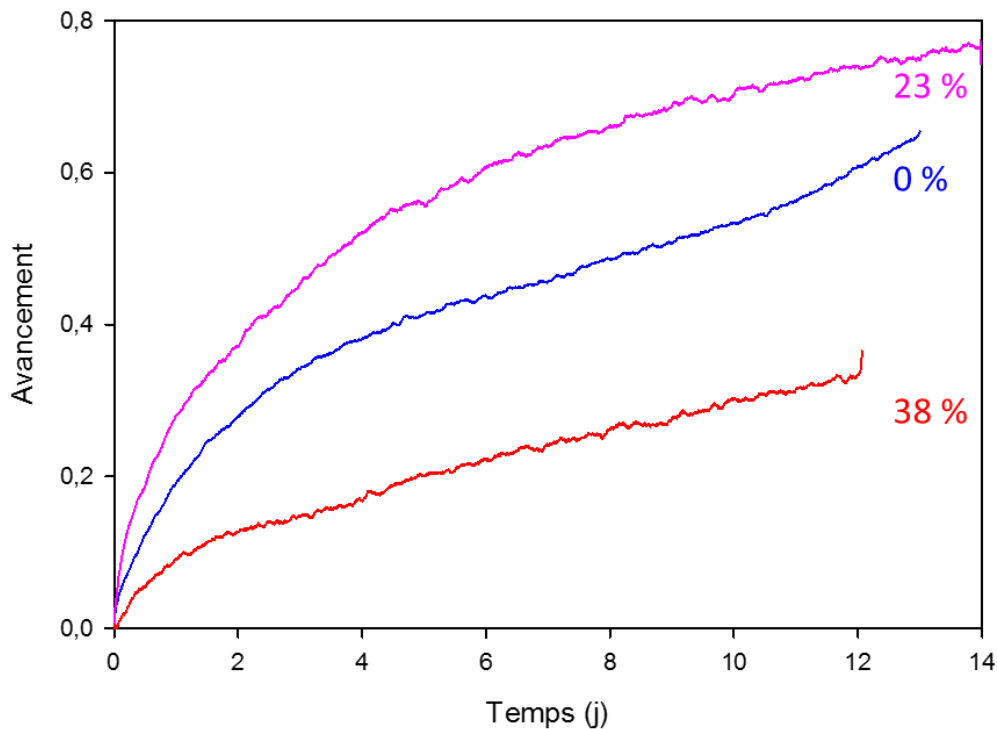


Figure IV-13 : Avancement de l'oxydation en fonction du temps de l'acier 304L à 830 °C non déformé et déformé à 23 et 38 %.

L'analyse des cinétiques d'oxydation, en particulier la détermination du temps d'incubation de l'oxydation catastrophique, est réalisée à partir de l'étude des courbes dérivées : dérivée de la prise de masse en fonction du temps et dérivée de l'avancement en fonction de l'avancement. Les courbes dérivées sont présentées sur la Figure IV-14.

La cinétique d'oxydation de l'échantillon non déformé peut être décomposée en trois parties :

- Une diminution de la vitesse d'oxydation. La vitesse d'oxydation est élevée dans les premiers jours d'oxydation (entre 0,2 et 0,3 mg/cm²/j après 1 jour puis entre 0,2 et 0,1 mg/cm²/j après 2 jours), puis diminue progressivement jusqu'à une valeur d'environ 0,04 mg/cm²/j après environ 6 jours (soit un avancement de 0,4 %). Ce résultat indique que sur ces 6 jours – soit la moitié de la durée de l'expérience – les deux tiers de la couche d'oxyde se sont déjà formés. Ce comportement traduit l'épaississement de la couche d'oxydes et la limitation de sa croissance par la diffusion à travers la couche d'oxydes.
- Une stabilisation de la vitesse à 0,04 mg/cm²/j entre environ 6 et 10 jours, soit 0,4 et 0,5 % d'avancement.

Chapitre IV : Effet d'une pré-déformation du substrat sur l'oxydation à haute température

- Une augmentation lente de la vitesse après environ 10 jours d'oxydation (soit un avancement de 0,5 %). Ce comportement est caractéristique de la perte du caractère protecteur de la couche d'oxyde.

La cinétique d'oxydation de l'échantillon déformé à 23 % présente une diminution monotone de la vitesse d'oxydation. La vitesse d'oxydation est élevée dans les premiers jours de l'oxydation (entre 0,4 et 0,2 mg/cm²/j après 1 jour puis entre 0,2 et 0,1 après 2 jours), puis diminue progressivement. Après les 14 jours d'oxydation, la vitesse d'oxydation n'est cependant toujours pas stabilisée et continue à décroître.

La cinétique d'oxydation de l'échantillon déformé à 38 % peut être décomposée en deux parties :

- Une diminution de la vitesse d'oxydation. La vitesse d'oxydation est élevée dans les premiers jours d'oxydation (entre 0,14 et 0,06 mg/cm²/j après 1 jour puis entre 0,06 et 0,02 mg/cm²/j après 2 jours), puis se stabilise à cette valeur de 0,02 mg/cm²/j à partir de 2 jours d'oxydation (correspondant à un avancement de 0,15). Ce résultat indique qu'au bout de 2 jours, la moitié de la couche d'oxydes a déjà été formée.
- La vitesse se stabilise à une valeur de 0,15 mg/cm²/j entre 2 et 12 jours d'oxydation, donc entre 0,15 et 0,33 d'avancement.

Ces résultats montrent que, les vitesses d'oxydation des échantillons non déformé et déformé 23 % restent élevées ce qui se traduit par la formation, de couches d'oxydes épaisses et non protectrices. Tandis que l'échantillon non déformé voit sa vitesse ré augmenter après 10 jours d'oxydation, la vitesse d'oxydation de l'échantillon déformé à 23 % décroît sans se stabiliser. Dès le début de l'oxydation, la vitesse d'oxydation de l'échantillon déformé à 38 % reste faible et se stabilise ce qui indique la formation d'une couche d'oxyde protectrice limitant la diffusion.

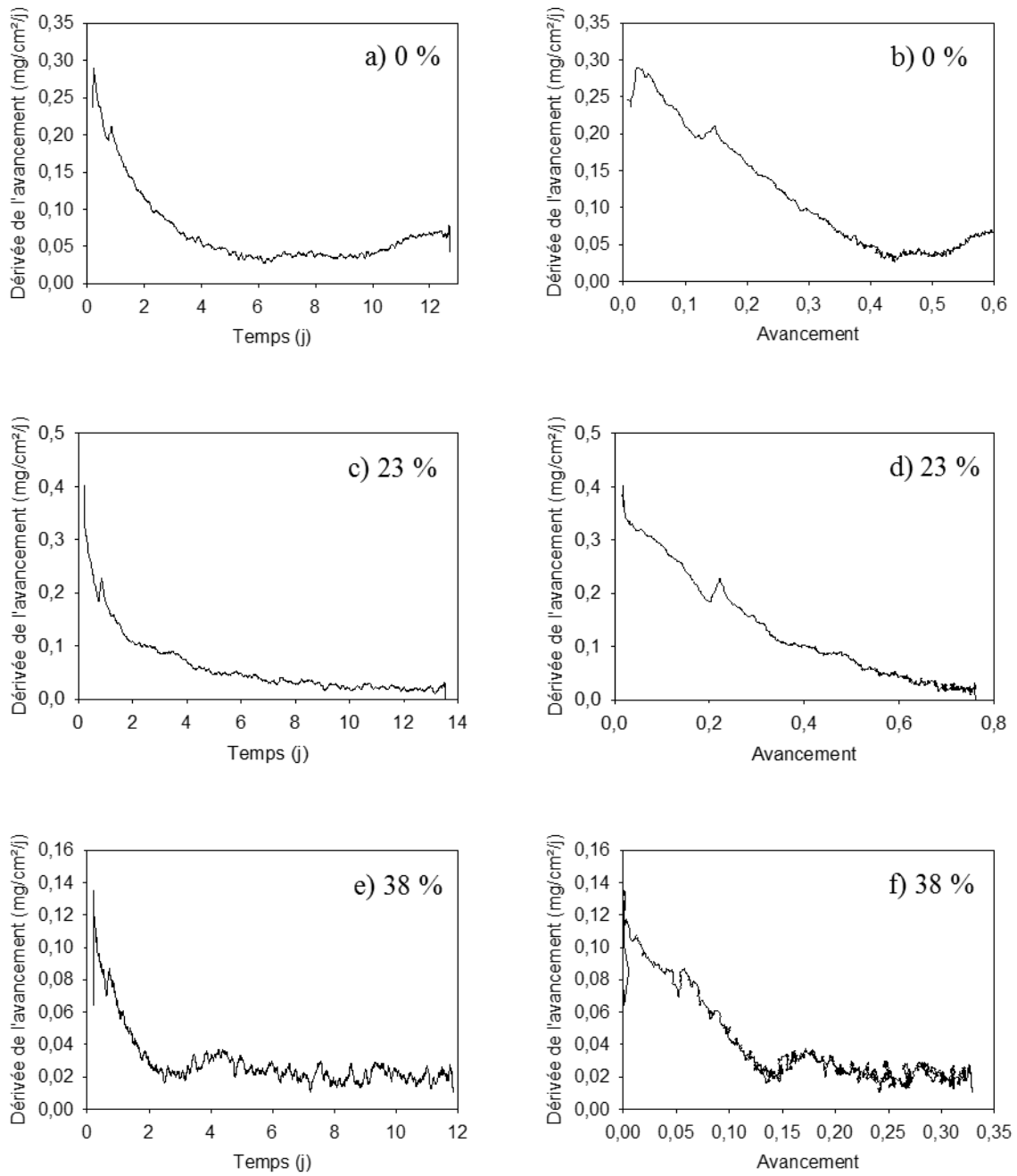


Figure IV-14 : Courbe de la dérivée de la prise de masse en fonction du temps pour les échantillons non déformé (a), déformé à 23 % (c) et à 38 % (e) et de la dérivée de l'avancement en fonction de l'avancement pour les échantillons non déformé (b), déformé à 23 % (d) et à 38 % (f) de l'acier 304L oxydé à 830 °C.

Pour faciliter le repérage du point de départ de l'oxydation catastrophique sur l'échantillon non déformé, la courbe de la dérivée seconde de la prise de masse en fonction du temps est tracée sur la Figure IV-15.

