



**HAL**  
open science

# Étude de la pré-oxydation d'alliages modèles en vue de leur protection contre la carburation

Marion Poncet

► **To cite this version:**

Marion Poncet. Étude de la pré-oxydation d'alliages modèles en vue de leur protection contre la carburation. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2022. Français. NNT : 2022UCFAC024 . tel-03896462

**HAL Id: tel-03896462**

**<https://theses.hal.science/tel-03896462v1>**

Submitted on 13 Dec 2022

**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.

**UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES  
N°545**

**THESE**

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Chimie des Matériaux*

Par **PONCET Marion**

**Diplômée du Master Sciences Et Génie  
Des Matériaux Parcours Durabilité Des  
Matériaux Et Des Structures**

**ÉTUDE DE LA PRÉ-OXYDATION D'ALLIAGES  
MODÈLES EN VUE DE LEUR PROTECTION  
CONTRE LA CARBURATION.**

Soutenue publiquement le 5 juillet 2022, devant le jury :

M. MATHIEU Stéphane, Professeur, Université de Lorraine  
M. PEDRAZA Fernando, Professeur, La Rochelle Université  
M. FAVERGEON Loïc, Maître de Recherche HDR, ENSM Saint Etienne  
Mme. FRACZKIEWICZ Anna, Directrice de Recherche, ENSM Saint Etienne  
Mme. LATU-ROMAIN Laurence, HDR, Centre de Recherche d'Ugitech  
M. BUSCAIL Henri, Professeur, Université Clermont Auvergne  
M. ISSARTEL Christophe, Maître de Conférences, Université Clermont Auvergne

Rapporteur  
Rapporteur  
Président de jury  
Examinatrice  
Examinatrice  
Directeur de thèse  
Co-encadrant



# Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon encadrant de thèse, M. Christophe ISSARTEL, Maître de conférences à l'Université Clermont Auvergne et mon directeur de thèse M. Henri BUSCAIL, Professeur à l'Université Clermont Auvergne et Directeur du Laboratoire Vellave sur l'Élaboration et l'Étude des Matériaux, pour m'avoir fait confiance durant ces trois années et demie. Merci Christophe pour tes conseils toujours très éclairés, ton expérience et toute l'aide apportée sur la rédaction de la thèse. Merci également Henri pour m'avoir accueilli au sein de cette unité de recherche. Merci pour ta patience, ton dynamisme et la pertinence de tes remarques sur ce travail.

Je remercie ensuite les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce travail. Merci à M. Stéphane MATHIEU, Professeur à l'IJL de Nancy, et à M. Fernando PEDRAZA, Professeur à La Rochelle Université, pour avoir accepté de lire cette thèse et d'en être rapporteurs. J'exprime également ma gratitude à M. Loïc FAVERGEON et Mme. Anna FRACZKIEWICZ, respectivement Directrice de Recherche et Maître de Recherche HDR Matériaux à l'ENSM de Saint Étienne et Mme. Laurence LATU-ROMAIN, HDR au Centre de Recherche d'Ugitech pour avoir bien voulu participer à ce jury.

J'adresse mes profonds remerciements aux personnes qui sont à l'origine des nombreux résultats et essais expérimentaux dans cette thèse. Je pense tout d'abord à M. Sébastien PERRIER, Ingénieur d'Études. Merci Seb pour tes qualités humaines, ton efficacité et l'aide que tu m'as apporté lors des différents problèmes techniques avec les équipements. Mme. Françoise RABASTE, Maître de conférences pour sa franchise et ses attentions à mon égard. Merci Françoise pour tes qualités humaines. Grâce à toi et Christophe, j'ai aussi pu découvrir l'enseignement en travaux pratique et tout ce qui va avec. Je souhaite aussi remercier M. Frédéric HERBST, Docteur à l'Université de Bourgogne pour ses qualités humaines, sa franchise et pour ses très belles photos MEB malgré le gros défi temps, nombre d'échantillon et résine qui dégaze.

Merci à Lucine MARTIN, ancienne stagiaire IUT, pour ta bonne volonté, ton dynamisme et ta curiosité. Merci pour ton aide et ta motivation à la participation à ce travail. Tu m'as remotivée !

Je tiens à remercier aussi toutes les personnes qui ont partagé mon quotidien durant ma thèse. Merci à tous les membres de l'IUT Chimie et INSPE pour leur convivialité et tout ce temps passé à décompresser en salle de pause. Grâce à vous j'ai bien "carburé" !

Je souhaite aussi remercier mes amis pour leur présence et leur soutien durant cette dernière année difficile et riche en émotions : Sébastien, Louise, Élisabeth, Nicolas, Ludivine, Étienne, Marine, Claire, Laurent, Christine, Céline et tous les autres.

Enfin, je veux remercier et apporter ma reconnaissance à ma famille, mon père Pascal, mon frère Fabien et mon mari Guillaume, pour leurs soutiens inconditionnels et leurs confiances. Merci d'avoir toujours été là pour moi.



# Table des Matières

<b>Contexte et objectifs</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b> .....	<b>5</b>
I.1. Introduction .....	7
I.2. Processus de croissance des oxydes .....	7
I.2.1. Teneur critique en chrome.....	8
I.2.2. Cinétique d'oxydation .....	9
I.2.3. Oxydation du chrome pur.....	10
I.2.3.1. Volatilisation de la chromine.....	10
I.2.4. Oxydation des alliages base fer (FeCr) .....	11
I.2.4.1. Oxydation catastrophique.....	12
I.2.4.2. Dopage de l'oxyde .....	13
I.2.5. Oxydation des alliages base nickel (NiCr) .....	13
I.2.6. Genèse des contraintes .....	14
I.2.6.1. Contraintes de croissance .....	14
I.2.6.2. Contraintes thermiques .....	15
I.3. Effet de la pression partielle d'oxygène .....	16
I.4. Oxydation sous environnement azoté .....	16
I.5. Carburation.....	18
I.5.1. Carburation du chrome pur .....	20
I.5.2. Carburation des alliages base fer (FeCr) .....	20
I.5.3. Carburation des alliages base nickel (NiCr) .....	22
I.5.4. Formation des « whiskers » .....	23
I.6. Alliages modèles contenant du silicium.....	23
I.6.1. Formation de la cristobalite.....	25
I.6.2. Oxydation du chrome allié au silicium.....	25
I.6.3. Oxydation des alliages base fer alliés au silicium (FeCrSi) .....	25
I.6.3.1. Effets conjoints du gaz N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> et du silicium .....	27
I.6.4. Oxydation des alliages base nickel (NiCrSi) sous air .....	27
I.6.5. Carburation des alliages contenant du silicium .....	28
I.7. Influence de l'élaboration des alliages et des états de surface.....	29
I.7.1. Élaboration des alliages.....	29

I.7.2. Importance de la préparation de surface et du pré-traitement .....	29
I.8. Résumé.....	29
<b>Chapitre II : Techniques Expérimentales .....</b>	<b>32</b>
II.1. Alliages étudiés.....	33
II.1.1. Composition élémentaire .....	33
II.1.2. Diagrammes d'équilibre thermodynamique des phases.....	34
II.2. Préparation des échantillons .....	35
II.3. Équipements, tests et analyses .....	35
II.3.1. Paramètres expérimentaux .....	35
II.3.2. Test d'oxydation à haute température.....	35
II.3.2.1. Analyses thermogravimétriques (ATG) .....	35
II.3.2.2. Exploitation des courbes de prise de masse.....	37
II.3.2.3. Évaluation de l'épaisseur de la couche .....	38
II.3.3. Tests de carburation .....	38
II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX) .....	39
II.3.4.1. Diffractogrammes des alliages modèles .....	39
II.3.4.2. Analyse des contraintes résiduelles par DRX.....	40
II.3.5. Observation micrographique.....	42
II.3.5.1. Micrographie des alliages modèles.....	42
II.3.5.2. Révélation des carbures .....	44
II.3.6. Microdureté.....	45
II.3.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) .....	45
<b>Chapitre III : Étude de la pré-oxydation des alliages modèles.....</b>	<b>46</b>
Chapitre III.1 : Étude de l'oxydation des alliages ferritiques (FeCr, FeCrSi).....	47
III.1.1. Introduction .....	48
III.1.2. Oxydation des alliages FeCr et FeCrSi.....	48
III.1.2.1. Cinétiques d'oxydation isotherme.....	48
III.1.2.1.1. Oxydation à 900 °C.....	48
III.1.2.1.2. Oxydation à 950 °C.....	51
III.1.2.2. Étude structurale .....	53
III.1.2.2.1. Analyses par DRX .....	53
III.1.2.2.2. Contraintes résiduelles .....	54
III.1.2.3. Morphologies des couches d'oxyde .....	56
III.1.2.3.1. Morphologie des surfaces .....	56
III.1.2.3.2. Morphologie des coupes transversales.....	57
III.1.2.3.3. Résumé de l'étude morphologique .....	63
III.1.3. Discussion sur l'étude de l'oxydation des alliages FeCr et FeCrSi.....	64

III.1.3.1. Oxydation des alliages FeCr sous air.....	64
III.1.3.2. Oxydation des alliages FeCrSi sous air .....	66
III.1.3.3. Oxydation des alliages FeCr sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	69
III.1.3.4. Oxydation des alliages FeCrSi sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	71
III.1.4. Conclusions sur l'étude de l'oxydation des alliages FeCr et FeCrSi.....	72
Chapitre III.2 : Étude de l'oxydation des alliages austénitiques (NiCr, NiCrSi).....	73
III.2.1. Introduction .....	74
III.2.2. Oxydation des alliages NiCr et NiCrSi .....	74
III.2.2.1. Cinétiques de l'oxydation isotherme .....	74
III.2.2.1.1. Oxydation à 900 °C.....	74
III.2.2.1.2. Oxydation à 950 °C .....	77
III.2.2.1.3. Comparaison des oxydations à 900 et 950 °C.....	79
III.2.2.2. Étude structurale .....	80
III.2.2.2.1. Analyses par DRX .....	80
III.2.2.2.2. Contraintes résiduelles .....	82
III.2.2.3. Morphologie des couches d'oxyde .....	83
III.2.2.3.1. Morphologie des surfaces .....	83
III.2.2.3.2. Morphologie des coupes transversales.....	85
III.2.2.3.3. Résumé de l'étude morphologiques .....	89
III.2.3. Discussions sur l'étude de l'oxydation des alliages NiCr et NiCrSi .....	90
III.2.3.1. Oxydation des alliages NiCr sous air.....	90
III.2.3.2. Oxydation des alliages NiCrSi sous air .....	93
III.2.3.3. Oxydation des alliages NiCr sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	95
III.2.3.4. Oxydation des alliages NiCrSi sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	96
III.2.4. Conclusions sur l'étude de l'oxydation des alliages NiCr et NiCrSi.....	98
Chapitre III.3 : Comparaison entre l'oxydation des alliages FeCr-FeCrSi et NiCr-NiCrSi .....	100
III.3.1. Introduction .....	101
III.3.2. Rappels sur l'étude de l'oxydation .....	101
III.3.2.1. Rappels concernant l'oxydation des alliages FeCr et FeCrSi.....	101
III.3.2.2. Rappels concernant l'oxydation des alliages NiCr et NiCrSi.....	102
III.3.3. Comparaison entre les deux familles d'alliage .....	104
III.3.3.1. Comportement cinétique des alliages ferritiques et austénitiques .....	105
III.3.3.2. Mécanismes d'oxydation des alliages ferritiques et austénitiques .....	106
III.3.3.3. Formation de la silice.....	106
III.3.3.4. Adhérence des couches.....	107
III.3.3.5. Détermination des contraintes .....	107
III.3.4. Condition de pré-oxydation potentiellement efficace contre la carburation.....	108