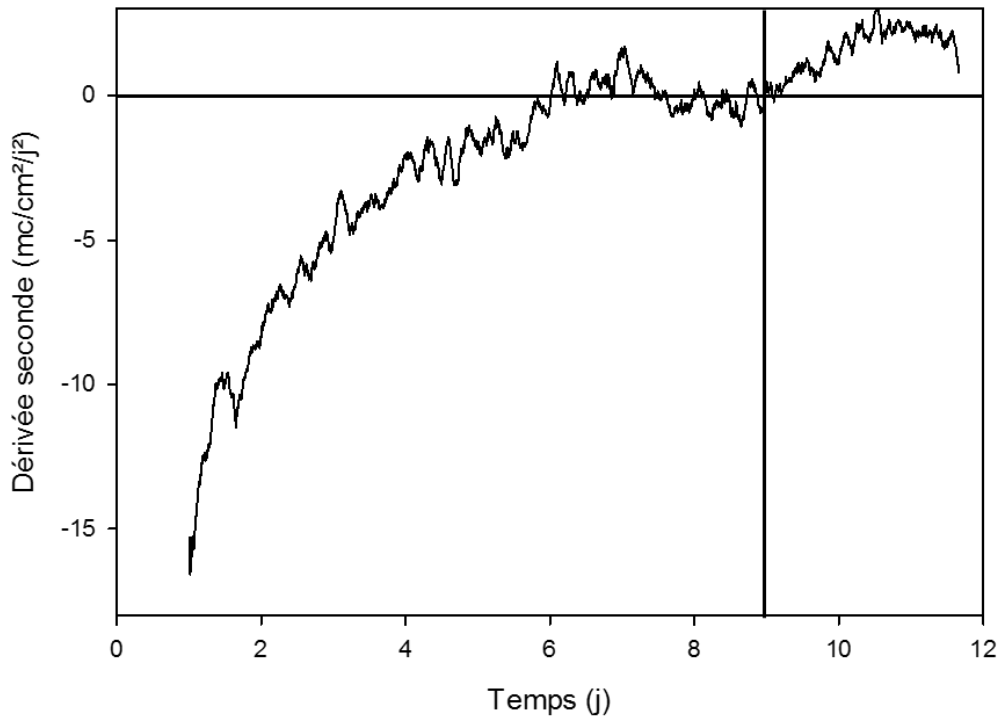


Figure IV-15 : Courbe de la dérivée seconde de la prise de masse en fonction du temps de l'acier 304L non déformé oxydé à 830 °C.

Comme annoté sur la Figure IV-15, le temps d'oxydation au-delà duquel la dérivée seconde de la prise de masse devient positive est de 9 jours. Ainsi, l'oxydation catastrophique démarre à partir de 9 jours, soit après 216 h d'oxydation dans la thermobalance.

4.2 Détermination des constantes cinétiques d'oxydation

Avant de déterminer la constante cinétique, l'ordre de la réaction doit être calculé. Pour cela, une courbe est tracée pour chaque échantillon représentant le logarithme de la prise de masse en fonction du logarithme du temps. Les courbes représentatives sont tracées dans la Figure IV-6, avec les droites à partir desquelles la détermination de l'ordre de la réaction a été réalisée.

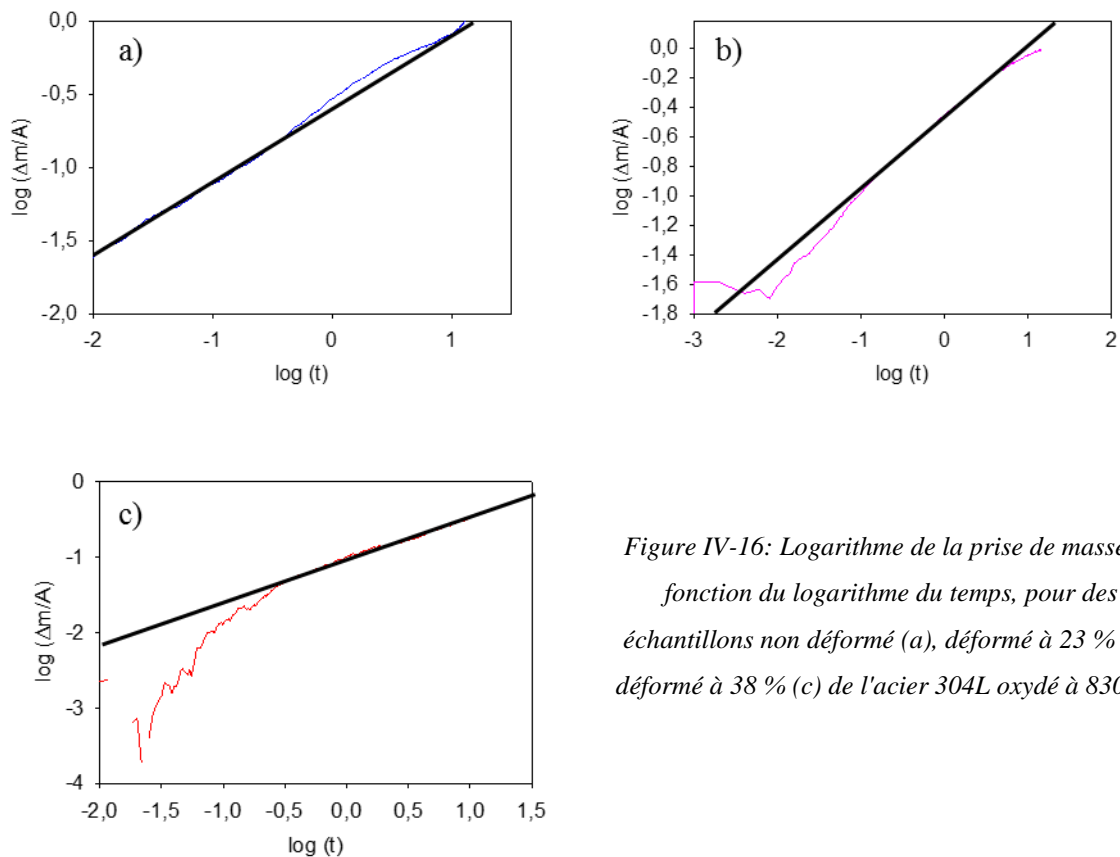


Figure IV-16: Logarithme de la prise de masse en fonction du logarithme du temps, pour des échantillons non déformé (a), déformé à 23 % (b), déformé à 38 % (c) de l'acier 304L oxydé à 830 °C.

Les résultats des calculs de l'ordre de la réaction sont les suivants :

- Pour l'échantillon non déformé, l'ordre de la réaction est calculé entre 0 et 0,6 j. La valeur obtenue est de 2. Ensuite, les variations de la vitesse d'oxydation ne permettent pas de calculer une valeur constante sur toute la durée de l'oxydation
- Pour l'échantillon déformé à 23 %, l'ordre de la réaction est calculé pour des durées entre 0,15 et 5j. Sa valeur est de 2,22.

Chapitre IV : Effet d'une pré-déformation du substrat sur l'oxydation à haute température

- Pour l'échantillon déformé à 38 %, l'ordre de la réaction est de 1,79. Cet ordre est stable à partir de 0,32 j d'oxydation et ne varie plus des 13 j d'oxydation de cette étude.

Ainsi, les ordres de réaction sont tous très proches de 2, sur une durée allant de moins d'un jour pour l'échantillon non déformé, à toute la durée de l'oxydation après les premiers instants pour l'échantillon déformé à 38 %. Pour déterminer la constante cinétique, l'hypothèse sera réalisée que les trois courbes cinétiques analysées présentent une loi parabolique sur toute la durée de leur oxydation.

Une seule courbe par taux de déformation a été sélectionnée pour calculer la constante cinétique instantanée. Dans l'objectif de déterminer les constantes cinétiques d'oxydation, le calcul de la dérivée instantanée des courbes de suivi cinétique au carré est réalisé. En effet, la dérivée de la prise de masse au carré en fonction du temps correspond à la constante cinétique instantanée de la réaction. Les courbes des dérivées de prise de masse au carré sélectionnées sont présentées sur la Figure IV-17. Le calcul de la constante cinétique instantanée est réalisé en déterminant la moyenne de la dérivée sur l'intervalle entre 6 et 9 jours d'oxydation, intervalle où sa valeur est la plus stable. Les constantes cinétiques moyennes sont répertoriées dans le Tableau IV-4.

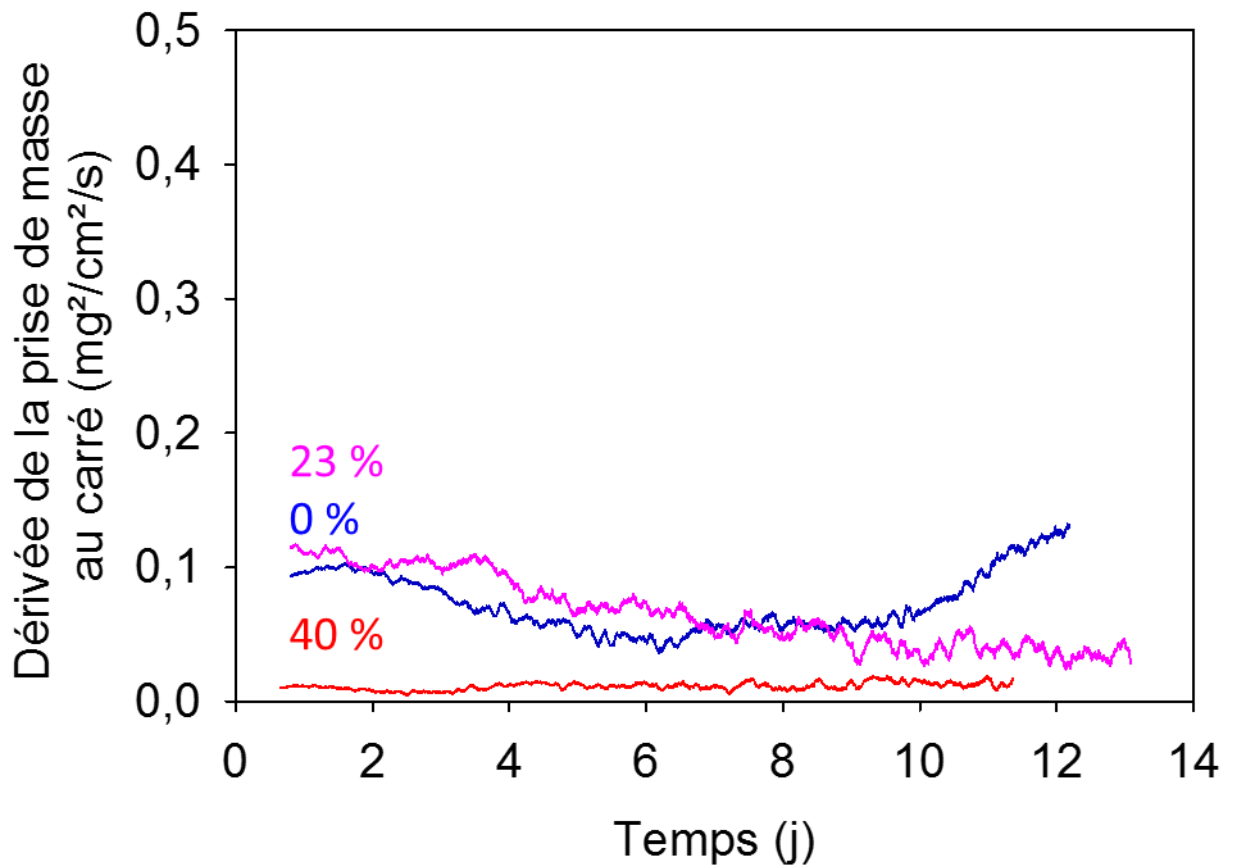


Figure IV-17 : Courbes de la dérivée de la prise de masse au carré en fonction du temps de l'acier 304L non déformé, déformé à 23 % et déformé à 38 % oxydés à 830 °C pour la détermination de la constante cinétique instantanée.

Échantillon	Constance cinétique ($\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$)
0 %	$8,5 \times 10^{-7}$
23 %	$7,6 \times 10^{-7}$
38 %	$1,3 \times 10^{-7}$

Tableau IV-4 : Constantes cinétiques déterminées pour les échantillons de 304L non déformé, déformé à 23 % et déformé à 38 % au cours de leur oxydation à 830 °C sous O_2 .

Ces valeurs de constantes cinétiques peuvent être comparées à celles obtenues par Lussana *et al.* lors de l'oxydation d'acier 304L à des températures entre 800 et 1200 °C, pendant 3 h

[Lussana 2014], à savoir $3,6 \times 10^{-6} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ à 800 °C et $3,5 \times 10^{-6} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ à 900 °C. Ces valeurs sont plus élevées que les valeurs de notre étude, cependant les résultats correspondent à des durées bien plus courtes. Ainsi, les valeurs obtenues durant cette étude sont du même ordre de grandeur que les valeurs issues de la littérature.

En résumé, l'observation des courbes de prise de masse en fonction du temps permet de montrer une nette amélioration du comportement en oxydation des substrats déformé 38 %. Pour ce substrat, la loi cinétique est proche d'une loi parabolique tout au long de l'oxydation, ce qui est caractéristique d'un régime protecteur. Cependant pour un taux de déformation plus faible, 23 %, le comportement en oxydation est proche de celui des substrats non déformés.

5. Morphologie des oxydes formés à 850 °C

Cette partie repose sur les résultats obtenus après 48 h et 110 h d'oxydation à 850 °C en four tubulaire. Pour ces durées, les résultats concernant l'échantillon non déformé ont déjà été décrits dans le Chapitre III. Cette partie mettra donc l'accent sur les différences entre cet échantillon et celui déformé à 38 %. En effet, l'étude cinétique ayant montré que le taux de déformation 23 % ne produit pas de différence majeure avec l'échantillon non déformé, les résultats concernant ce taux de déformation ne seront pas présentés.

Deux échantillons ont été réalisés pour chacune des durées d'oxydation (48 h et 110 h) et taux de déformation (0 % et 38 %), permettant de mettre en évidence une bonne reproductibilité des couches d'oxydes formées, en termes de morphologie et de composition.

5.1 Temps court (48 h)

La prise de masse après oxydation à 850 °C durant 48 h des échantillons non déformé et déformé à 38 % ont été mesurées. La prise de masse de l'échantillon non déformé est de 0,965 mg/cm², tandis que celle de l'échantillon déformé est de 0,921 mg/cm². Ces valeurs sont très proches et la prise de masse n'est que légèrement plus élevée pour l'échantillon non déformé.

Les micrographies obtenues à la surface des oxydes formés sur les substrats non déformé et déformé après 48 h d'oxydation sont présentées sur la Figure IV-18. Tandis que l'oxyde formé à la surface du substrat non déformé est homogène et présente majoritairement de petits cristaux facettés, la surface de la couche d'oxyde formée sur le substrat déformé présente des nodules de 10 à 30 µm de diamètre. Certains nodules sont coalescés, par exemple la zone 1 sur la Figure IV-18-b. Les zones vierges de nodules (2 sur la Figure IV-18-b) sont recouvertes d'une couche d'oxydes à grains fins, qui sera nommée « couche fine » par la suite.

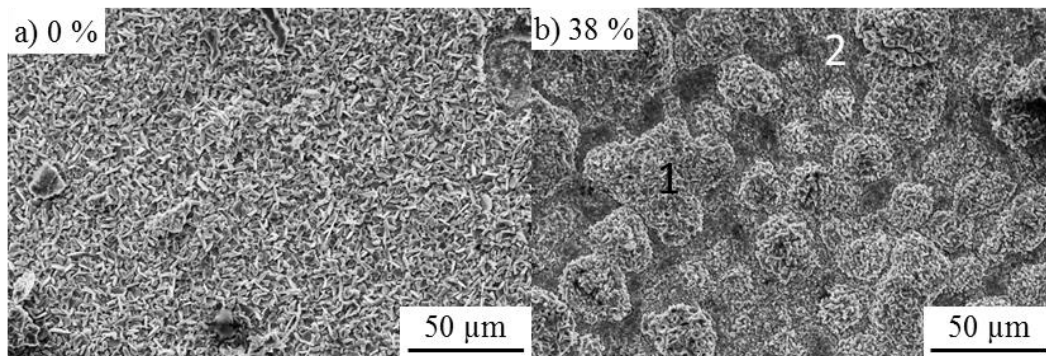


Figure IV-18: Micrographies de surface (MEB-SE) d'échantillons de 304L non déformé (a) et déformé à 38 % (b) après 48 h à 850 °C.

Les micrographies en coupe transverse de la couche « fine » des échantillons non déformé et déformé à 38 % sont présentées sur la Figure IV-19. L'épaisseur de la fine couche d'oxydes est légèrement différente. Sur l'échantillon non déformé, son épaisseur est de 4 à 5 µm et de 3 à 4 µm sur l'échantillon déformé. La composition de la couche n'est pas la même selon l'échantillon. En effet, sur l'échantillon déformé à 38%, elle est enrichie en manganèse en surface, ce qui n'est pas le cas sur l'échantillon non déformé. De plus, les cartographies MEB montrent l'enrichissement en fer de la couche d'oxydes de l'échantillon non déformé. L'origine de cet enrichissement a été discutée dans le Chapitre III. Cet enrichissement en Fe est moindre sur la couche d'oxydes de l'échantillon déformé à 38 %.

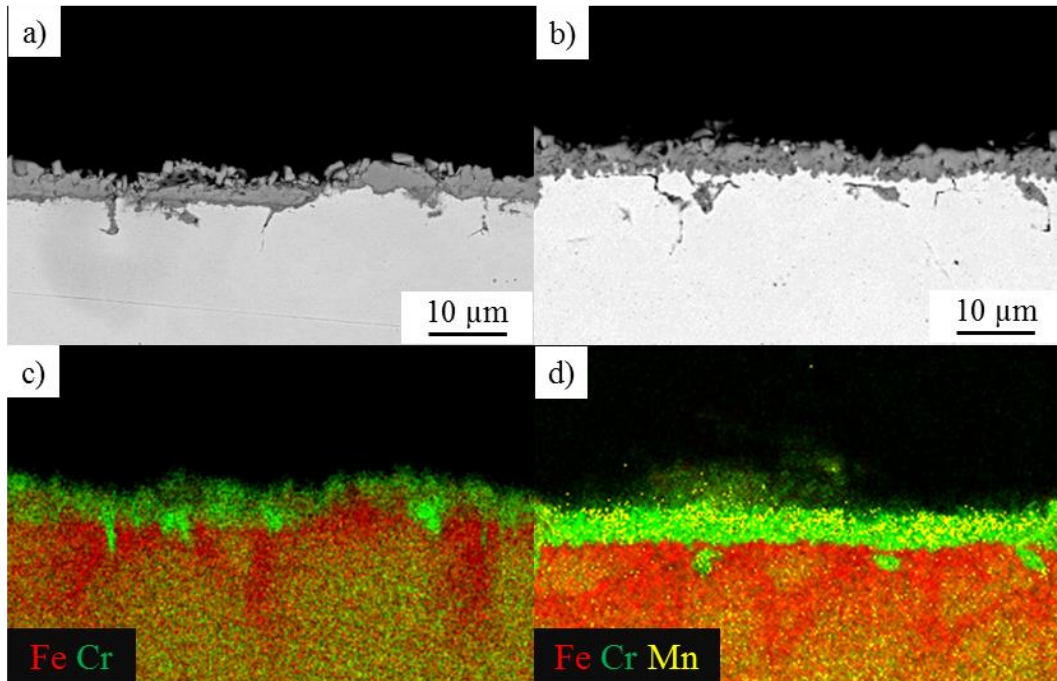


Figure IV-19 : Micrographies de la couche « fine » en coupe transverse (MEB-BSE) d'échantillons de 304L non déformé (a) et déformé à 38 % (b) après oxydation à 850 °C pendant 48 h sous O₂ et cartographies EDX correspondantes (c et d).

Des pointés de spectroscopie Raman présentés sur la Figure IV-20 permettent de compléter les analyses EDS et d'affiner la composition de surface de la couche fine d'oxydes. La Figure IV-20-a présente pour rappel le spectre moyen observé à la surface d'un échantillon oxydé 48 h sans pré-déformation. Ce spectre met en évidence la présence d'une solution solide $Fe_{2-x}Cr_xO_3$. Pour la couche fine formée à la surface des substrats pré-déformés, le spectre moyen a été obtenu à partir de 5 spectres et est représenté en Figure IV-19-b.

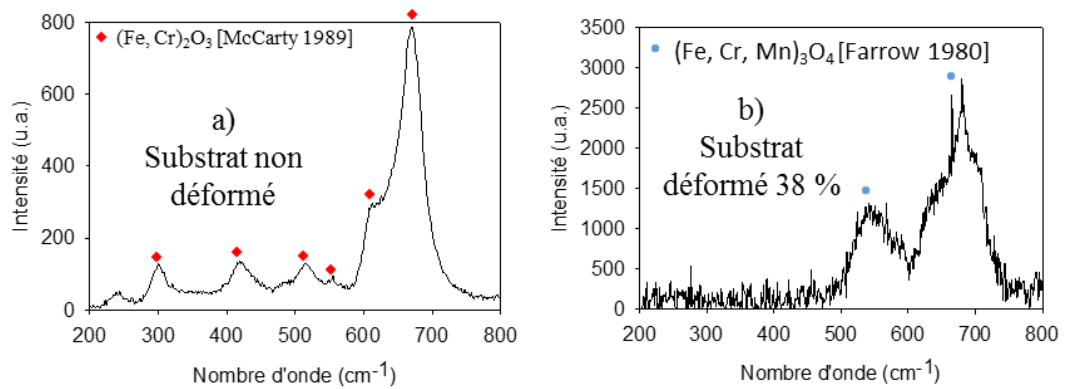


Figure IV-20 : Spectre Raman moyen (moyenne de 7 pointés) mesuré à la surface d'un échantillon de 304L oxydé 48 h sans déformation (a). Spectre Raman moyen (5 spectres) mesuré à la surface d'un échantillon oxydé 48 h après une déformation de 38 % (b)

Les résultats de spectroscopie Raman associé aux analyses EDS sur les coupes transverses indiquent la formation d'une phase spinelle $(\text{Cr, Mn, Fe})_3\text{O}_4$ sur la partie externe de la couche fine des échantillons déformés. La formation d'une couche d'oxydes duplexe chromite de manganèse/chromine traduit un meilleur caractère protecteur que la phase corindon $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$ observée sur les échantillons non déformés.