<b>Chapitre IV : Étude de la carburation des alliages modèles .....</b>	<b>109</b>
Chapitre IV.1 : Carburation des alliages non oxydés .....	110
IV.1.1.Introduction .....	111
IV.1.2.Résultats de la carburation des alliages non oxydés.....	111
IV.1.2.1. Variation de masse .....	111
IV.1.2.2. Résultat de l'analyse structurale.....	111
IV.1.2.3. Morphologie des couches .....	113
IV.1.2.3.1. Morphologie des surfaces .....	113
IV.1.2.3.2. Morphologie des coupes transversales .....	114
IV.1.2.3.3. Profondeur de pénétration de la carburation.....	117
IV.1.3.Discussion sur la carburation des alliages bruts .....	120
IV.1.3.1. Généralités sur la carburation des alliages modèles .....	120
IV.1.3.1.1. Carburation de l'alliage FeCr .....	121
IV.1.3.1.2. Carburation de l'alliage FeCrSi .....	121
IV.1.3.1.3. Carburation des alliages NiCr et NiCrSi.....	122
IV.1.4.Conclusions de l'étude de la carburation des alliages non pré-oxydés .....	123
Chapitre IV.2 : Carburation des alliages base fer pré-oxydés .....	125
IV.2.1.Introduction .....	126
IV.2.2.Caractérisation structurale des couches de pré-oxydation.....	127
IV.2.3.Résultats de la carburation des alliages .....	129
IV.2.3.1. Pesées .....	130
IV.2.3.2. Analyses structurales .....	130
IV.2.3.3. Morphologies des couches.....	132
IV.2.3.3.1. Morphologie des surfaces .....	132
IV.2.3.3.2. Morphologie des coupes transversales .....	134
IV.2.3.4. Profondeur de pénétration de la carburation.....	140
IV.2.4.Discussion sur la carburation des alliages pré-oxydés .....	144
IV.2.4.1. Carburation des alliages FeCr pré-oxydés sous air.....	144
IV.2.4.2. Carburation des alliages FeCr pré-oxydés sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	145
IV.2.4.3. Carburation des alliages FeCrSi pré-oxydés sous air .....	145
IV.2.4.4. Carburation des alliages FeCrSi pré-oxydés sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	145
IV.2.5.Conclusions de l'étude de la carburation des alliages base fer pré-oxydés.....	146
Chapitre IV.3 : Carburation des alliages base nickel pré-oxydés .....	147
IV.3.1.Introduction .....	148
IV.3.2.Caractérisation des couches pré-oxydées .....	148
IV.3.3.Résultats de la carburation des alliages .....	150
IV.3.3.1. Prises de masse après carburation .....	150

IV.3.3.2. Analyses structurales après carburation.....	151
IV.3.3.3. Etude morphologique des couches après carburation.....	152
IV.3.3.3.1. Morphologie de la surface .....	152
IV.3.3.3.2. Morphologie des coupes transversales .....	154
IV.3.3.4. Profondeur de pénétration de la carburation.....	161
IV.3.4. Discussion sur la carburation des alliages NiCr et NiCrSi .....	165
IV.3.4.1. Carburation des alliages NiCr pré-oxydés sous air.....	165
IV.3.4.2. Carburation des alliages NiCr pré-oxydés sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	166
IV.3.4.3. Carburation des alliages NiCrSi pré-oxydés sous air .....	166
IV.3.4.4. Carburation des alliages NiCrSi pré-oxydés sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	167
IV.3.5. Conclusions de l'étude de la carburation des alliages base nickel pré-oxydés.....	168
<b>Chapitre V. : Conclusions et perspectives .....</b>	<b>169</b>
V.1. Conclusions sur l'étude de l'oxydation des alliages.....	170
V.2. Conclusions sur l'étude de la carburation des alliages .....	172
V.2.1. Carburation des alliages base fer .....	172
V.2.2. Carburation des alliages base nickel.....	174
V.3. Perspectives .....	176
<b>Chapitre VI. : Références bibliographiques .....</b>	<b>177</b>

# Contexte et objectifs

La production d'énergie est une problématique complexe qui impacte de nombreux domaines scientifiques. Les différents rapports du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat) portent un œil critique sur les centrales de production d'énergie émettant des produits et particules toxiques pour l'environnement. Encore aujourd'hui, les centrales électriques au charbon représentent la source principale d'électricité en Chine et en Inde [1]. Ces centrales électriques thermiques, bien que présentant de faibles coûts de production, ont un taux d'efficacité thermique faible (40%) et émettent massivement du dioxyde de carbone dans l'atmosphère, contribuant au réchauffement climatique.

Les énergies renouvelables constituent une alternative prometteuse à l'exploitation des combustibles fossiles, mais un développement de ces technologies est nécessaire pour répondre à la demande toujours croissante d'énergie [2]. Comme preuve de la fragilité de cette transition énergétique, le gouvernement Français a dû, par un décret temporaire mis en application au 1er janvier 2022, réviser à la hausse le taux d'émission en CO<sub>2</sub> des centrales à charbon afin de sécuriser le pays face au risque de pénurie d'électricité [3], [4]. S'il ne semble pas possible de se passer de ces centrales thermiques dans un avenir très proche, il nous reste la possibilité de les perfectionner.

Ces centrales électriques au charbon, composées en grande partie de métaux, présentent deux défauts majeurs d'efficacité liés à la combustion du charbon. La corrosion découlant de la carburation réduit rapidement la durée de vie des alliages utilisés dans ces centrales. De plus, le dépôt constant de résidus (graphite, coke, ...) issus de la carburation agit comme barrière isolante et réduit l'efficacité du transfert de chaleur, tout en provoquant une surchauffe localisée [5].

## Problématique

Chaque année, la production d'alliage ne fait qu'augmenter [6], [7]. D'après l'organisation mondiale de la corrosion, il est estimé que le quart de la production annuelle mondiale d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond à 3% du PIB Mondial en 2007. Cette perte a été évaluée en France à 1 euro/jour/personne. Ainsi la réparation du matériel corrodé et l'arrêt des équipements pour maintenance représentent une lourde charge financière pour les industries.

Le phénomène de corrosion par carburation, comparable à l'oxydation interne ou à la sulfuration interne, consiste en la formation de carbures dans le matériau pour des températures principalement supérieures à 900 °C dans des atmosphères hautement carburantes contenant les espèces CO, CH<sub>4</sub> ou d'autres hydrocarbures [8].

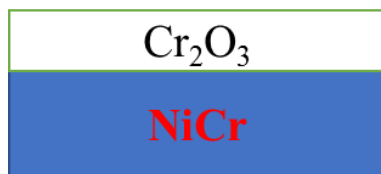
La carburation est ici considérée comme un phénomène de corrosion mais peut également s'envisager comme un traitement métallurgique, analogue aux traitements de cémentation pour durcir les matériaux (durcissement de dents d'engrenages en acier au carbone après leur découpe par la presse). Dans ce cas, ce sont les parties métalliques des fours de traitement thermique (bande transporteuse, moufle) qui sont soumises aux problèmes de carburation [8]–[11]. Ces problèmes sont aussi rencontrés en pétrochimie, et, plus particulièrement, dans les tubes de craquage d'hydrocarbures pour la production d'éthylène ou de gaz de synthèse [8].

## Objectifs de la thèse

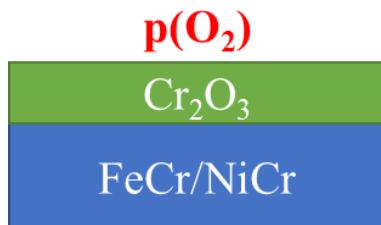
Le travail présenté ici se situe en amont de ces différentes problématiques. Car en pratique, la corrosion sèche des matériaux ne peut pas être évitée. Il faut donc pouvoir la contrôler et la prendre en considération lors de l'élaboration de l'alliage.



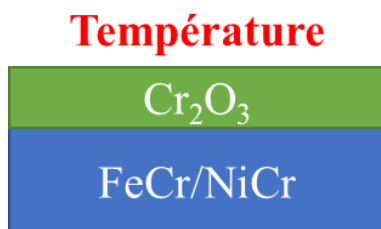
L'une des voies d'amélioration de la résistance à la corrosion et la carburation d'un alliage est la formation d'une couche d'oxyde. La chromine est un oxyde dense et protecteur, dont la cinétique de croissance est très lente. Une teneur de **20 à 30% massique de chrome** lui permet de s'oxyder préférentiellement au fer ou à tout autre composant de l'alliage. La pré-oxydation protectrice est définie comme sélective. L'utilisation d'alliages chrominoformeurs est donc particulièrement courante dans les procédés impliquant de hautes températures [12]–[18].



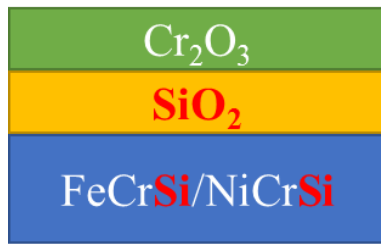
Sur les alliages chrominoformeurs à **base de nickel**, cette couche de chromine constitue même une bonne barrière à la pénétration du carbone [19], [20].



Crouch et Scully [21] ont trouvé **qu'une faible pression partielle en oxygène** lors de l'oxydation d'un acier chrominoformeur, rend l'oxyde adhérent et peu poreux. Ces conditions seraient favorables à la formation d'une unique couche de chromine barrière [22].



Les alliages chrominoformeurs forment des couches de chromine continues jusqu'à 900 °C [22]. Au-delà de cette température, l'oxyde  $\text{CrO}_3$ , volatil se forme à partir de la couche dans une atmosphère oxydante riche en oxygène [23]–[27]. Afin de tester la couche contre la volatilisation sous différentes conditions expérimentales et de former rapidement des couches protectives, les températures d'oxydation **de 900 °C et 950 °C** ont été retenues.



Enfin, **l'ajout de silicium** dans l'alliage est connu pour accélérer la formation de la chromine et diminuer la teneur en chrome nécessaire à sa formation [28], [29]. Avec une teneur massique de 4% en silicium dans l'alliage, une couche d'oxyde de silicium se forme à l'interface couche/alliage. Etant une barrière de diffusion efficace à haute température, cette couche de silice est aussi une bonne candidate contre la carburation [12], [30]–[46]. Par ailleurs, il est possible **d'oxyder sélectivement le silicium** en utilisant des alliages base nickel [47] et des environnements gazeux contenant une faible teneur en oxygène ( $\text{N}_2$ -5vol.% $\text{H}_2$  ou Ar-5vol.% $\text{H}_2$ ) [37], [40], [48]–[51].

Néanmoins, une trop grande quantité de silicium est considérée comme préjudiciable pour les propriétés mécaniques des alliages [35], [52]–[54]. C'est pourquoi le silicium est rarement ajouté à plus de 1% en masse. Cette teneur ne semble pas être suffisante pour former une couche de silice continue [47], [53]. Stott et al ont montré qu'un alliage **contenant 2% massique de silicium et 15 à 30% massique de chrome**, peut conduire à la formation d'une couche de silice continue [37], [55].

Le but, à terme, est de développer des solutions pertinentes de protection contre la carburation. L'utilisation d'alliages modèles et non industriels s'est donc imposée dans le but de contrôler efficacement et comprendre la formation de ces couches d'oxyde. L'étude d'alliages binaires permet de simplifier l'interprétation des phénomènes et de s'affranchir des effets liés aux autres éléments d'alliage. De plus, d'un point de vue du comportement en corrosion, l'alliage binaire NiCr, de structure cubique faces centrées (cfc) présente l'avantage d'être proche des aciers austénitiques et des alliages à base de nickel (également de structure cfc). Cette caractéristique est idéale pour le comparer au comportement à la corrosion de l'alliage FeCr de structure cubique centré (cc).

Pour cela, la première partie de ce travail s'articule sur la formation d'une couche d'oxyde protectrice susceptible d'agir comme une barrière de diffusion sur des alliages modèles chrominifères base fer et nickel afin d'isoler l'environnement oxydant et carburant. Ce travail cherche ainsi à amener des éléments de compréhension fondamentaux des phénomènes de croissance des couches de chromine et de silice.

La seconde partie de ce travail se focalise sur le comportement de ces couches et des alliages modèles lors de la carburation. Les conditions carburantes ont été choisies selon la définition de la carburation de Antoni et Galerie [8] : Ar-10% $\text{CH}_4$  à 900 °C pendant 24 heures.

Cette seconde partie répond à des enjeux scientifiques et industriels de premier plan. Puisqu'à l'issue de ce travail, la durée de vie des alliages modèles exposés à des environnements agressifs et chauds et le procédé pour les protéger seront approchés.

## Organisation du manuscrit

Ce document est composé de 5 chapitres. Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique relative à l'oxydation et la carburation des alliages chrominoformeurs avec et sans ajout de silicium.