Les nodules formés sur l'échantillon déformé à 38 % sont similaires à ceux observés sur l'échantillon oxydé 110 h sans déformation (Figure IV-21). Ils sont en deux parties : une partie externe riche en fer et une partie interne riche en chrome. A l'interface oxyde/métal, une zone d'épaisseur environ $1 \mu\text{m}$ est très riche en chrome.

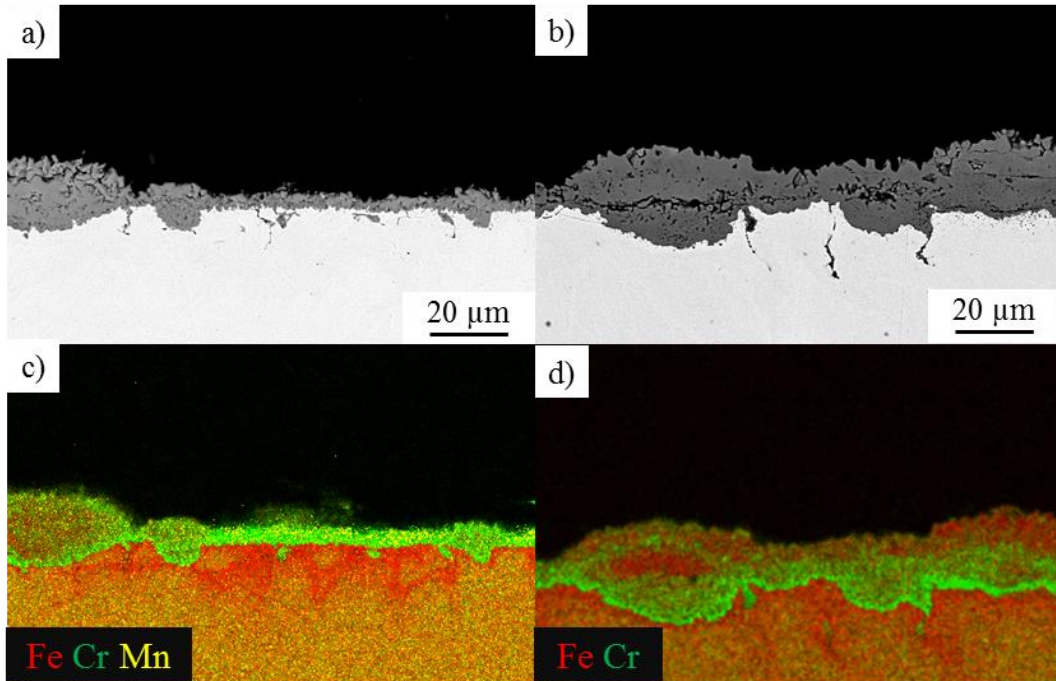


Figure IV-21 : Micrographies de nodules en coupe transverse (MEB-BSE) d'échantillons de 304L non déformé après oxydation 48 h (a) et déformé à 38 % après oxydation 110 h (b) à 850 °C sous O₂ et cartographies EDX correspondantes (c et d).

En résumé, après 48 h d'oxydation :

- La couche d'oxydes formée sur l'échantillon non déformé est homogène, épaisse et riche en fer
- La couche d'oxydes formée sur l'échantillon déformé est composée d'une couche d'oxydes duplexe avec une partie inférieure riche en chrome et une partie supérieure composée d'un spinelle au manganèse, ainsi que de nodules d'oxyde riches en fer.

5.2 Évolution : temps intermédiaire (110 h)

Après oxydation pendant 110 h, l'échantillon déformé présente les trois mêmes morphologies d'oxyde que l'échantillon non déformé : la couche fine, les nodules et les zones d'oxydation interne. Ces trois microconstituants seront étudiés à travers les changements induits par la déformation.

La Figure IV-22 présente les micrographies MEB en coupe transverse de la couche d'oxydes après oxydation pendant 110 h, sans déformation (Figure IV-21-a) et avec déformation préalable du substrat (Figure IV-21-b), ainsi que les cartographies EDX correspondantes.

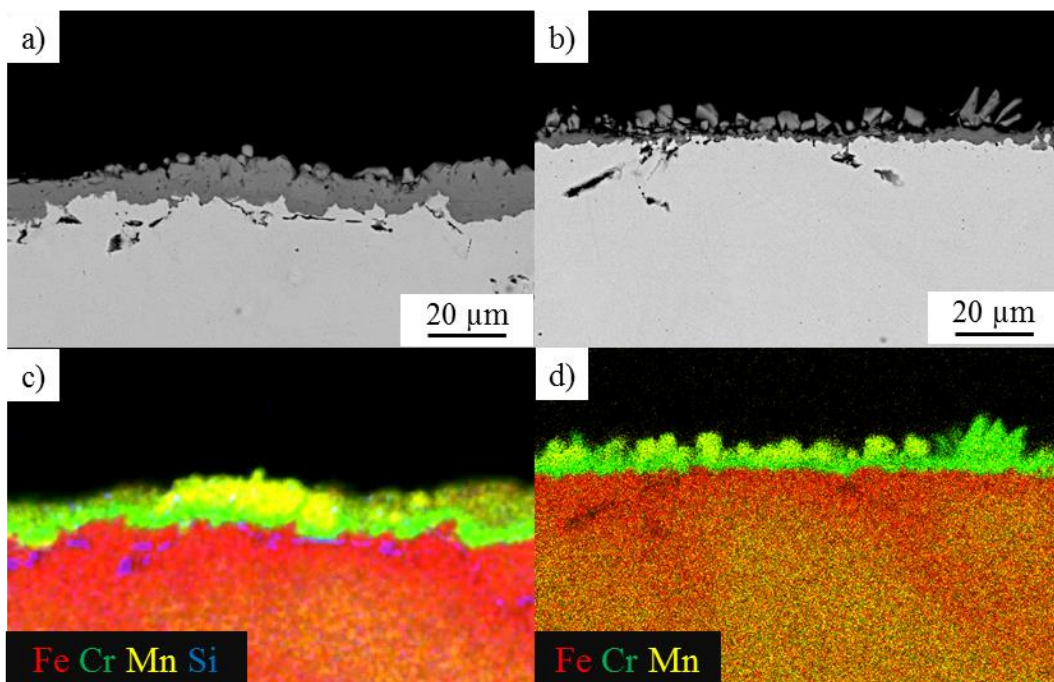


Figure IV-22 : Micrographies en coupe transverse (MEB-BSE) et cartographie EDX Fe-Cr d'échantillons de 304L oxydés 110 h à 850 °C sous O₂. Couche fine d'oxydes d'un échantillon non déformé (a) et d'un échantillon déformé à 38 % (b) et cartographies MEB-EDX correspondantes (c et d).

Les résultats obtenus après 48 h d'oxydation sont retrouvés : un enrichissement en fer de la couche d'oxydes dans le cas de l'échantillon non déformé (Figure IV-22-c), ce qui n'est pas le cas de la couche d'oxydes à la surface de l'échantillon déformé (Figure IV-22-d). De plus, le manganèse n'est présent que ponctuellement à la surface de la couche d'oxydes en surface de l'échantillon non déformé, mais il est présent sur toute la couche d'oxydes de l'échantillon déformé. La différence d'épaisseur de la couche fine qui était légère pour les échantillons oxydés

Chapitre IV : Effet d'une pré-déformation du substrat sur l'oxydation à haute température

48 h, se retrouve et est bien plus prononcée. En effet, l'épaisseur de la couche fine est de 15 à 20 μm sur l'échantillon non déformé et de 5 à 10 μm sur l'échantillon déformé à 38 %.

La Figure IV-23 présente les microstructures en coupe transverse de nodules obtenus après 110 h à 850 °C, sans déformation (Figure IV-23-a) et avec déformation préalable du substrat (Figure IV-23-b). La pré-déformation du substrat n'entraîne pas de changement notable de la microstructure ou de la composition des nodules. Ceux-ci sont toujours composés d'une partie interne riche en chrome et d'une partie externe riche en fer. Le long de l'interface métal-oxyde, la couche d'oxydes riche en chrome de faible épaisseur (environ 2 µm) est également retrouvée (Figures IV-23-c et IV-23-d). Dans les deux cas, de l'oxydation interne le long des joints de grains encadre les nodules. L'enrichissement en manganèse noté dans la fine couche d'oxydes de l'échantillon déformé à 38 % ne se prolonge pas à la surface des nodules. Les nodules sont ainsi similaires dans les deux cas.

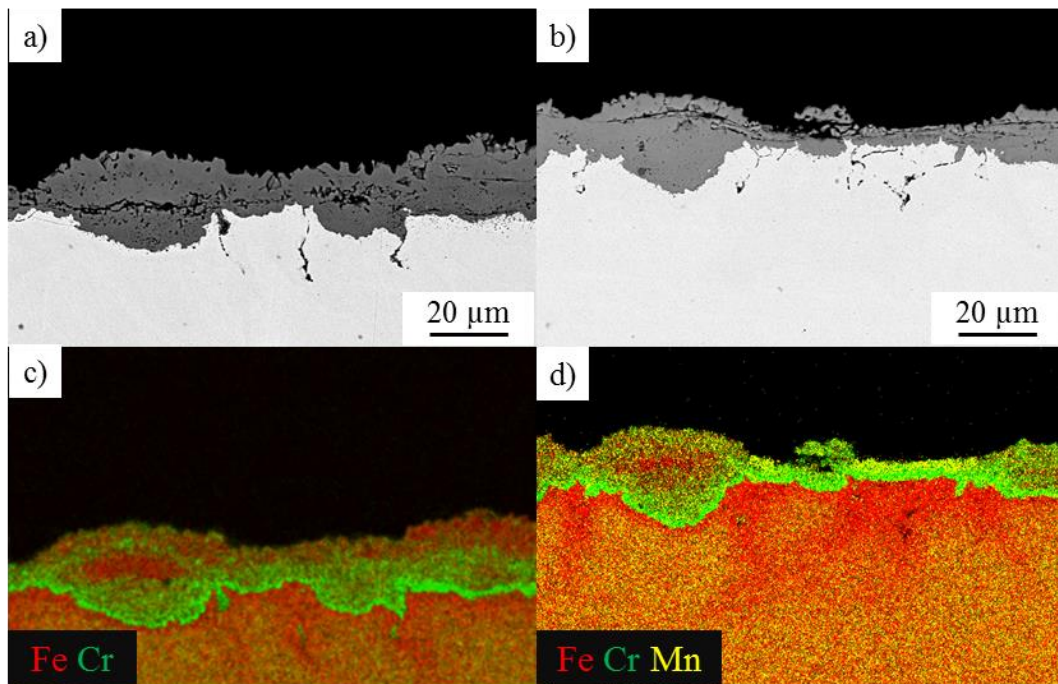


Figure IV-23 : Micrographies en coupe (MEB-BSE) et cartographie EDX Fe-Cr d'échantillons de 304L oxydés 110 h à 850 °C sous O₂. Nodules d'un échantillon non déformé (a) et d'un échantillon déformé à 38 % (b) et cartographies MEB-EDX correspondantes (c et d).