Le deuxième chapitre présente les alliages modèles qui ont été élaborés par fusion dans un four haute fréquence de l'équipe « Surface and Interface, Réactivité Chimique des Matériaux (SIRCM) » de « l'institut Jean Lamour » à Nancy. Ce deuxième chapitre présente également les étapes de préparation des échantillons et les méthodes expérimentales qui ont permis de réaliser les essais d'oxydation, de carburation et la caractérisation des échantillons traités.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude des mécanismes d'oxydation des alliages sélectionnés. Ces essais ont été réalisés par analyse thermogravimétrique sur une durée fixée à 70 heures sous environnement gazeux air sec ou  $N_2-5\%H_2$  à 900 ou 950 °C. Le dépouillement des cinétiques d'oxydation est décrit et une caractérisation détaillée de la nature et de la microstructure d'oxyde est présentée. Cette partie est découpée en plusieurs sous chapitres abordant respectivement l'oxydation des alliages base fer puis celle des alliages base nickel. Un dernier sous-chapitre permet de conclure en effectuant une comparaison des comportements à l'oxydation de ces deux types d'alliage.

Le quatrième chapitre présente les résultats des essais de carburation des alliages modèles. Ces essais ont été réalisés dans un four pendant 24h sous environnement gazeux  $Ar-10\%CH_4$  à 900 °C. En amont, le gaz carburant a été appauvri de son oxygène résiduel afin de baisser au maximum la pression partielle d'oxygène présente lors de l'essai.

Un cinquième chapitre apporte la conclusion générale de ce travail et présente les perspectives qui en découlent.

# Chapitre I :

## Synthèse bibliographique

### Table des matières du chapitre I

I.1. Introduction.....	7
I.2. Processus de croissance des oxydes.....	7
I.2.1. Teneur critique en chrome.....	8
I.2.2. Cinétique d'oxydation.....	9
I.2.3. Oxydation du chrome pur.....	10
I.2.3.1. Volatilisation de la chromine.....	10
I.2.4. Oxydation des alliages base fer (FeCr).....	11
I.2.4.1. Oxydation catastrophique.....	12
I.2.4.2. Dopage de l'oxyde.....	13
I.2.5. Oxydation des alliages base nickel (NiCr).....	13
I.2.6. Genèse des contraintes.....	14
I.2.6.1. Contraintes de croissance.....	14
I.2.6.2. Contraintes thermiques.....	15
I.3. Effet de la pression partielle d'oxygène.....	16
I.4. Oxydation sous environnement azoté.....	16
I.5. Carburation.....	18
I.5.1. Carburation du chrome pur.....	20
I.5.2. Carburation des alliages base fer (FeCr).....	20
I.5.3. Carburation des alliages base nickel (NiCr).....	22
I.5.4. Formation des « whiskers ».....	23
I.6. Alliages modèles contenant du silicium.....	23
I.6.1. Formation de la cristobalite.....	25
I.6.2. Oxydation du chrome allié au silicium.....	25
I.6.3. Oxydation des alliages base fer alliés au silicium (FeCrSi).....	25
I.6.3.1. Effets conjoints du gaz N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> et du silicium.....	27
I.6.4. Oxydation des alliages base nickel (NiCrSi) sous air.....	27
I.6.5. Carburation des alliages contenant du silicium.....	28
I.7. Influence de l'élaboration des alliages et des états de surface.....	29

I.7.1. Élaboration des alliages.....	29
I.7.2. Importance de la préparation de surface et du pré-traitement .....	29
I.8. Résumé.....	29



## I.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse bibliographique relative à la résistance à l'oxydation à haute température et à la carburation du chrome pur, des alliages base fer et des alliages base nickel.

Cette recherche bibliographique portera également sur les processus de croissance des oxydes : sous air, sous faible pression partielle d'oxygène et en présence d'azote. Ce chapitre traitera ensuite de la carburation à haute température des alliages base fer et base nickel, en présence ou non du silicium.

## I.2. Processus de croissance des oxydes

Un alliage soumis à une atmosphère oxydante à haute température développe des oxydes à sa surface et/ou au sein de l'alliage. L'oxydation dépend de facteurs externes comme : la composition de l'environnement gazeux, la température, le procédé de fabrication de l'alliage, et l'état de surface [56]. Elle dépend également de nombreux facteurs comme : la stabilité thermodynamique de l'oxyde, la nature de l'élément d'alliage le moins noble, de l'affinité de cet élément pour l'oxygène et de la capacité de diffusion des éléments [12], [56], [57].

### Mécanisme de croissance de la couche d'oxyde

Dès les premiers instants qui suivent le contact entre le dioxygène gazeux et une surface métallique, l'adsorption de  $O_2$  est suivie d'une dissociation conduisant à l'adsorption des atomes d'oxygène. Ensuite, les germes bidimensionnels d'oxyde du composant le plus réactif de l'alliage se forment à la surface. À ce stade, leur croissance est latérale [12], [58]. Les étapes de germination-croissance prennent fin dès que la surface métallique est entièrement recouverte. Cette couche ne peut alors s'épaissir que par la diffusion des espèces à travers l'oxyde. C'est-à-dire par l'incorporation et le transport de l'oxygène dans le réseau de l'oxyde via les lacunes anioniques. La réaction à l'interface métal/oxyde permet d'incorporer le métal dans l'oxyde, généralement sous forme de cations. La couche d'oxyde suffisamment épaisse peut constituer une barrière séparant l'oxygène gazeux du métal [12], [59]. Les couches d'oxyde les plus protectrices connues sont l'alumine ( $Al_2O_3$ ), la silice ( $SiO_2$ ) et la chromine ( $Cr_2O_3$ ). La couche de silice étant rarement formée seule, les deux grandes familles d'alliages utilisées sont principalement les alliages chrominoformeurs et les alliages aluminiformeurs [12]–[14], [58].

### Propriétés protectrices d'une couche

La théorie développée par Wagner [60], [61] est basée sur l'observation qu'un seul type d'ion a une mobilité significative dans la couche d'oxyde [62]. Cette mobilité est liée au coefficient de diffusion de l'élément concerné [12], [13], [62], [63]. Cette théorie est applicable aux alliages chrominoformeurs puisque les cations métalliques ont un coefficient de diffusion relativement faible au sein de la couche d'oxyde [14].

Les propriétés protectrices d'une couche sont aussi conditionnées par la nature de l'oxyde formé, l'orientation cristalline des germes initiaux, l'écart à la stœchiométrie, la diffusion des espèces chimiques et des défauts ponctuels [12], [56], [58], [61]. Par ailleurs, une couche de chromine est protectrice grâce à une faible solubilité de l'oxygène dans l'alliage et par un coefficient de diffusion élevé du chrome dans l'alliage. Ces critères assurent son apport à l'interface interne pour la formation et la stabilité chimique de l'oxyde [64].

Cette thèse porte tout d'abord sur l'oxydation à haute température de deux alliages modèles : fer-chrome (FeCr) et nickel-chrome (NiCr). Le choix d'alliages modèles à la place des alliages commerciaux permet d'éviter les éventuels effets des éléments mineurs. Les autres paramètres expérimentaux : environnement gazeux, température, préparation de surface, mode d'élaboration des alliages sont fixés afin que leurs influences soient maîtrisées.

### I.2.1. Teneur critique en chrome

L'établissement d'une couche superficielle complète d'oxyde de chrome et la suppression de l'oxydation interne demandent à l'alliage initial une teneur critique en chrome. En effet, le passage de l'oxydation interne à l'oxydation externe se produit lorsque la teneur en chrome est suffisante pour former une fraction de volume critique de germes à la surface du métal. Ces germes bloquent localement la diffusion du chrome et la diffusion interstitiels de l'oxygène à l'interface externe. Ce blocage incite la formation de la couche à se poursuivre, soit par la croissance latérale des germes existants, soit par la nucléation de nouveaux germes. Si la croissance latérale est maintenue, les germes se regroupent et forment une couche d'oxyde compacte qui empêche toute oxydation interne supplémentaire [65].

Un calcul permet de prédire la teneur critique en chrome nécessaire à la formation de la chromine [60], [61], [66]. Cependant, il ne tient pas compte de la composition de l'environnement gazeux et donc de la nature des éléments oxydants [67]. En supposant que la perméabilité à l'oxygène de l'alliage soit presque indépendante de l'environnement [67] et que l'alliage forme un oxyde compact sans porosités, la teneur critique de chrome au-dessus de laquelle seul l'oxyde de chrome se forme à la surface [30], [60], [61], [68] est donnée par :

$$N_{Cr}^{(1)} = \left( \frac{\pi g^*}{2v} \times \frac{V_m}{V_{CrO_v}} \times \frac{N_O(s)D_O}{D_{Fe-Cr}} \right)^{1/2}$$

*Équation I.1 : Teneur critique (fraction molaire) en chrome permettant de prévenir de l'oxydation interne.*

- $g^*$  est la fraction volumique critique de précipité d'oxyde, généralement estimée à environ 0,3 [69].
- $v$  est le coefficient stœchiométrique pour  $CrO_v$  ( $2v = 3$ ).
- $V_m$  et  $V_{CrO_v}$  sont les volumes molaires respectivement de l'alliage et de l'oxyde.
- $N_O^{(S)}$  est la solubilité de l'oxygène (fraction molaire de l'oxygène dans l'alliage en équilibre avec l'activité de l'oxygène à l'interface oxyde/alliage).  $N_O^{(S)} = K\sqrt{p_{O_2}}$
- $D_O$  est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alliage [70].
- $D_{FeCr}$  est le coefficient de diffusion du chrome dans l'alliage. Sa valeur à 650 °C a été proposée à  $5.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour l'alliage Fe-20Cr [30].

$$N_{Cr}^{(2)} = \frac{V_m}{32v} \left( \frac{\pi k p}{D_{Fe-Cr}} \right)^{1/2}$$

*Équation I.2 : Teneur critique en chrome assurant la croissance de la couche de chromine.*

Où  $k_p$  est la constante de vitesse parabolique liée à la croissance de la couche [68] :

$$X^2 = k_p t$$

*Équation I.3 : Loi de de vitesse parabolique.*

$N_{Cr}^{(1)}$  et  $N_{Cr}^{(2)}$  sont similaires pour les alliages FeCr dans la plage de température 550 à 650 °C correspondant à 4-6 % massique de Cr. Les valeurs expérimentales dans l'air sont proches de 10 % massique de Cr [30].

### I.2.2. Cinétique d'oxydation

L'oxydation des alliages se distingue de celle de métaux purs par les différentes affinités que présentent chaque élément de l'alliage avec l'oxygène et par la mobilité des cations dans les divers oxydes formés [57], [62], [72]. D'un point de vue cinétique, la phase de germination s'apparente au comportement d'une couche poreuse. Elle suit une loi linéaire et est limitée par l'adsorption-dissociation de l'oxygène à la surface du métal ou par la réaction de formation de l'oxyde à partir de l'oxygène adsorbé [12].

Dans un deuxième temps, l'épaisseur de la couche protectrice devient suffisante pour jouer le rôle d'une barrière à la diffusion. Le facteur limitant la croissance de l'oxyde devient la diffusion des espèces au sein d'une couche d'épaisseur croissante. La cinétique d'oxydation tend alors vers une loi parabolique [12], [13], [56], [72].

Certains alliages chrominoformeurs présentent des discontinuités dans les courbes de gain de masse en fonction du temps, ce qui affecte fortement la cinétique d'oxydation. Ce comportement est décrit par un nouveau modèle mathématique appelé  $k_{para}$ - $k_{lin}$ -P avec la constante de vitesse parabolique  $k_{para}$ , la constante de volatilisation linéaire  $k_{lin}$  et les valeurs P correspondant au gain de masse supplémentaire lié à tous les événements discontinus de la courbe. Ce modèle permet de mieux comprendre la croissance, la résistance à la nitruration et l'adhérence de la couche d'oxyde [73].

$$\frac{\Delta m}{S}(t) = \sqrt{(k_{para} x t) - k_{lin} x t + P_t(t)}$$

*Équation I.4 : Loi de vitesse tenant compte des discontinuités.*

$P_t(t)$  = nombre de discontinuités de gain de masse au cours du temps t.

La suite de ce chapitre traite des processus de croissance des oxydes sur le chrome pur et sur les alliages chrominoformeurs à base de fer ou de nickel sous air sec. La composition générale de cette atmosphère est indiquée dans le tableau suivant (cf. Tableau I.1).

*Tableau I.1 : Composition en % volumique de l'air ambiant [74].*

Composant	Azote	Oxygène	Argon	Dioxyde de carbone
Contenu en % volumique	78.101	20.939	0.917	0.040

### I.2.3. Oxydation du chrome pur

La vitesse de formation d'une couche de chromine sur le chrome pur suit une cinétique d'oxydation parabolique. C'est-à-dire un mécanisme de croissance contrôlé par la diffusion d'espèces au sein de la couche [17], [75], [76]. La vitesse d'oxydation diminue avec l'épaississement de la couche d'oxyde au cours du temps et évolue avec la capacité de diffusion des espèces au travers [17].

L'oxyde de chrome germe très rapidement sur le chrome pur à température ambiante. Cette micro-couche s'épaissit lorsque l'échantillon est porté à haute température [62], [77].

En présence d'une couche continue d'oxyde de chrome, l'étape limitante de la cinétique d'oxydation est la diffusion en volume des cations chrome vers l'extérieur [62], [78]. De par leur taille (1,40 Å pour O<sup>2-</sup> contre 0,65 Å pour Cr<sup>3+</sup>), les ions oxyde sont beaucoup moins mobiles et diffusent peu [17], [78]–[81]. Pour une épaisseur de couche spécifique, l'oxyde peut croître par diffusion interne de l'oxygène via les pores et les joints de grains de l'oxyde [75]. La diffusion prédominante des cations vers l'extérieur peut induire une accumulation de lacunes à l'interface interne et la formation de cavités. Le transport de matière continue au sein des cavités par l'intermédiaire de la phase vapeur du chrome [13], [62], [77], [79].

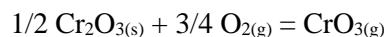
#### Rupture de la couche

La dégradation de la couche se traduit par une augmentation brutale dans la cinétique d'oxydation [72], [77], [79]. Lors de sa fissuration, l'oxygène accède à la surface métallique nue. S'en suit, soit une cicatrisation rapide de la couche si l'approvisionnement en chrome est suffisant, soit une oxydation catastrophique conduisant à la formation de feuillets d'oxyde [13], [76], [77], [79].

#### I.2.3.1. Volatilisation de la chromine

Les deux principaux obstacles à l'utilisation du chrome dans l'air à des températures supérieures à 900 °C sont la volatilisation de l'oxyde et la réaction avec l'azote contenu dans l'air [23].

Du fait de la formation significative de CrO<sub>3</sub> volatil (selon l'Équation I.5), les alliages chrominoformeurs ne peuvent pas être employés à une température supérieure à 900 °C dans une atmosphère oxydante riche en oxygène [13], [24], [82]–[84].



*Équation I.5 : Oxydation de la chromine en CrO<sub>3</sub> gazeux [25], [26].*

La croissance initiale de la couche de chromine permet d'atteindre une épaisseur critique qui est déterminée par la constante de vitesse parabolique et la constante de vitesse de volatilisation (cf. Figure I.1) [27]. A l'approche de cette épaisseur, une transition entre la loi d'oxydation parabolique à une loi cinétique qui tient compte de la volatilisation est observée.

Compte tenu de la cinétique de croissance et de la cinétique de volatilisation, la vitesse d'oxydation du chrome et de ses alliages peut être décrite à l'aide de l'Équation I.6 [13], [27], [85], [86].

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = (k_p t)^{0.5} - k_v t$$

*Équation I.6 : Loi cinétique d'oxydation pour un alliage dont la couche d'oxyde de chrome se volatilise à haute température.*

où  $\Delta m/A$  est la variation de masse par unité de surface,  $k_p$  la constante de vitesse parabolique et  $k_v$  la constante de volatilisation pendant la durée d'exposition  $t$ .

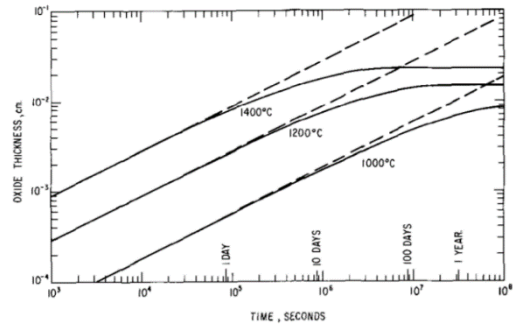
L'oxyde volatil  $CrO_3$  peut s'accumuler dans l'environnement gazeux proche de la surface et diminuer la volatilisation. Ainsi la cinétique de volatilisation sera différente selon les débits gazeux imposés au sein de la chambre réactionnelle [13], [81], [87], [88]. Dans cette thèse, les débits gazeux utilisés seront toujours identiques.

#### I.2.4. Oxydation des alliages base fer (FeCr)

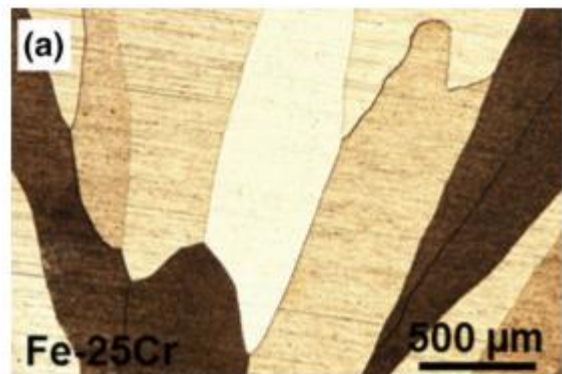
Les alliages composés uniquement de fer et de chrome ont une structure ferritique [89], [90] (cf. Figure I.2).

##### Mécanisme de diffusion du chrome

Dans ce cas, le chrome est l'élément dont l'oxyde est le plus stable. Il diffuse majoritairement vers l'extérieur de la couche d'oxyde via les lacunes cationiques de l'oxyde [56], [65], [78], [91], [92]. C'est-à-dire qu'un ion situé sur un site du réseau cristallin saute dans un défaut ponctuel à proximité (lacunes, interstitiels). Ce saut génère à son tour une lacune dans le métal à l'interface métal/oxyde [17], [62], [93]. La coalescence de ces lacunes génère des pores et initie des microfissures dans la couche d'oxyde [17]. Les courts-circuits de diffusion correspondraient à des défauts linéaires (dislocations) et des défauts plans, (joints de grains, les limites entre phases, ...) [94]. Le mécanisme de diffusion via les courts-circuits est prédominant pour des températures inférieures à 900 °C [12], [17], [63], [72].



*Figure I.1 : Épaisseur d'oxyde calculée en fonction du temps. Les courbes en pointillés représentent un comportement parabolique [39].*



*Figure I.2 : Microstructure de l'alliage Fe25Cr homogénéisée à 1100 °C pendant 50 h dans Ar-5%H<sub>2</sub> après électro polissage [47].*

### Appauvrissement en chrome

Lors de la germination de l'oxyde à la surface de l'alliage FeCr, il se forme des germes d'oxyde de chrome sur un alliage contenant majoritairement du fer [12], [56]. La diffusion du chrome dans l'alliage est plus lente que la diffusion du chrome dans la chromine, cette oxydation sélective entraîne alors un appauvrissement en chrome [14], [64], [81], [91].

Suite à la formation de la couche de chromine, cet appauvrissement engendre la présence d'une zone enrichie en fer [56], [95]. Par rapport au chrome pur, la différence essentielle vient alors d'une possible substitution du chrome par le fer dans le réseau cristallin de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [14], [46].

### Cinétique d'oxydation

A long terme, une modification du mécanisme de transport dans l'oxyde peut diminuer la vitesse de croissance de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le facteur limitant deviendrait alors essentiellement le transport de l'oxygène vers l'intérieur de la couche [64], [91]. Dans ce cas, l'oxyde de chrome interne se forme à proximité des défauts [63], [65], [96].

Enfin, le caractère polycristallin de la chromine peut entraîner une oxydation rapide dans ses joints de grains. L'augmentation des contraintes de compression crée un plissement important [64], [97] pouvant provoquer des ruptures mécaniques comme le décollement ou/et la fissuration de la couche.

Tout comme dans le cas du chrome pur, l'oxydation de ces alliages à plus de 900 °C provoque une transition de la cinétique d'oxydation parabolique vers un régime cinétique expliqué par la volatilisation de la chromine [27].

#### I.2.4.1. Oxydation catastrophique

D'un point de vue structural, la nature et les épaisseurs multiples et irrégulières des couches changent localement les conditions d'oxydation [77], [91], [98], [99]. À mesure que la couche d'oxyde s'épaissit, la composition de l'alliage s'appauvrit suffisamment pour établir une couche d'oxyde stratifiée impliquant des fissurations et des cicatrises répétées. L'oxydation catastrophique « breakaway » est provoquée par la fissuration et l'effondrement des cavités [81], [97], [98], [100]. En effet, ces ruptures de la couche donnent à l'oxygène un accès direct au contact de l'alliage nu et appauvri en chrome. Ce contact initie la croissance rapide d'oxydes riches en fer ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). L'oxydation catastrophique peut aussi se traduire par une oxydation interne [81], [96], [101]. Si la teneur en chrome de l'alliage reste suffisante, l'alliage peut se protéger grâce à la formation d'une nouvelle couche de chromine sous la couche initiale selon un mécanisme dit de « cicatrison » [76], [91], [102]–[104]. Lorsque les cavités ne se rompt pas, il peut être envisagé que les couches de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  continuent à croître par transfert de chrome gazeux [97].

Les alliages à base de fer contenant de 10 à 26% massique de chrome présentent un comportement protecteur face à l'oxydation isotherme en dessous de 1000 °C grâce à la formation de couche protectrice riche en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [91], [97], [105]. Les alliages de teneur plus faible en chrome subissent souvent une oxydation catastrophique. A haute température, deux structures différentes de chromine peuvent être rencontrées : une première contenant de très petites quantités d'oxyde de fer et une deuxième similaire aux couches formées sur des alliages à faible teneur en chrome [14], [94], [106], [107].

### I.2.4.2. Dopage de l'oxyde

A haute température, l'oxyde de chrome est considéré comme un semi-conducteur. Si un élément dopant, présent dans le réseau, a une charge effective positive ( $Ti^{4+}$  dans  $Cr_2O_3$ ), l'oxyde renforce son caractère semi-conducteur de type p par l'ajout de lacunes cationiques. Si les impuretés dominantes ont une charge effective négative, l'oxyde tendra vers une semi-conduction de type n [63]. Les étapes de croissance d'un oxyde de type p sont, le transfert du chrome de l'alliage à l'oxyde, la diffusion des ions chrome via les lacunes, vers l'interface oxyde/gaz dans l'oxyde, la formation de  $Cr_2O_3$  à l'interface oxyde/gaz [108].

### I.2.5. Oxydation des alliages base nickel (NiCr)

Les alliages base nickel sont plus résistants à l'oxydation à haute température par rapport aux alliages base fer pour plusieurs raisons :

- La solubilité de l'oxygène est plus grande dans la structure austénitique du nickel que dans la structure cubique centrée du fer [14].
- La volatilisation de la chromine est diminuée grâce à une couche extérieure riche en NiO et  $NiCr_2O_4$  [14].

#### Morphologie des couches

L'oxydation des alliages modèles NiCr conduit à la formation d'oxydes de nickel et de chrome (cf. Figure I.3) [17]. La nucléation de NiO commence sur les arrêtes de l'échantillon alors que la chromine se forme sur les surfaces planes. Au cours du temps, NiO [14], [18], [109]–[111] va croître à la surface et former une couche externe. L'oxygène diffusant dans cette couche [65], [112], il réagit aux joints de grains de l'alliage pour former du  $Cr_2O_3$  interne [113], [114]. Ces germes d'oxyde coalesceront en couche de chromine protectrice à l'interface NiO/alliage. Cette coalescence est favorisée par un nombre élevé de joints de grains dans l'alliage [110], [113]–[116]. Ces oxydes peuvent réagir entre eux pour former un spinelle  $NiCr_2O_4$  [56] (cf. Figure I.3). La lente formation de  $NiCr_2O_4$  peut être attribuée à une réaction chimique sous faible  $p(O_2)$  [117] telle que :  $Cr_2O_3 + Ni_{NiCr} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NiCr_2O_4$  [17], [18], [47], [114], [116]. Cette réaction est aussi envisageable entre  $Cr_2O_3$  et NiO [47], [65].