La Figure IV-24 présente les microstructures en coupe transverse de zones d'oxydation interne formées après oxydation pendant 110 h, sans déformation (Figure IV-24-a) et avec déformation préalable du substrat (Figure IV-24-b). L'oxydation interne est présente sur les deux échantillons. Les écailles de zones d'oxydation interne présentes sur la micrographie de l'échantillon déformé à 38 % sont liées à un endommagement de la couche d'oxydes lors de la préparation métallographique. Les phases composant les zones d'oxydation interne sont similaires dans les deux conditions expérimentales. La seule différence est que l'état de la zone d'oxydation interne est plus avancé sur l'échantillon déformé à 38 %. En effet, la couche bordure est complète sur la majorité des zones observées. L'oxydation interne a ainsi progressé jusqu'à rencontrer des joints de grains.

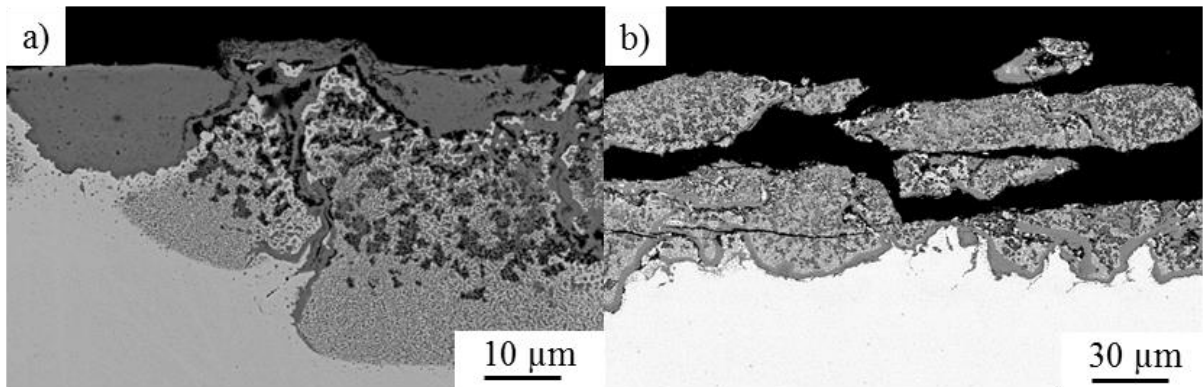


Figure IV-24 : Micrographies en coupe transverse (MEB-BSE) d'échantillons de 304L oxydés 110 h à 850 °C sous O₂. Zone d'oxydation interne d'un échantillon non déformé (a) et d'un échantillon déformé à 38 % (b).

Pour des échantillons oxydés 148 h et plus après une déformation du substrat, les couches d'oxydes observées sont les mêmes que celles formées sur l'échantillon oxydé 312 h sans déformation préalable du substrat.

6. Discussion

Après 48h et 110 h d'oxydation, les caractéristiques des couches d'oxyde des échantillons non déformé et déformé sont différentes.

Après 48 h :

- Pour l'échantillon non déformé, la couche est uniforme, d'épaisseur 4 à 5 μm et la partie externe de la couche d'oxyde de type corindon est enrichie en fer $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$.
- Pour l'échantillon déformé, la couche présente des nodules. La couche fine entre les nodules est duplexe et d'épaisseur 3 à 4 μm . Sa partie externe de type spinelle $(\text{Fe, Cr, Mn})_3\text{O}_4$ est enrichie en manganèse.

Après 110 h d'oxydation, les deux surfaces oxydées présentent des nodules. Les caractéristiques de la couche fine entre les nodules sont les suivantes :

- Pour l'échantillon non déformé, la couche s'est épaissie de façon significative et mesure de l'ordre de 15 à 20 μm d'épaisseur.
- Pour l'échantillon déformé, cet épaississement est moins marqué (5 à 10 μm). La couche reste duplexe avec de gros cristaux riches en manganèse dans sa partie externe.

A partir de ces observations, il apparaît que pour l'échantillon non déformé il n'y a pas d'établissement d'un régime protecteur. La croissance de la couche d'oxyde se caractérise par une incorporation de fer dès le début de l'oxydation.

On constate un effet positif de la pré-déformation. Un régime protecteur rendu possible par l'effet de la recristallisation s'établit dès les premiers instants d'oxydation. En effet, après quelques heures en température, la recristallisation entraîne l'apparition d'un grand nombre de petits grains sur l'échantillon déformé. Les nombreux joints de grains permettent un approvisionnement en Cr efficace et constituent en surface des sites de nucléation pour la chromine. Le recouvrement de la surface du substrat par croissance latérale de la chromine est plus rapide que pour un substrat à gros grains. Cet effet est limité dans le temps, à partir de 48 h d'oxydation les tailles de grains des substrats déformé et non déformé sont à nouveau proche. Cette conclusion est cohérente avec les résultats de cinétique d'oxydation à 830 °C (Figure IV-12).

La Figure IV-25 ci-dessous résume les différentes étapes de l'oxydation ainsi que la composition des différents oxydes formés pour les deux types d'échantillons.

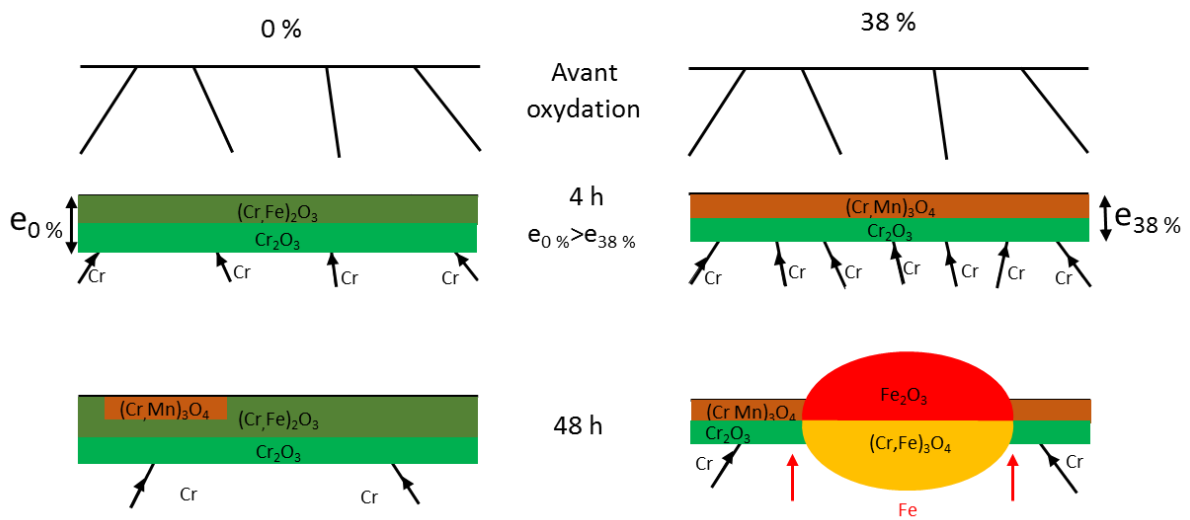


Figure IV-25 : Schéma des différentes étapes de l'oxydation jusqu'à 48 h à 850 °C d'un échantillon non déformé et d'un échantillon déformé à 38 %.

L'effet positif de la pré-déformation intervient dans les premiers instants de l'oxydation avec l'établissement d'une couche protectrice riche en Cr. A ces températures élevées, cette couche n'est pas observée pour le 304 L non déformé. Cependant, cet effet n'est pas homogène sur toute la surface de l'échantillon comme en témoigne l'apparition de nodules dès 48 h à 850 °C.

Dans le cas des échantillons non déformés, le comportement de la couche d'oxyde est homogène : enrichissement progressif en fer de la couche d'oxyde, déstabilisation locale (préférentiellement au centre des grains) puis formation et croissance verticale de nodules. Les flux anionique et cationique, à contre-courant, via le centre d'un grain du substrat, sont à l'origine de la morphologie nodulaire. Au fur et à mesure de l'oxydation, les parties externe, riche en fer, et interne, riche en chrome, du nodule s'épaississent et s'étendent latéralement jusqu'à incorporer la couche protectrice résiduelle dans le nodule en cours de croissance. L'activité élevée du fer dans les oxydes interne et externe conduit à la déstabilisation de la couche de corindon résiduelle riche en Cr qui est alors transformée à son tour en spinelle $FeCr_2O_4$.

Dans le cas des échantillons déformés, le comportement de la couche d'oxyde est hétérogène. Contrairement au cas des échantillons non déformés où la couche corindon n'est pas protectrice, la couche de chromine formée sur les échantillons déformés est stable et limite la croissance latérale des nodules. Ainsi le phénomène d'oxydation catastrophique reste localisé.

Chapitre IV : Effet d'une pré-déformation du substrat sur l'oxydation à haute température

Ce comportement hétérogène soulève la question de l'origine de la formation des nodules. Les mécanismes conduisant à l'oxydation catastrophique sont généralement classés en trois catégories : la rupture chimique intrinsèque, la rupture chimique mécaniquement induite et la rupture chimique induite par sublimation de la chromine. Les expériences ayant été réalisées à 850 °C en l'absence de vapeur d'eau, la sublimation de la chromine sera considérée comme négligeable. La rupture chimique, privilégiée pour les substrats non déformés, semble moins probable pour les substrats déformés car la couche d'oxyde ne présente pas de dégradation (enrichissement en fer) avant la formation des nodules. De plus les nodules sont formés dès 48 h d'oxydation, ce qui ne correspond pas aux temps d'incubation longs mesurés sur les substrats non déformés. Cette durée coïncide plutôt avec les phénomènes de restauration / recristallisation qui ont lieu au tout début du traitement thermique.

La déformation par traction génère une concentration élevée de défauts dans le métal et augmente la vitesse de diffusion des espèces. Ce mécanisme pourrait favoriser l'apport de chrome à travers une augmentation de ses chemins de diffusion. Ainsi, la formation d'une couche d'oxydes protectrice est facilitée. De plus, la diffusion du chrome est plus efficace dans la martensite que dans la matrice austénitique [Pednekar 1980]. La formation de martensite contribue ainsi à la formation d'une couche d'oxydes riche en Cr. Cependant, la réversion de la martensite se produit dès 550 °C [Tavares 2000] et n'a donc pas une influence durable au cours de l'oxydation.