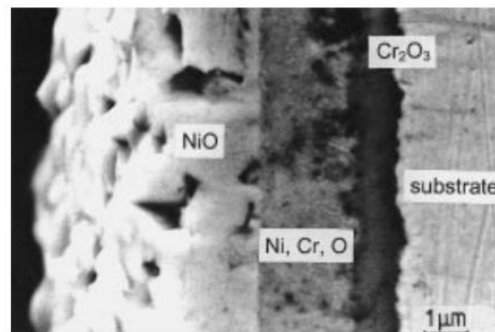


Figure I.3 : Coupe transverse d'un alliage NiCr oxydé à 800°C pendant 96 heures sous air [83].

#### Cinétique d'oxydation

Comme pour les alliages FeCr, la croissance de la couche de chromine est généralement contrôlée par la diffusion cationique externe du chrome [62], [65], [110], [117], [118]. La croissance rapide de cette couche réduit la formation des oxydes transitoires et non protecteurs tels que NiO et  $NiCr_2O_4$  [115]. La présence de la couche de NiO diminue le développement de la chromine par diffusion anionique et l'oxydation intergranulaire de  $Cr_2O_3$  [113], [114]. Dans ce cas, la morphologie de la chromine est aussi fortement influencée par la température d'oxydation [118], [119].

L'oxydation catastrophique des alliages base nickel est observée à une teneur de moins de 20% massique de chrome [17], [18], [109], [120]. Cette oxydation forme une couche externe fragile de NiO, une couche protectrice de  $Cr_2O_3$  et une interphase complexe de  $NiCr_2O_4$  [14], [17], [114], [121].

Suivant les conditions d'oxydation et de température, les alliages NiCr contenant de 20 à 30% massique de chrome forment des couches continues de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [14], [17], [18], [121]. Pour des teneurs en chrome supérieures, la cinétique d'oxydation est alors contrôlée par la diffusion du chrome à travers l'unique couche protectrice de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [17], [67], [110], [117]. Sa déstabilisation chimique est très difficile [18], [114].

### I.2.6. Genèse des contraintes

Le développement des contraintes mécaniques dans les couches d'oxyde est souvent relié au rapport de Pilling et Bedworth (PBR). Ce rapport lie le volume molaire de l'oxyde et celui du métal qui lui a donné naissance. La rupture de l'intégrité des couches soumises à des contraintes dépend de leurs propriétés mécaniques et de leur adhérence au substrat [12], [122]. Toutefois, la seule prise en compte de ce coefficient n'est pas suffisante pour prédire la rupture mécanique de la couche de chromine [77].

Le signe et l'ampleur des contraintes dépendent aussi de nombreuses variables telles que les gradients de concentration des éléments et des lacunes dans l'alliage, de la dissolution d'oxygène dans le métal, de la gamme de stœchiométrie dans l'oxyde, des relations d'épitaxie à l'interface oxyde/alliage, de la rugosité de la surface, de l'épaisseur initiale du substrat, de la durée d'oxydation, de la température d'oxydation, de la nature de l'environnement oxydant... Les contraintes ont un effet direct sur la morphologie de la couche et les décollements éventuels qui peuvent se produire [122]–[126].

#### I.2.6.1. Contraintes de croissance

Lors de l'oxydation, les contraintes de croissance dans la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont compressives. Elles provoquent des ondulations, des déformations, et des fissurations à l'aplomb des joints de grains du métal [17], [77], [84], [97], [126]. Le plissement de la couche débute dans une zone très contrainte de la couche, c'est-à-dire à l'aplomb des joints de grains du métal [13], [17], [120], [127].

Des contraintes de croissance compressives se développent aussi au sein de la couche de chromine par la formation d'oxyde intergranulaire suite à la réaction entre l'oxygène et le métal le long des joints de grains de l'oxyde [39], [46].

Lors d'une oxydation catastrophique (cf. Figure I.4), le résultat de l'accumulation des contraintes donne une couche d'oxyde stratifiée [17], [77], [81], [84], [97]. L'observation de brusques changements de pente sur les courbes de prise de masse en oxydation isotherme sont souvent liées à la relaxation par fissuration de la couche et des contraintes de croissance [17], [84].



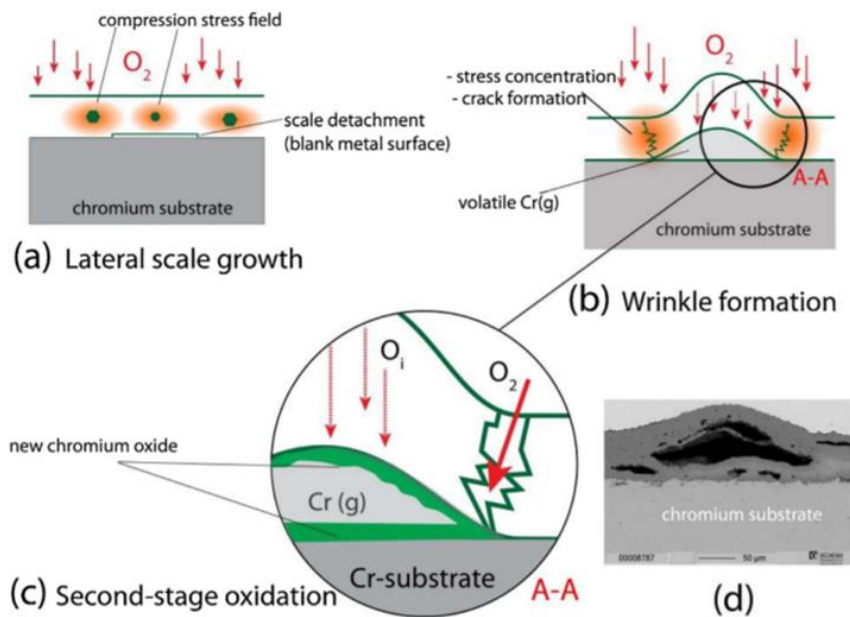


Figure I.4 : Illustration schématique du processus de formation de plis dans la couche d'oxyde lors de l'oxydation du chrome à haute température dans une atmosphère oxydante ( $Ar-O_2$ ) (a) la croissance latérale initiale et le décollement des couches (b) formation de fissures (c) défaillance de la couche, deuxième phase d'oxydation (d) vue microscopique en coupe transversale de l'oxyde multicouche formé après 50 heures d'oxydation dans  $Ar-20\%O_2$  à  $1200\text{ °C}$  [84].

### I.2.6.2. Contraintes thermiques

Lors du refroidissement, l'alliage et la couche d'oxyde sont soumis à des contraintes thermiques supplémentaires non négligeable par rapport aux contraintes de croissance [125]. Dans ces cas, une déformation plastique, ou un fluage, de la couche soumise à ces contraintes s'effectue pour maintenir l'adhérence entre l'oxyde et l'alliage. Si la plasticité de l'oxyde ne le permet pas, la couche se décolle et se fissure. D'autres processus de relaxation de contrainte existent comme l'annihilation de lacunes au niveau des dislocations, des interfaces et des joints de grains [62], [97], [122], [128].

Les contraintes résiduelles déterminées après refroidissement sont principalement des contraintes thermiques [123], [125]. Les contraintes de croissance peuvent être observées grâce aux ondulations de la couche [77], [122], [123], [125], [126]. Des contraintes résiduelles compressives élevées sont généralement déterminées pour une couche d'oxyde adhérentes. Alors que des contraintes nulle ou plus faible, informent sur le caractère non adhérent de la couche [126].

### I.3. Effet de la pression partielle d'oxygène

Des études antérieures ont montré que la pression partielle en oxygène est un facteur important sur la formation de la couche lors d'une oxydation à haute température [129].

#### Chrome pur

Sur le chrome pur, un environnement gazeux dont la pression partielle en oxygène  $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-2}$  atm permet la formation d'une couche de chromine optimale [130]. Lorsque la  $p(\text{O}_2)$  est supérieur à cette valeur, la majorité des défauts présents sont des lacunes de chrome. Et à un  $p(\text{O}_2)$  inférieur, les défauts de l'oxyde sont des ions chrome interstitiels [131]. Un environnement faibles en  $p(\text{O}_2)$  favorise aussi la capacité de la couche à se déformer plastiquement [13].

Sous faible  $p(\text{O}_2)$ , la volatilisation de la chromine à l'interface oxyde/métal est proportionnelle à la pression partielle en oxygène [23], [87], [88]. Néanmoins, des études montrent qu'à 900 °C, la cinétique d'oxydation du chrome est indépendante de la pression partielle de l'oxygène [75], [132]. À cette température, la volatilisation est indépendante de la  $p(\text{O}_2)$ . Ainsi sous faible pression partielle d'oxygène, l'oxydation du chrome à 900 °C donne une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  duplexe contenant une partie interne constituée de grains équiaxes de semi-conduction de type n, et une partie externe constituée de grains colonnaires de semi-conduction de type p [63], [133].

#### Alliages FeCr

Crouch et Scully ont étudié les alliages base fer, FeCr, sous faible pression partielle en oxygène. Ils ont observé que la réduction progressive de la  $p(\text{O}_2)$  de l'environnement gazeux modifie la morphologie de la couche de chromine et augmente le taux de chrome dans la couche. A faible  $p(\text{O}_2)$ , la morphologie de la surface est rugueuse de manière à abaisser l'énergie de surface. L'interface alliage/oxyde est très lisse et l'oxyde formé est adhérent et peu poreux [21].

#### Alliages NiCr

Le coefficient de diffusion dans les alliages base nickel est proportionnel à la pression partielle d'oxygène [134]. Au-dessus de la pression de dissociation du NiO ( $p(\text{O}_2) = 2,1 \times 10^4$  Pa), la vitesse d'oxydation est limitée par l'adsorption de l'oxygène à sa surface [111], [135]. En dessous de cette valeur, la quantité de NiO initialement formée sur l'alliage diminue [135].

Saito et al. ont constaté que les constantes de vitesse paraboliques et le caractère semi-conducteur de type n de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dépendent de la pression d'oxygène. Comme pour les alliages base fer, la morphologie de l'oxyde de surface est sensiblement différente en fonction de la pression d'oxygène [135].

### I.4. Oxydation sous environnement azoté

La nitruration du chrome pur dans les atmosphères contenant de l'azote devient significative au-dessus de 900 °C. Elle conduit à la fragilisation du métal [23], [84], [136], [137].

#### Chrome pur et généralités

L'azote est un élément soluble dans le chrome à haute température [136]. Il conduit à une augmentation de la dureté de l'alliage et diminue l'adhérence de la couche d'oxyde [23], [76], [137]. Elle peut être diminuée ou arrêtée par la cicatrization [137].

La formation de nitrure  $\text{Cr}_2\text{N}$  dans le métal ne se produit qu'à l'occasion des prises de masse rapides [73]. Une couche de chromine fragilisée et fissurée n'offre alors pas de protection contre la diffusion de l'azote vers l'intérieur à haute température [23], [137], [138]. Cependant, l'oxydation du nitrure  $\text{Cr}_2\text{N}$  peut conduire à la formation de la chromine [137], [139]. L'oxydation sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$ , c'est-à-dire, à haute pression partielle d'azote  $p(\text{N}_2)$ , pourrait former le nitrure de chrome ( $\text{CrN}$ ) [23], [140]. La transformation du chrome en  $\text{Cr}_2\text{N}$  est associée à un changement de volume important. Elle induit des contraintes de compression significatives et augmente la dureté de l'alliage. Ainsi, lors du refroidissement, la relaxation des contraintes conduit aussi à la formation de fissures (cf. Figure I.5) [23], [137], [141].