Une température d'oxydation élevée, comme ici 850 °C, entraîne une restauration rapide des défauts. L'influence de tous les défauts cristallographiques est donc limitée aux premières heures de l'oxydation.

La rupture chimique mécaniquement induite associe une faible adhérence de la couche d'oxydes à une incompatibilité de déformation entre le métal et l'oxyde. La réversion de la martensite entraîne une variation de volume dans l'acier [Stanford 2010]. De même, la proportion de joints de grains affecte le volume de l'acier [Steyskal 2012]. Ainsi, la recristallisation a également pour conséquence une variation de volume au niveau de l'acier. Celui-ci, particulièrement ductile à 850 °C, accommode facilement les contraintes conséquentes. En conséquence, les modifications structurales et microstructurales du substrat peuvent entraîner la génération de contraintes dans l'oxyde.

La pré-déformation peut augmenter la concentration de défauts dans l'oxyde [Langevoort 1984] et ainsi modifier l'adhésion de la couche d'oxydes. La coalescence de pores par exemple, peut entraîner la création de cavités dans l'oxyde. Ces cavités peuvent constituer des zones d'amorçage de fissures, lesquelles en se propageant vont endommager l'oxyde et accélérer la perte de son caractère protecteur. Mais à nouveau, la restauration rapide des défauts lors de la mise en température de l'échantillon entraîne un effet seulement temporaire de cet aspect.

Chapitre IV : Effet d'une pré-déformation du substrat sur l'oxydation à haute température

Si, comme dans le Chapitre III, la position préférentielle des nodules au milieu de grains laisse penser à un mécanisme de rupture chimique intrinsèque, des phénomènes mécaniques plus nombreux sont en jeu. Une participation de ces phénomènes mécaniques à la création de ruptures mécaniques locales ou à des instabilités cinétiques locales ne peut pas être écartée. Il est ainsi fort probable que le mécanisme de perte prématurée du caractère protecteur de la couche fine d'oxydes, malgré son taux de chrome plus élevé, puisse être attribué au moins partiellement à ces phénomènes mécaniques.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était d'avancer dans la compréhension des phénomènes menant à l'oxydation catastrophique. Le premier axe de recherche concernait les mécanismes de l'oxydation catastrophique de l'acier 304L à 850 °C sous un flux d'oxygène. Le deuxième axe de recherche s'intéressait plus précisément à l'effet d'une déformation préalable du substrat sur ces mécanismes, afin de déterminer si une telle déformation est bénéfique ou néfaste à la résistance à l'oxydation de l'acier 304L dans les mêmes conditions d'oxydation.

L'oxydation de l'acier 304L non déformé à 850 °C a mis en évidence la formation au fil de l'oxydation de trois types d'oxydes différents : une couche d'oxydes d'épaisseur homogène, des nodules biphasés puis des zones d'oxydation interne.

Dans les premiers instants de l'oxydation, une couche d'oxydes riche en chrome s'établit sur toute la surface de l'échantillon. La température d'oxydation choisie, 850 °C, étant plus élevée que la température maximale d'utilisation préconisée pour l'acier 304L, cette couche d'oxydes n'est pas composée uniquement de chromine pure mais contient du fer en solution solide. La présence de fer indique que la couche d'oxydes n'est pas protectrice. La croissance de cette couche d'oxydes initiale s'accompagne d'une déchromisation du substrat à proximité de l'interface métal/oxyde. La profondeur de déchromisation augmente progressivement.

Lorsque le temps d'exposition à 850 °C augmente, l'apparition de nodules puis de zones d'oxydation interne sont les marqueurs de l'oxydation catastrophique. Les nodules sont biphasés, comportant une partie externe d'oxydes riches en fer, principalement de l'hématite, et une partie interne d'oxydes de type spinelle Fe–Cr. Le positionnement systématique des nodules au centre des grains semble indiquer un mode de rupture du caractère protecteur de la couche d'oxydes du type rupture chimique intrinsèque. Cependant, les limitations des techniques de caractérisation utilisées n'ont pas permis de valider la rupture chimique intrinsèque par la valeur du taux de chrome exact en-dessous de l'interface métal-oxyde. Le mécanisme de rupture de la couche d'oxydes protectrice est donc probablement plus complexe.

Les zones d'oxydation interne se développent en-dessous des nodules, dans la zone déchromée du métal. Ces zones d'oxydation interne sont constituées de grains d'oxydes riches en chrome et en fer dans une matrice métallique riche en nickel. Le front d'oxydation progresse rapidement, jusqu'à rencontrer un joint de grain au niveau duquel l'approvisionnement en chrome est plus rapide qu'au cœur du grain du substrat sous-jacent. Au niveau du joint de grain, une couche « bordure » de chromine Cr_2O_3 se forme. Cette couche stoppe temporairement la

progression de l'oxydation. Celle-ci se poursuit ainsi dans le cœur de la zone d'oxydation interne constituée par le grain. Le fer de la matrice métallique continue donc d'être consommé et incorporé aux grains d'oxydes. La matrice métallique est donc de plus en plus riche en nickel.

Au-delà de la couche « bordure » de chromine, la déchromisation reprend dans le grain métallique adjacent. A terme, cette déchromisation entraîne la déstabilisation de la chromine. Celle-ci incorpore du fer et se convertit progressivement en spinelle FeCr_2O_4 . L'oxydation interne progresse alors au-delà de la couche « bordure », en reproduisant la même structure de grains nanométriques d'oxyde spinelle fer-chrome jusqu'à atteindre un nouveau joint de grain.

Le deuxième axe de recherche concerne l'effet d'une déformation préalable du substrat par traction uniaxiale à température ambiante sur la résistance à l'oxydation à 830 °C.

L'effet de la pré-déformation sur la cinétique d'oxydation a tout d'abord été étudié. Cette étude a permis de montrer qu'un taux de déformation moyen de 23 % entraîne assez peu de différences en termes de comportement en oxydation, mais qu'un taux de déformation plus élevé, 38 %, améliore la résistance à l'oxydation des échantillons. L'échantillon non déformé présente une accélération de sa prise de masse après 9 jours d'oxydation (expérience reproduite 2 fois), signe du début de l'oxydation catastrophique. Les échantillons déformés ne présentent pas d'accélération marquée de la prise de masse, donc pas de signe cinétique de l'oxydation catastrophique. Les lois cinétiques ont été déterminées dans les trois conditions expérimentales (substrats non pré-déformé, pré-déformé à 23 % et pré-déformé à 38 %). Les cinétiques d'oxydation peuvent être assimilées à des lois paraboliques dans les premiers instants de l'oxydation pour l'échantillon non déformé et pour l'intégralité de la durée d'oxydation pour l'échantillon déformé à 38 %. Ainsi, la déformation favorise l'établissement d'un régime parabolique protecteur.

A partir des observations de la morphologie et de la composition des couches d'oxydes formées avec et sans pré-déformation, il a pu être montré que la pré-déformation favorise la formation d'une couche d'oxydes fine, stable et de structure duplexe comportant une couche interne d'oxyde riche en Cr et un oxyde spinelle au manganèse à sa surface. Cette couche d'oxydes formée lorsque le substrat a été déformé avant oxydation possède donc toutes les caractéristiques d'une couche d'oxydes protectrice, contrairement à celles obtenues sur le substrat non déformé.

Lors de l'oxydation à 850°C, lorsque le substrat a été déformé avant oxydation, des nodules apparaissent plus tôt, mais leur croissance est moins rapide. Leur apparition prématurée pourrait être attribuée aux nombreux phénomènes métallurgiques de restauration/recristallisation au sein du substrat pré-déformé lors du maintien en température. La couche d'oxydes plus stable permet de ralentir la croissance des nodules.

Des techniques de caractérisation quantitatives plus fines pourraient permettre de lever l'incertitude sur le taux de chrome exact en-dessous de l'interface métal/oxyde lors de l'oxydation sans pré-déformation. La réalisation d'une lame mince et son observation en EDX au MET peuvent permettre d'obtenir des informations semi-quantitatives. Pour obtenir les observations quantitatives fines, la détermination de la concentration interfaciale du chrome par sonde atomique pourrait être envisagée. Une autre possibilité pour sonder localement le taux de chrome serait la caractérisation par FIB-SIMS.

Pour aller plus loin dans la compréhension des effets de la pré-déformation sur les mécanismes de l'oxydation, l'étude cinétique devra être approfondie. Il serait ainsi intéressant de réaliser des essais en thermobalance pour des échantillons déformés à des taux de déformation intermédiaires ou plus élevés que ceux de cette étude. Ceci permettrait de déceler à partir de quel taux de déformation l'effet bénéfique sur la résistance à l'oxydation est détecté.

Des caractérisations mécaniques peuvent également être envisagées sur la couche d'oxydes formée avant l'apparition de nodules. Ces caractérisations mécaniques pourront permettre d'évaluer si la pré-déformation avant oxydation entraîne un effet sur l'adhérence des couches d'oxydes. Par exemple, des essais de nano scratch sur la couche d'oxydes, ou de traction sous MEB en comparant des échantillons à des taux de déformation différents pourraient être réalisés. Ces essais permettraient de classer les couches d'oxydes selon leur adhérence et ainsi d'évaluer si une rupture chimique induite mécaniquement peut être à l'origine de la perte du caractère protecteur des couches d'oxydes.

ANNEXE

Annexe : description de la structure martensitique

La martensite est une phase obtenue à partir de l'austénite. Elle peut être rencontrée à des températures auxquelles l'austénite n'est plus la phase stable. Elle se forme suite au déplacement par un cisaillement local des atomes de carbone de la maille. Cette transformation impliquant des déplacements d'atomes sur une distance faible et aucune modification de la composition de la phase, elle est dite displacive et sans diffusion.

La martensite peut être formée lors du refroidissement de l'austénite et les paramètres critiques permettant d'évaluer sa formation sont la température de transformation martensitique M_s (page 11) et la vitesse de refroidissement.

$$M_s (\text{°C}) = 571 - 474 (\%C) - 17 (\%Cr) - 17 (\%Ni) - 33 (\%Mn) - 21 (\%Mo) - 11 (\%W) - 11 (\%Si).$$

La martensite peut également être formée lors de l'application d'une contrainte mécanique à des températures au-dessus de M_s . Le paramètre critique permettant alors d'évaluer sa formation est M_{d30} (page 109).

$$M_{d30} (\text{°C}) = 413 - 462 (\%C + \%N) - 9,2 (\%Si) - 8,1 (\%Mn) - 13,7 (\%Cr) - 9,5 (\%Ni) - 18,5 (\%Mo)$$

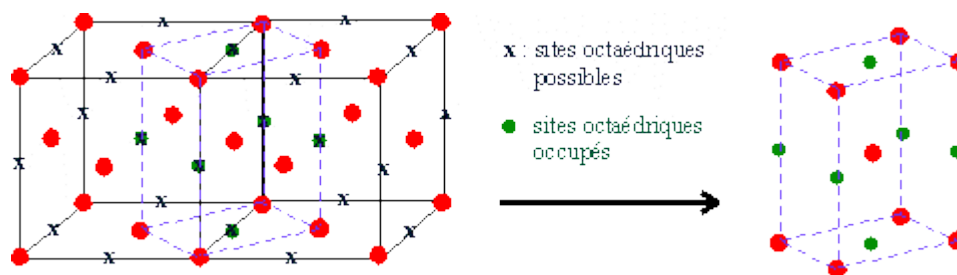


Schéma de Bain de la transformation martensitique

La phase martensitique est une solution solide sursaturée de carbone dans la ferrite. Les atomes de carbone situés sur les sites octaédriques entraînent une distorsion du réseau du fer. La martensite se trouve alors généralement sous une structure soit quadratique centrée ferromagnétique (on parle alors de martensite α'), soit hexagonale compacte paramagnétique (on parle alors de martensite ϵ). Lorsque la teneur en carbone est très faible, la martensite a une structure cubique centrée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

[A]

Angel, T.

Formation of martensite in austenitic stainless steels.

Journal of the Iron Steel Institute, 1954, 177, 165–174

Antoni, L., Galerie, A.

Corrosion sèche des métaux - Cas industriels : oxydation, carburation

Techniques de l'Ingénieur, 2002, M4224

Antoni, L., Galerie, A.

Corrosion sèche des métaux - Mécanismes

Techniques de l'Ingénieur, 2003, M4221

Ardigo, M. R., Popa, I., Chevalier, S., Weber, S., Heintz, O., Vilasi, M.

Effect of water vapor on the oxidation mechanisms of a commercial stainless steel for interconnect application in high temperature water vapor electrolysis.

Oxidation of Metals, 2012, 79 (5-6), 495-505

[B]

Bamba, G., Wouters, Y., Galerie, A., Charlot, F., Dellali, A.

Thermal oxidation kinetics and oxide scale adhesion of Fe-15Cr alloys as a function of their silicon content.

ActaMaterialia, 2006, 54 (15), 3917-3922.

Basu, S. N., Yurek, G. J.

Effect of alloy grain size and silicon content on the oxidation of austenitic Fe-Cr-Ni-Mn-Si alloys in pure O₂

Oxidation of Metals, 1991 (3-4), 281-315

Baudin T.

Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations

Techniques de l'Ingénieur, 2010, M4138

Birks, N., Meier, G. H.

Introduction to High Temperature Oxidation of Metals

Edward Arnold, Londres, 1983

[C]

Calmunger, M., Eriksson, R., Chai, G., Johansson, S., Moverare, J. J.

Surface phase transformation in austenitic stainless steel induced by cyclic oxidation in humidified air.

Corrosion Science, 2015, 100, 524-534

CALPHAD

www.calphad.org

Consulté le 02/09/2016

Chapovaloff, J., Rouillard, F., Wolski, K., Pijolat, M.

Kinetics and mechanism of reaction between water vapor, carbon monoxide and a chromia-forming nickel base alloy.

Corrosion Science, 2013, 69, 31-42

Chen, S., Jin, X., Rong, L.

Improvement in high temperature oxidation resistance of 9 % Cr ferritic-martensitic steel by enhanced diffusion of Mn.

Oxidation of Metals, 2016, 85 (1), 189–203

Cheng, X., Jiang, Z., Monaghan, B. J., Wei, D., Longbottom, R. J., Zhao, J., Peng, J., Luo, M., Ma, L., Luo, S., Jiang, L.

Breakaway oxidation behaviour of ferritic stainless steels at 1150 °C in humid air

Corrosion Science, 2016, 108, 11-22

Cristallography Open Database

Consulté le 02/09/2016

Cooper, L., Benhaddad, S., Wood, A., Ivey, D. G.

The effect of surface treatment on the oxidation of ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects

Journal of Power Sources, 2008, 184, 220–228

Croll, J. E., Wallwork, G. R.

The High-Temperature Oxidation of Iron-Chromium-Nickel Alloys Containing 0-30 % Chromium

Oxidation of Metals, 1972, 4(3), 121-140

Cunat, J.-P.

Aciers inoxydables – Critères de choix et structure

Techniques de l'Ingénieur, 2000, M4540

[D]

Danyluk, S., Park, J. Y., Busch, D. E.

Auger electron spectroscopy of stoichiometric chromium carbides and carbide precipitates at grain boundaries of type 304 stainless steel

Scripta Metallurgica, 1979, 13, 857-862

[E]

Norme EN 100088-1

Aciers inoxydables - Partie 1 : liste des aciers inoxydables

2014

Eduardo Reis de Carvalho, C., Magela da Costa, G., Barros Cota, A., Hugo Rossi, E.
High temperature oxidation behavior of AISI 304 and AISI 430 stainless Steels.
Materials Research, 2006, 9 (4), 393–397.

Essuman, E., Meier, G. H., Zurek, J., Hänsel, M., Singheiser, L., Quadackers, W. J.
Enhanced internal oxidation as trigger for breakaway oxidation of Fe-Cr alloys in gases containing water vapor.
Scripta Materialia, 2007, 57 (9), 845-848.

Evans, H. E., Hilton, D. A., Holm, R. A., Webster, S. J.
The development of localized pits during stainless steel oxidation.
Oxidation of Metals, 1980, 14 (3), 235-247.

Evans, H. E., Hilton, D.A., Holm, R. A., Webster, S.J.
Influence of silicon additions on the oxidation resistance of a stainless steel
Oxidation of Metals, 1983, 19 (1-2), 1-18

Evans, H.E.
Stress effects in high temperature oxidation of metals
International Materials Reviews, 1995, 40 (1), 1-40

Evans, H. E., Donaldson, A. T.
Mechanisms of breakaway oxidation and application to a chromia-forming steel
Oxidation of Metals, 1999, 52 (5-6), 379-402

[F]

Farrow, R. L., Benner, R. E., Nagelberg, A. S., Mattern, P. L.
Characterization of surface oxides by Raman spectroscopy.
Applied Physics Letters, 1980, 36 (3), 353-358

[G]

Gheno, T., Monceau, D., Young, D. J.
Mechanism of breakaway oxidation of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys in dry and wet carbon dioxide
Corrosion Science, 2012, 64, 222-233

Goutier, F., Valette, S., Vardelle, A., Lefort, P.
Oxidation of stainless steel 304L in carbon dioxide.
Corrosion Science, 2010, 52 (7), 2403-2412

[H]

Halvarsson, M., Tang, J. E., Asteman, H., Svensson, J.-E., Johansson, L.-G.
Microstructural investigation of the breakdown of the protective oxide scale on a 304 steel in the presence of oxygen and water vapour at 600 °C.
Corrosion Science, 2006, 48 (8), 2014-2035

Hansson, A. N., Pantleon, K., Grumsen, F. B., Somers, M. A. J.
Microstructure evolution during steam oxidation of aNb stabilized austenitic stainless steel.
Oxidation of Metals, 2010, 73 (1-2), 289-309

Hart, E. W.
On the role of dislocations in bulk diffusion
Acta Metallurgica, 1957, 5, 597

Hooshyar, H., Jonsson, T., Hall, J., Svensson, J.-E., Johansson, L.-G., Liske, J.
The effect of H₂ and H₂O on the oxidation of 304L-stainless steel at 600 °C : General Behaviour
(Part I)
Oxidation of Metals, 2016, 85 (3-4), 321-342

Hosterman, B. D.
Raman spectroscopic study of solid solution spinel oxides.
Thèse, *University of Nevada*, 2011

Huntz, A. M., Loudjani, M. K., Sévérac, C., Haut, C., Ropital, F.
Effect of silicon on the protective character of Cr₂O₃ scales : analyses by “in situ” XPS
Materials Science Forum, 1997, 251-254, 243-250

Huntz, A. M., Reckmann, A., Haut, C., Sévérac, C., Herbst, M., Resende, F. C. T., Sabioni, A. C. S.
Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels.
Materials Science and Engineering, 2007, A447 (1-2), 266-276

[I]

Idarraga, I., Mermoux, M., Duriez, C., Crisci, A., Mardon, J. P.
Potentialities of Raman imaging for the analysis of oxide scales formed on zircaloy-4 and M5® in
air at high temperature
Oxidation of Metals, 2013, 79, 289-302

Irvine, K. J., Crowe, D. J., Pickring, F. B.
The physical metallurgy of 12 % chromium steels
Journal of the Iron and Steel Institute, 1960, 195, 386-405

[J]

Jepson, M. A. E.
Oxidation of austenitic and duplex stainless steels during primary processing.
Thèse, *Loughborough University*, 2008

Jinlong, L., Hongyun, L.
Effects of strain and strain-induced α' -martensite on passive films in AISI 304 austenitic stainless
steel
Materials Science Engineering, 2014, C34, 484-490

Jonsson, T., Karlsson, S., Hooshyar, H., Sattari, M., Liske, J., Svensson, J.-E, Johansson, L.-G.
Oxidation after breakdown of the chromium-rich scale on stainless steels at high temperature :
internal oxidation

Oxidation of Metals, 2016, 85 (5-6), 509-536

[K]

Karimi, N., Riffard, F., Rabaste, F., Perrier, S., Cuffe, R., Issartel, C., Buscail, H.
Characterization of the oxides formed at 1000 °C on the AISI 304 stainless steel by X-ray diffraction and infrared spectroscopy.
Applied Surface Science, 2008, 254 (8), 2292-2299

Kim, J.-H., Kim, D.-I., Suwas, S., Fleury, E., Yi, K.-W.
Grain-Size Effects on the High-Temperature Oxidation of Modified 304 Austenitic Stainless Steel.
Oxidation of Metals, 2013, 79 (3-4), 239-247.

Kofstad, P.
High temperature corrosion
Elsevier Science Publishing Co, New York, 1988

Kubaschewski, O., Hopkins, B. E.
Oxidation of Metals and Alloys, 2^o edition
Butterworth, Londres, 1967

Kubaschewski, O., Evans, E. L., Alcock, C. B.
Metallurgical Thermochemistry
Permagon Press, Londres, 1967

Kvernes, I., Oliveira, M., Kofstad, P.
High temperature oxidation of Fe-13Cr-xAl alloys in air/H₂O vapour mixtures
Corrosion Science, 1977, 17, 237-252

[L]

Langevoort, J. C., Fransen, T., Gellings, P. J.
On the Influence of Cold Work on the Oxidation Behavior of Some Austenitic Stainless Steels:
High Temperature Oxidation
Oxidation of Metals, 1984, 21 (5-6), 271-284

Lechartier, A.
Influence de la transformation martensitique induite par la déformation sur le comportement mécanique d'aciers inoxydables duplex
Thèse, *Université Grenoble Alpes*, 2008

Liu, L., Yang, Z.-G., Zhang, C., Ueda, M., Kawamura, K., Maruyama, T.
Effect of water vapour on the oxidation of Fe-13Cr-5Ni martensitic alloy at 973K
Corrosion Science, 2012, 60, 90-97

Lobb, R. C., Evans, H. E.
An evaluation of the effect of surface chromium concentration on the oxidation of a stainless steel.
Corrosion Science, 1983, 23(1), 55-73.