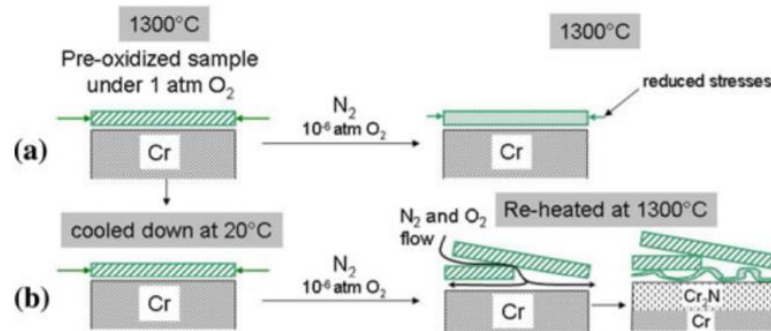


Figure I.5 : Éffet des contraintes thermiques induites par le refroidissement sur la couche d'oxyde de chrome préalablement établie sous  $\text{O}_2$ . (a) L'abaissement de la  $p(\text{O}_2)$  réduit la vitesse d'oxydation et donc les contraintes dans la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Aucune fissure n'apparaît. (b) En raison de l'endommagement dû au cycle de refroidissement, des fissures apparaissent au refroidissement dans la couche d'oxyde qui n'est pas capable de cicatriser dans ces conditions [137].

#### Alliages FeCr

Une étude a montré que le chrome s'oxyde préférentiellement à 900 °C sur un alliage de type 330Cb malgré le faible taux d'oxygène présent dans le mélange  $\text{N}_2\text{-5vol.\% H}_2$  (15 ppmv de  $\text{O}_2$ ) utilisé dans ce travail [31]. L'ajout de 5 à 49 % en masse de fer dans le chrome élimine même la sous couche continue de nitrure  $\text{Cr}_2\text{N}$ . La couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est alors capable de bloquer partiellement la diffusion moléculaire de  $\text{N}_2$  ainsi que la diffusion des espèces contenant du carbone à travers la porosité de la couche [137], [139], [141].

Cet environnement gazeux change aussi le mécanisme de transport dans la chromine, passant d'une diffusion à prédominance cationique à une diffusion à prédominance anionique [37], [48]. Le processus d'oxydation interne étant alors favorisé, la couche de chromine devient plus adhérente.

#### Alliages NiCr

Les alliages à base de nickel sont les plus résistants face à la nitruration. L'élément nickel réduit la solubilité de l'azote et sa diffusion dans les alliages [142].

## I.5. Carburation

L'exposition de matériaux métalliques à des gaz carburants entraîne une carburation à haute température, un "métal dusting" ou une cokéfaction [19], [62], [143] (cf. Figure I.6).

### Généralités

Dans tous les cas, le principal processus de transfert de matière est le transport du carbone vers l'intérieur, sous forme de gaz carboné à travers une couche poreuse, suivi par la diffusion du carbone dans l'alliage [144]. La carburation dépend principalement de l'environnement gazeux et de la composition de l'alliage [68]. Si la phase gazeuse a un comportement de gaz parfait, l'activité en carbone peut être calculé à partir de  $a_c = x_c = p_c / p^0$  [12], [145].

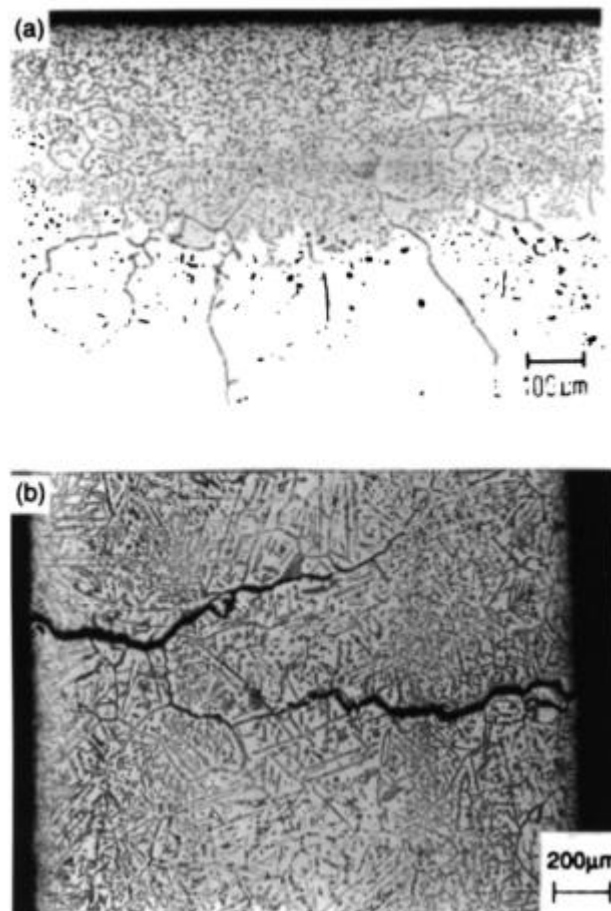
La clé de la protection contre la carburation est donc la prévention du processus catalytique ou/et le blocage du transport du carbone vers l'intérieur [146]. Ce moyen de protection est directement lié à la formation d'une couche d'oxyde protectrice compacte [147]. Le but est alors d'assurer la formation des couches d'oxyde imperméables au carbone [144], [145], [148]. L'obtention de cette couche demande une maîtrise de la conception des alliages et de la mise au point précise des conditions de pré-oxydation à haute température [146].

La vitesse de carburation d'un alliage nu augmente après une courte période d'incubation. Cette période dépend de la température et de la pression partielle des gaz. Cette augmentation caractérise la réduction d'une fine couche d'oxyde initialement formée par le carbone. La carburation s'opère ensuite par diffusion en phase solide [71].

La cinétique de carburation peut être décrite par la loi de vitesse :

$$(\Delta m/S)^2 = k_p t$$

*Équation I.7 : Loi de vitesse parabolique.*



*Figure I.6 : Aspect des sections transverses de l'alliage 800 après exposition au mélange gazeux CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> à 1000 °C. (a) carburation interne partielle, formation de zones de M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (M = Cr, Fe, Ni) (b) échantillon entièrement cémenté, fissuré par l'expansion volumique due à la formation interne des carbures [109].*

Les vitesses de croissance interne des carbures sont estimées à partir de l'Équation I.8 [71] :

$$X_i^2 = k_p^{(i)}t$$

*Équation I.8 : Équation de vitesse de croissance interne des carbures.*

#### Mécanismes possibles de transport de carbone

Les molécules provenant de l'atmosphère carburante se dissocient sur la surface pour former du  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , et/ou  $\text{O}_{2\text{ads}}$  pouvant carburger et oxyder le matériau :

- $2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{2\text{ads}}$
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$  [62]
- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{ads}} + 3 \text{H}_2$
- $\text{C}_3\text{H}_8 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{CO}_{\text{ads}} + 7 \text{H}_2$
- $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{\text{ads}} + 2 \text{H}_2$

A haute température, le  $\text{CO}_{\text{ads}}$  peut ensuite réagir :  $\text{CO}_{\text{ads}} + \text{H}_2 = \text{C}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$  ; ou se dissocier suivant l'équilibre de Boudouard :  $2 \text{CO}_{\text{ads}} = \text{C}_{\text{ads}} + \text{CO}_2$  [106], [143], [149]–[151]. Le carbone libéré permet de carburger la surface et provoquer un dépôt empêchant la cicatrisation éventuelle de l'oxyde.

La présence d'oxygène dans l'environnement peut tout de même conduire à une oxydation de la surface [19], [62], [116], [143]. Lorsque le gaz carburant est le  $\text{CO}_2$ , le mélange obtenu peut carburger ou oxyder le métal, en fonction de la température et de la pression du gaz [150], [152].

Aux températures les plus élevées ce sont les hydrocarbures  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = n \text{C} + (n + 1) \text{H}_2$  qui sont favorables à la carburation.

#### Influence de la teneur en chrome

La carburation d'un alliage chrominifère se fait par le transfert de carbone à travers des pores ou des fissures de la couche de chromine. Ce carbone forme des carbures internes entraînant une fragilisation du matériau [19], [62], [131], [153], [154]. Le chrome semble aussi jouer un rôle dans l'absorption du carbone dans le métal, peut-être en raison d'un effet de réduction de l'activité du carbone à l'interface oxyde/métal suite à la précipitation de ces carbures [152]. Leur précipitation réduit aussi la teneur en chrome de l'alliage qui aurait pu alimenter la croissance de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à la surface [71], [155].

Mc Coy [152] a montré dans son étude que le  $\text{CO}_2$ , en tant que molécule oxydante, contribue à la croissance de l'oxyde de chrome. Cependant, le CO alors formé diffuse tout de même dans la couche poreuse. Les matériaux à plus de 10% massique de chrome forment des couches de chromine suffisamment compactes pour que le CO ne puisse diffuser. Ces derniers ne sont que légèrement carburés [152].

#### Influence de la pression partielle d'oxygène

La carburation des alliages est faible lorsque la pression partielle en oxygène de l'environnement est supérieure à la pression d'équilibre de dissociation de la chromine et ce malgré l'effet catalytique des alliages à base de fer et de nickel [19], [131], [146], [147], [154]. Toutefois, pour un environnement industriel pauvre en oxygène, la carburation interne est fréquente. Dans ce cas, la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  protectrice n'est pas maintenue à la surface [144].

### I.5.1. Carburation du chrome pur

Les couches d'oxyde formées dans le  $\text{CO}_2$  sont moins protectrices que celles développées dans l'oxygène ou dans l'air. La réaction avec le  $\text{CO}_2$  entraîne une croissance et une rupture plus rapide des couches de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  suivie d'une carburation interne de l'alliage (formation de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) [141], [148].

### I.5.2. Carburation des alliages base fer (FeCr)

Dans les atmosphères oxydantes et carburantes ( $\text{CO}_2$ ), les alliages FeCr forment une couche d'oxyde externe et des carbures riches en chrome à l'interface alliage/couche [155]–[159]. L'étendue de la carburation dépend de l'intégrité de la couche d'oxyde puisque les espèces carbonées pénètrent à travers les pores et les fissures [106], [131], [153]. Les processus responsables de la production et du transport du carbone à travers la couche d'oxyde restent mal compris [149], [150], [156], [158]. Il est proposé que le CO adsorbé à la surface de l'oxyde puisse se dissocier ( $\text{CO}_{(\text{ads})} \Rightarrow [\text{O}] + \text{C}$ ). L'oxygène [O] est un élément qui va être incorporé au réseau à la surface de l'oxyde et C représente le carbone libre formé à la surface de l'oxyde qui peut ensuite diffuser vers l'interface interne. A noter qu'il a été montré que l'activité en carbone à l'interface oxyde/alliage est plus élevée que celle calculée à partir de l'équilibre  $\text{CO}_2/\text{CO}$  à cause de la faible  $p(\text{O}_2)$  qui règne à l'interface interne. Ceci facilite la carburation de l'alliage.

#### Cinétique d'oxydation/carburation par le $\text{CO}_2$

La corrosion des aciers chrominoformeurs par le  $\text{CO}_2$  suit trois étapes cinétiques successives :

- Une courte période initiale accélérée, correspondant à la formation d'oxyde de chrome, de chromite de fer et d'oxyde de chrome aux joints de grains [160]. Cette étape n'est pas dépendante de la teneur en carbone [161].
- Suivi d'une cinétique suivant une loi parabolique, elle correspond principalement à la croissance d'une couche externe d'oxyde, limitée par la diffusion des lacunes de fer à travers une couche de chromite [160].
- Puis, une réaccélération de la prise de masse se produit. Elle est reliée au décollement de la couche d'oxyde externe. La cinétique suit alors une loi de vitesse approximativement linéaire et associée à la carburation interne de l'alliage [160].

L'augmentation de la teneur en carbone se traduit par une augmentation de la stabilité des carbures aux températures les plus élevées [156], [161]. Une dissolution suffisante du carbone, élément gammagène, dans l'alliage peut conduire à transformer l'intégralité de l'échantillon en austénite à 900 °C [156].