Lussana, D., Baldissin, D., Massazza, M., Baricco, M.
Thermodynamic and kinetics aspects of high temperature oxidation on a 304L stainless steel
Oxidation of Metals, 2014, 81 (5-6), 515-528

Lyta, Ueda, M., Kawamura, K., Takeyama, M., Maruyama, T.
Microstructure development of oxide scale during steam oxidation of the Fe-20Cr-30Ni-2Nb (at%)
austenitic steel at 1073 K
Materials Transactions, 2013, 54 (12), 2276-2284

[M]

McCarty, K. F., Boehme, D. R.
A Raman study of the systems $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ and $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$
Journal of Solid State Chemistry, 1989, 79 (1), 19-27

Megusar, J., Meieir, G. H.
Internal oxidation of dilute Co-Ti alloys
Metallurgical Transactions, 1976, 7A, 1133-1140

Monceau, D., Pieraggi, B.
Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves
Oxidation of Metals, 1998, 50 (5-6), 477-493.

[N]

Nguyen, T. D., Zhang, J., Yound, D. J.
Effects of silicon on high temperature corrosion of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys in carbon dioxide
Oxidation of Metals, 2014, 81, 549-574

North American Stainless

Consulté le 02/09/2016

[O]

Othman, N. K., Zhang, J., Young, D. J.
Effect of water vapour on cyclic oxidation of Fe-Cr alloys
Materials and Corrosion, 2011, 62 (6), 496-503

[P]

Padilha, A. F., Plaut, R. L., Rios, P. R.
Annealing of Cold-worked Austenitic Stainless Steels
ISIJ International, 2003, 43 (2), 135-143

Park, E., Hüning, B., Spiegel, M.
Evolution of near-surface concentration profiles of Cr during annealing of Fe-15Cr polycrystalline
alloy
Applied Surface Science, 2005, 248, 127-138

Pednekar, S., Smialowska, S.
The Effect of Prior Cold Work on the Degree of Sensitization in Type 304 Stainless Steel
Corrosion, 1980, 36 (10), 565-577

Pilling, N. B., Bedworth, R. E.
The oxidation of metals at high temperature
Journal of the Institute of Metals, 1923, 29, 529-591

[R]

Ren, X., Sridharan, K., Allen, T. R.
Effect of grain refinement on corrosion of ferritic-martensitic steels in supercritical water environment
Materials and Corrosion, 2010, 61 (9), 748-755

Renusch, D., Veal, B., Natesan, K., Grimsditch, M.
Transient oxidation in Fe-Cr-Ni alloys : A Raman-scattering Study
Oxidation of Metals, 1996, 46, 365-381

Richardson, E.D., Jeffes, J. H. E., Withers, G.
The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making
Journal of the Iron and Steel Institute, 1950, 166 (3), 213-234

Riffard, F., Buscail, H., Caudron, E., Cueff, R., Issartel, C., El Messki, S., Perrier, S.
A new interpretation of the ‘‘breakaway’’ oxidation behaviour observed at high temperature on 304 stainless steel
Materials Science Forum, 2004, 461-464, 175-182.

Riffard, F., Buscail, H., Rabaste, F., Caudron, E., Cueff, R., Issartel, C., Karimi, N., Perrier, S.
Manganese effect on isothermal high temperature oxidation behavior of AISI 304 stainless steel
Materials Science Forum, 2008, 595-598, 1127-1134

[S]

Saeki, I., Konno, H., Furuichi, R.
The initial oxidation of type 430 stainless steel in O₂-H₂O-N₂ atmospheres at 1273 K
Corrosion Science, 1996, 38 (1), 19-31.

Sasa, K., Nakayama, T.
Effect of alloy grain growth on the oxidation behavior of iron-17,3 % chromium at 1000 °C
Corrosion Science, 1977, 17, 783-786

Saeki, I., Sugiyama, Y., Hayashi, S., Yamauchi, A., Doi, T., Nishiyama, Y., Kyo, S., Suzuki, S., Sato, M., Fujimoto, S.
In situ X-ray diffraction of surface oxide on type 430 stainless steel in breakaway condition using synchrotron radiation.
Corrosion Science, 2012 55, 219-225

Sarrazin, P., Galerie, A., Fouletier, J.

Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique
EDP Sciences, Les Ulis, 2000

Shirdel, M., Mirzadeh, H., Parsa, M. H.

Abnormal grain growth in AISI 304L stainless steel
Materials Characterization, 2014, 97, 11–17.

Singh Raman, R. K., Gnanamoorthy, J. B., Roi, S. K.

Synergistic influence of alloy grain size and Si content on the oxidation behavior of 9Cr-1Mo steel
Oxidation of Metals, 1994, 42 (5-6), 335-355

Stanford, N., Dunne, D. P.

Effect of Si on the reversibility of stress-induced martensite in Fe–Mn–Si shape memory alloys
Acta Materialia, 2010, 58, 6752-6762

Steyskal, E.-M., Oberdorfer, B., Sprengel, W.

Direct Experimental Determination of Grain Boundary Excess Volume in Metals
Physical Review Letters, 2012, 108 (5),

[T]

Tang, J. E., Halvarsson, M., Asteman, H., Svensson, J.-E.

Microstructure of oxidised 304L steel and the effects of surface roughness on oxidation behaviour.
Materials Science Forum, 2001, 369-372, 205-214.

Tavares, S. S. M., Fruchart, D., Miraglia, S.

Magnetic study of the reversion of martensite α' in a 304 stainless steel
Journal of Alloys and Compounds, 2000, 307, 311-317

Töpfer, J., Aggarwal, S., Dieckmann, R.

Point defects and cation tracer diffusion in $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_{3-\delta}\text{O}_4$ spinels
Solid State Ionics, 1995, 81, 251-266

Toscan, F.

Optimisation conjointe de l'adhérence des couches d'oxydes et des cinétiques d'oxydation thermique sur aciers inoxydables
Thèse, *Grenoble INP, 2004*

[V]

Virkar, A. V., Jue, J. J.

Measurement of Residual stresses in oxide-ZrO₂ three-layer composites
Journal of American Ceramic Society, 1988, 71 (3), 148-151

[W]

Williams, P. I., Faulkner, R. G.

Chemical volume diffusion coefficients for stainless steel corrosion studies.

Journal of Materials Science, 1987, 22, 3537-3542

Wood, S., Adamonis, D., Guha, A., Meier, G. H.

Internal Oxidation of Dilute Cu-Ti Alloys

Metallurgical transactions, 1975, 6A, 1793-1800

Wouters, Y., Bamba, G., Galerie, A., Mermoux, M., Petit, J. P.

Oxygen and water vapour oxidation of 15Cr ferritic stainless steels with different silicon contents

Materials Science Forum, 2004, 461-464, 839-848.

[X]

Xingeng, L., Jiawen, H.

Effect of shot blasting on oxidation behavior of TP304H steel at 610–770 °C in water vapor

Materials Letters, 2006, 60, 339-344

[Y]

Yang, Q., Luo, J. L.

Martensite transformation and surface cracking of hydrogen charged and outgassed type 304 stainless steel

Materials Science and Engineering, 2000, A288, 75-83

Yuan, J., Wu, X., Wang, W., Zhu, S., Wang, F.

The Effect of Surface Finish on the Scaling Behavior of Stainless Steel in Steam and Supercritical Water

Oxidation of Metals, 2013, 79, 541-551.

[Z]

Zeng, G., Li, M., Han, J., He, X., Li, W.

Oxidation kinetics of microcrystalline Ni-11.5Cr-4.5Co-0.5Al superalloysheet fabricated by Electron Beam Physical Vapor Deposition at 800 °C

Materials Letters, 2008, 62, 289-292.

Zhang, W., Wu, J., Wen, Y., Ye, J., Li, N.

Characterization of different work hardening behavior in AISI 321 stainless steel and Hadfield steel

Journal of Materials Science, 2010, 45, 3433-3443

RÉSUMÉ

Pour assurer une bonne résistance à l'oxydation à haute température, les couches d'oxydes thermiques formées sur les aciers inoxydables, doivent rester fines, riches en chrome et adhérentes à leur substrat métallique. Lorsque les aciers inoxydables sont soumis à des conditions sévères de température ou d'atmosphère, l'oxydation catastrophique entraîne la croissance rapide de nodules d'oxydes de fer non protecteurs au détriment de la couche d'oxyde riche en Cr. Cette étude s'est intéressée aux différents mécanismes mis en jeu dans la perte du caractère protecteur des couches d'oxydes, dans le développement des nodules d'oxydes de fer, ainsi que dans la formation de zones d'oxydation interne. L'étude de la morphologie et de la composition des oxydes formés à l'aide de cartographie spectrale Raman ainsi que de cartographies MET et EBSD ont permis de proposer un mécanisme de formation de la zone affectée par l'oxydation, qui repose en partie sur l'évolution de la composition d'une couche d'oxyde « bordure » (Cr_2O_3 ou FeCr_2O_4) qui se forme le long des joints de grains du métal sous-jacent lors de l'oxydation. Cette étude a également démontré qu'une pré-déformation de l'acier avant oxydation améliore sa durabilité en favorisant la formation d'une couche protectrice dès les premiers instants de l'oxydation. Lorsqu'elle survient, l'oxydation catastrophique reste localisée alors que sans pré-déformation du substrat un régime protecteur n'est jamais atteint à 850 °C pour l'acier austénitique 304L.

MOTS-CLÉS

Oxydation à haute température, Acier austénitique, Mécanismes de croissance, Oxydation catastrophique, Pré-déformation

ABSTRACT

To ensure good resistance to high temperature oxidation, the oxide scales formed on stainless steels should remain thin, rich in chromium and adherent to the metallic substrate. When operating in severe conditions (aggressive atmospheres or high temperatures), breakaway oxidation happens. It is characterized by the destabilization of the Cr-rich oxide scale and the quick growth of non-protective Fe-rich oxide nodules. This study focuses on the different mechanisms leading to the loss of the protectiveness of the oxide scale, the growth of the iron oxides, and the formation of internal oxidation zones. The microstructure and the composition of the oxides were characterized with conventional techniques together with Raman spectroscopy, TEM and EBSD mappings. A mechanism for the formation of the affected oxidation zone, relying on the formation of a healing oxide layer (Cr_2O_3 or FeCr_2O_4) along the grain boundaries of the underlying metal, is proposed. The results also show that a tensile deformation of steel prior to oxidation improves its durability by promoting the formation of a protective duplex oxide scale in the early stages of oxidation. When starting, breakaway oxidation remains localized while for as-received austenitic stainless steel 304L samples, a protective regime is never reached at 850 °C.

KEYWORDS

High temperature oxidation, austenitic steel, growth mechanism, breakaway oxidation, cold-work