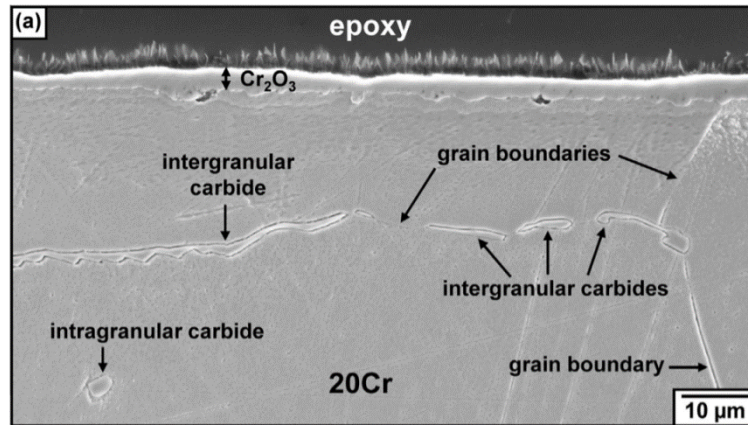


Figure I.7 : Coupe transversale montrant les carbures formés dans l'alliage Fe-20Cr après réaction avec Ar-20CO<sub>2</sub>-20H<sub>2</sub>O pendant 70 heures [155].

#### Carburation liée à la perte du caractère protecteur de la couche de chromine

Un alliage FeCr soumis à la carburation voit sa teneur en carbone dans l'alliage diminuer avec l'augmentation de chrome. Le minimum de la teneur en carbone est atteint pour des alliages contenant 12,5 à 25% massique de chrome car la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formée a une faible porosité et une bonne adhérence [30], [52], [90], [131]. Une teneur de 14% en chrome maintient l'oxydation sélective et stabilise une couche de chromine au détriment de la couche de FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> moins protectrice [52]. Puisque, le décollement de la couche externe constituée par les oxydes ferreux et le caractère poreux de la sous-couche interne favorisent alors une carburation importante [149]–[151], [156], [162]. Avec plus de 25% massique de Cr, la couche de chromine formée est plus poreuse et facilite la carburation des alliages [90], [131].

Une autre cause de la perte de protection est liée à des pressions partielles en  $p(\text{CO})_{\text{atmosphérique}}$  et  $p(\text{CO})_{\text{pores}}$  élevées. Ces conditions provoquent une oxydation catastrophique dû à l'appauvrissement local en chrome dans l'alliage et donc à la formation de l'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Elle mène à la croissance de nodules d'oxyde riches en fer perméables au carbone [20], [66], [90], [148], [163].

Enfin, le carbone diffuse à travers les couches et le long des joints de grains de la chromine, où il peut conduire à une oxydation catastrophique [106], [164], [165]. La formation des précipités de carbures intergranulaires et intragranulaires génère alors de fortes contraintes qui peuvent induire une défaillance mécanique de l'oxyde.

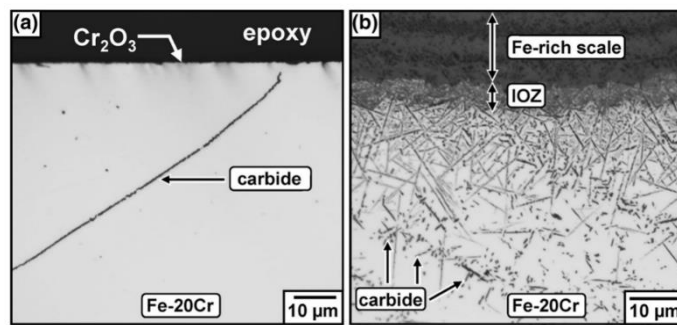
#### Mécanisme de diffusion du carbone au sein d'une couche de chromine non fissurée

Les carbures internes peuvent aussi se former lorsque l'intégrité de la couche de chromine est maintenue. Dans ce cas, le carbone se dépose sur la surface de l'oxyde, puis diffuse à travers lui via des pores et des joints de grains en direction de l'interface alliage/oxyde [131], [148], [156], [166]. Parallèlement, le fer diffuse aussi le long de ses joints de grains de la couche de chromine [167].

La présence de carbone aux joints de grains de l'oxyde peut entraîner un affinement des grains et une diminution de l'écaillage en améliorant la plasticité de la couche [148], [166], [167]. Ainsi, des précipités Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> se développent sous la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [166]. À titre d'exemple, la quantité des carbures dans un alliage Fe20Cr augmente avec le temps de carburation par CO/CO<sub>2</sub>. Le carbone traverse alors lentement la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [106].

### Carburation de type : « Metal dusting », cokéfaction

Le mécanisme de carburation dit de « metal dusting » comprend les étapes suivantes : sursaturation de la surface en carbone, formation d'un carbure métastable  $Fe_3C$  à la surface, dépôt de graphite sur la surface du  $Fe_3C$ , décomposition du carbure ( $Fe_3C \Rightarrow 3 Fe + C_{(graphite)}$ ) et dépôt de graphite sur les particules métalliques (cf. Figure I.8) [145]–[147], [151], [168]. Les atomes de carbone provenant de la dissociation de  $Fe_3C$  génèrent aussi du graphite. À la suite de ce mécanisme, les particules métalliques s'agglomèrent et agissent comme des catalyseurs de la dissociation des gaz carburants. Pour finir, ces particules se font recouvrir entièrement de graphite. Ce dernier mécanisme correspond à la cokéfaction [145], [147], [151], [168], [169]. Le "metal dusting" et la cokéfaction sont souvent initiés par la présence des carbures de chrome tels que  $Cr_7C_3$  et  $Cr_{23}C_6$  [145].



*Figure I.8 : Vues au microscope optique des précipités de carbures formés sous (a)  $Cr_2O_3$  et (b) l'oxyde riche en Fe de Fe-20Cr après oxydation dans Ar-20CO<sub>2</sub> pendant 380 h [19].*

Le mécanisme de « métal dusting » des aciers fortement alliés comprend deux étapes supplémentaires : la rupture de la couche d'oxyde protectrice et la formation de carbures stables ( $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$  et  $Cr_{23}C_6$ ). Dans ce cas, la formation de coke s'initie alors sur les carbures et les défauts comme les hétérogénéités de surface [170]. Les surfaces non recouvertes par la couche de chromine favorisent l'absorption du carbone [19], [147], [168], [170]. Afin que la cicatrisation ait lieu dans l'environnement gazeux CO/CO<sub>2</sub>, 18,5% massique de chrome sont nécessaire dans l'alliage [97].

La présence du carbone aux joints de grains du métal n'est pas néfaste à une bonne adhérence de la couche d'oxyde [106], [171]. Le carbure de chrome  $Cr_{23}C_6$  de structure cubique à faces centrées et le carbure  $Cr_7C_3$  sont couramment observés dans les aciers inoxydables [161]. Le carbure  $Cr_{23}C_6$  précipite le long des joints de grains du métal et également à l'intérieur des grains de l'alliage. Il provoque évidemment une déchromisation du substrat métallique à son voisinage [156], [161], [172].

### Carburation par le méthane

La carburation par le méthane  $CH_4$  conduit à une décomposition de la couche de chromine en carbures de chrome ( $Cr_2C$ ,  $Cr_7C_3$ ). Dans ce cas, la couche de chromine pré-oxydée doit être assez épaisse pour augmenter le temps de protection et assez fine pour ne pas se décoller lors du refroidissement après pré-oxydation [154], [173].

### **I.5.3. Carburation des alliages base nickel (NiCr)**

Les alliages chrominifères à base de nickel sont de bons candidats pour contrer la carburation. Puisque l'incorporation du nickel dans les couches d'oxyde diminue la perméabilité au carbone [20], [66], [163], réduit le "metal dusting", limite le transport aux joints de grains de la couche d'oxyde [20], [68], [163]. La solubilité et la diffusivité du carbone dans les nuances base nickel sont également faibles et la diffusion du chrome est aussi relativement rapide. C'est pourquoi, la couche de chromine constitue une meilleure barrière à la pénétration du carbone par rapport à celle formée sur un alliage base fer [19], [20].



Malgré tout, le maintien de la croissance de la couche de chromine nécessite des concentrations en chrome plus élevées dans l'alliage soumis au  $\text{CO}_2$  par rapport à une oxydation dans l'oxygène (plus de 30% massique de Cr) [121], [174], [175].

#### Carburation du type « metal dusting »

Le "metal dusting" des alliages base nickel conduit à la formation d'un carbure  $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$ . Le dépôt de graphite se produit alors sur le substrat, ses plans atomiques orientés perpendiculairement à la surface du métal agissent comme des sites actifs [145], [147], [151], [168], [169]. Les particules métalliques sont moins nombreuses et plus grosses que celles formées sur les alliages base fer [143], [145], [146], [151], [176].

La carburation sous  $\text{CO}/\text{CO}_2$  stabilise la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [20], [144] et est contrôlée par la diffusion du carbone en son sein. Cependant, dans des conditions très carburantes, des carbures du type  $\text{M}_7\text{C}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$  et  $\text{Ni}$ ) se forment ( $7 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 33 \text{CO} = 2 \text{Cr}_7\text{C}_3 + 27 \text{CO}_2$ ) [144]. Avec le temps, les  $\text{M}_7\text{C}_3$  se transforment et la couche de chromine se décompose totalement en  $\text{M}_3\text{C}_2$  [144], [177], [178]. Ces carbures constituent des chemins de haute diffusivité et conduisent à une augmentation de la vitesse de carburation [117].

### I.5.4. Formation des « whiskers »

Les "whiskers" de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  peuvent se former à la surface d'un alliage Ni20Cr. Ce sont des plaquettes de forme allongée ou d'aiguilles. Le mécanisme de formation de ces plaquettes s'explique par une diffusion accélérée autour des dislocations vis de l'oxyde. La croissance rapide de ces "whiskers" a été attribuée à leurs extrémités catalytiquement actives, facilitant ainsi la dissociation du gaz oxydant  $\text{CO}/\text{CO}_2$  [67], [179], [180].

## I.6. Alliages modèles contenant du silicium

Dans des environnements riches en oxygène [181], la protection de l'alliage est souvent assurée par des couches superficielles de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{SiO}_2$ . Par contre, dans des environnements où l'activité en oxygène est faible, la couche de silice se volatilise en  $\text{SiO}_{(\text{g})}$  limitant l'utilisation du silicium dans ces conditions [32], [33], [55], [61], [182]. D'après le diagramme d'Ellingham des oxydes, les données thermodynamiques indiquent qu'une pression partielle d'oxygène  $p(\text{O}_2) = 10^{-30}$  atm est suffisante pour oxyder le silicium à 900 °C [48].

#### Généralités

Lorsqu'il peut se former, un film de  $\text{SiO}_2$  ralenti la formation des couches d'oxyde sur les alliages chrominoformeurs [51], [53], [54]. Cette couche de silice cristalline ou amorphe limite la diffusion des ions chrome vers l'extérieur et contrôle la vitesse globale de l'oxydation [51], [54], [71], [183], [184]. Ceci conduit à une couche de chromine plus fine et des contraintes de croissance réduites [68], [89].

La protection apportée par ce film est liée à son absence de défauts (fissures, pores) et à sa stabilité chimique élevée [185]–[187]. Au cours de l'oxydation, la teneur en silicium dans l'alliage a un effet direct sur la vitesse de croissance de la couche de silice [184].

Néanmoins, au cours du refroidissement, la formation de fissures à l'intérieur de la chromine (coefficient d'expansion thermique  $CET = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) est favorisée par l'augmentation de l'épaisseur de la couche de silice amorphe ( $CET = 0.55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), à cause de la grande différence de CET entre ces deux oxydes [54].

#### Avantages connus du silicium :

- Le silicium montre une forte influence sur la vitesse de diffusion du chrome dans l'alliage. Il accélère la formation de la chromine et diminue la concentration en chrome nécessaire à sa formation [28], [29].
- A l'interface oxyde/alliage, la silice bloque la diffusion du fer, réduisant la formation d'oxydes non protecteurs [35]–[37], [185], [188]. La silice cristallisée sous forme de cristobalite serait perméable au fer non ionisé. Cette perméabilité est plus grande pour les pressions partielles d'oxygène les plus élevées [38].
- Il stabilise la structure ferritique de l'alliage [16].
- Lors de la formation d'un film protecteur, il améliore la résistance à l'oxydation. La silice conduit également à une meilleure accroche de la couche de chromine sur le substrat [16], [23], [35], [58].
- La silice réduit également l'accumulation des lacunes et la porosité à l'interface interne. L'adhérence de la couche d'oxyde s'en trouve renforcée [115].
- La diffusion du chrome dans une couche de  $\text{SiO}_2$  est encore plus lente que celle du fer [52], [53], [71], [185], [189].
- Une fois des particules de  $\text{SiO}_2$  formées à proximité de l'interface couche/alliage, une diminution de la vitesse de croissance de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est provoquée et contribue à sa bonne adhérence [39], [190].
- Le silicium augmente aussi la solubilité du carbone dans l'alliage [68], [71], [148], [191] limitant la formation de carbure.

#### Cinétique d'oxydation

Du point de vue cinétique, la formation d'une couche de chromine suit un régime parabolique car la vitesse est contrôlée par la diffusion du chrome à travers une couche intermédiaire de silice d'épaisseur croissante [52]–[54], [192], [193].

#### Teneur requise de silicium

Afin d'empêcher la formation d'oxydes non protecteurs, comme la fayalite  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  et de diminuer l'ampleur de l'oxydation interne, l'alliage doit contenir plus de 10% massique de chrome dans l'alliage [52], [55], [192]. L'effet synergique du chrome et du silicium est attribué à l'action du chrome en tant qu'élément oxydable intermédiaire dont la présence réduit la solubilité de l'oxygène dans le métal. Considérons un alliage binaire AB dans lequel B est moins noble, son oxyde BO est ainsi plus stable que AO. Sa vitesse de croissance peut être inférieure à celle de AO (par exemple  $A = \text{Fe}$ ,  $B = \text{Si}$ ). Lors de l'oxydation, AO et BO nucléeront tous les deux à la surface du métal et la couche d'oxyde s'épaissira rapidement parce que AO se forme plus vite. Comme BO est stable à une pression partielle d'oxygène inférieure à celle de AO, BO aura tendance à se former préférentiellement à l'interface alliage/oxyde ou comme un précipité au sein de l'alliage. Si ces particules de BO peuvent s'étendre latéralement et former une couche continue, ils contrôleront ensuite la vitesse d'oxydation de l'alliage. Si l'étape transitoire est courte, BO sera la composante prédominante de la couche. Si l'étape transitoire est plus longue, comme pour le silicium, alors le BO (silice) n'existera qu'en tant que couche de cicatrisation interne [52], [58], [60], [65], [175].

Néanmoins, une forte teneur en silicium est considérée comme préjudiciable pour les propriétés mécaniques des alliages. Elle augmente le décollement de l'oxyde à l'interface  $\text{SiO}_2$ /alliage ou à l'interface  $\text{SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , [35], [52]–[54]. C'est pourquoi le silicium est rarement ajouté à plus de 1% en masse. Par contre, les alliages présentant une trop faible teneur en silicium ne produisent pas de barrière protectrice continue de silice [53].

### I.6.1. Formation de la cristobalite

La phase amorphe de  $\text{SiO}_2$  est généralement observée à basse température et après des temps d'oxydation relativement courts. La tridymite, est favorisée à très haute température, après des durées d'oxydation assez longues [38], [55]. Une couche de  $\text{SiO}_2$  initialement amorphe cristallise lentement en cristobalite lors d'une oxydation isotherme à des températures supérieures à 900 °C [51], [138], [194]–[196]. La cristallisation de la silice amorphe (de faible densité) en cristobalite (densité plus forte) est favorisée par une faible pression partielle d'oxygène, une température élevée et une durée longue d'oxydation [197]. Une diminution importante du volume pendant la transformation est généralement considérée comme responsable des décollements de l'oxyde [198]. Par ailleurs, il a été montré que la formation d'une couche de cristobalite adhérente est favorisée lors de l'oxydation des alliages base nickel [47] et sous faible  $p(\text{O}_2)$  [38].

### I.6.2. Oxydation du chrome allié au silicium

L'ajout de silicium dans le chrome pur améliore fortement sa résistance à l'oxydation sous air et ralentit la formation des nitrures  $\text{Cr}_2\text{N}$  dans le substrat. Le silicium ne modifie pas la morphologie de l'oxyde [86], [194].

Les alliages base nickel forment des phases intermétalliques interne de  $\text{Cr}_3\text{Si}$ . Elles ont une grande stabilité à haute température et une bonne résistance à la nitruration. La vitesse de diffusion du chrome dans  $\text{Cr}_3\text{Si}$  est nettement plus élevée que celle du silicium, de sorte que la phase  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  plus pauvre en chrome se forme au contact de l'oxyde pendant l'oxydation. De plus, le silicium diffuse plus rapidement dans  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ , ce qui facilite la formation de  $\text{SiO}_2$  [86], [138]. Enfin, une couche de siliciure de chrome peut jouer le rôle de barrière à la diffusion interne vis-à-vis de l'azote. Le silicium protège ainsi le substrat contre la nitruration [86].

### I.6.3. Oxydation des alliages base fer alliés au silicium (FeCrSi)

La formation d'une couche d'oxyde adhérente de cristobalite sur un alliage austénitique 330Cb ( $\text{Fe}_{35}\text{Ni}_{18}\text{Cr}_{1}\text{Nb}_{2,15}\text{Si}$ ) est favorisée dans des environnements gazeux contenant une faible teneur en oxygène ( $\text{N}_2$ -5vol.% $\text{H}_2$  ou Ar-5vol.% $\text{H}_2$ ) à 900 °C [48], [49]. Dans ces conditions, la vitesse de diffusion du silicium dans l'alliage est plus élevée que pour l'oxygène. Il est alors possible d'oxyder sélectivement le silicium pour former de la silice à l'interface oxyde/alliage [15], [37], [50], [51], [199].

Dans ces alliages, l'effet du silicium est bénéfique à partir de 500 °C pour une teneur en silicium supérieure à 4% massique. Ces conditions permettent d'obtenir une couche de silice et une couche d'oxyde de chrome externe protectrice.

#### Mécanisme d'oxydation

Lors de la phase initiale de l'oxydation, les germes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  recouvrent rapidement la surface et génèrent une couche externe complète de chromine. Puisque le silicium améliore considérablement la capacité des alliages modèles FeCrSi à développer des couches protectrices de chromine.

La croissance de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est ensuite alimentée par la diffusion des ions  $\text{Cr}^{3+}$  vers l'extérieur à partir de l'interface alliage/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [30], [63], [64], [133], [200]. La pression partielle d'oxygène  $p(\text{O}_2)$  à l'interface alliage/oxyde correspond à l'équilibre de dissociation de la chromine. Cette  $p(\text{O}_2)$  n'est pas suffisante pour oxyder le fer. Dans ces conditions, l'apport d'oxygène à travers la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et l'épuisement du Cr dans l'alliage sous-jacent sont faibles [39].

En raison de sa plus grande stabilité thermodynamique,  $\text{SiO}_2$  se forme sous une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à l'interface oxyde/alliage (cf. Figure I.9), [13], [51], [200].

Une fois que la couche de silice est continue, le chrome s'oxyde très peu. Ainsi, la vitesse de croissance de la couche correspond presque entièrement au lent épaissement de la couche de  $\text{SiO}_2$  située sous  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [32], [33], [102], [200].

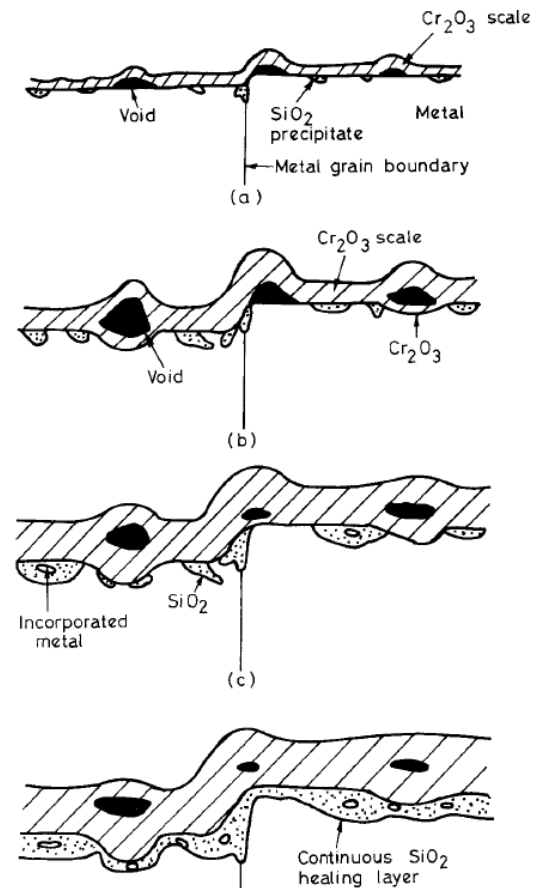
La couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pourrait s'épaissir grâce à la diffusion des ions  $\text{Cr}^{3+}$  via les défauts dans la couche de  $\text{SiO}_2$ . La couche de chromine peut aussi contenir des porosités permettant également de réduire la vitesse d'oxydation. Dans ce cas, les processus de transport en phase gazeuse en leur sein sont faibles [200], [201]. Ces pores, sont issus de la coalescence des lacunes cationiques dans la chromine. Ces lacunes ne peuvent donc pas traverser la couche de  $\text{SiO}_2$  [38], [200], [202].

4% massique de silicium suffit à créer une zone d'oxydation interne (ZOI) contenant des précipités de silice  $\text{SiO}_2$ . La présence discontinue des particules de  $\text{SiO}_2$  à l'interface métal/oxyde réduit alors la surface libre permettant la diffusion du chrome vers l'extérieur. Ces particules entraînent une vitesse d'oxydation assez faible et améliore la résistance à l'oxydation cyclique [13], [31], [39], [51]. L'oxydation interne de l'alliage diminue aussi avec l'augmentation de la teneur en silicium [49]

#### Morphologie de la couche de chromine

L'observation des coupes transversales montre que la couche de chromine présente alors de gros grains à l'interface oxyde/gaz. Ils sont issues de la diffusion rapide du chrome vers l'extérieur [203]. Le transport de  $\text{CrO}_3$  en phase gazeuse et sa condensation peut aussi expliquer la croissance de ces grands cristaux d'oxyde de chrome [51]. La taille de ces grains diminue à l'approche de l'interface interne [51], [201].

Les propriétés d'adhérence des couches sont primordiales pour assurer une bonne protection de l'alliage FeCrSi à haute température sans breakaway.



*Figure I.9 : Représentation schématique de l'établissement progressif d'une couche continue de  $\text{SiO}_2$  sur un alliage Fe26Cr1Si à 1000 °C. La formation des oxydes de fer est négligée [13].*

Cette oxydation catastrophique peut alors se produire après la formation d'une couche protectrice relativement épaisse, fissurée et/ou décollée. [41], [204]. Avec 2% massique de silicium, un traitement de pré-oxydation sous environnement pauvre en oxygène empêche son apparition en favorisant la formation de la couche de silice [37], [173], [200]. Grâce à la présence de la silice à l'interface alliage/oxyde, les alliages FeCrSi, pré-oxydés sous air à 1200 °C pendant 24 h, voient leur vitesse d'oxydation diminuée [200].

Dans la couche d'oxyde, la diffusion des lacunes cationiques vers l'interface métal/oxyde est aussi en relation directe avec l'adhérence des couches. Une bonne adhérence est attendue dans les situations où les lacunes s'écoulent rapidement dans l'alliage. En revanche, toute situation où des petits précipités entravent l'écoulement des lacunes, conduisant à la formation de microcavités, est considérée comme préjudiciable à l'adhérence des couches. Les couches d'oxyde formées sur l'alliage Fe<sub>26</sub>Cr<sub>0,5</sub>Si sont ridées et laissent penser que des contraintes de croissance compressives se développent aussi dans l'oxyde [39], [46].

#### I.6.3.1. Effets conjoints du gaz N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> et du silicium

Dans un environnement à faible teneur en O<sub>2</sub> gazeux (15 ppmv) comme dans le cas du mélange N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>, la formation de la silice près de l'interface oxyde/alliage est privilégiée. Cet environnement gazeux change aussi le mécanisme de transport dans la chromine, passant d'une diffusion à prédominance cationique à une diffusion à prédominance anionique [37], [48]. Le processus d'oxydation interne étant alors favorisé, la couche de chromine devient plus adhérente.

Sur le plan structural, la couche de chromine obtenue dans l'environnement N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> est adhérente car la diffusion externe du chrome est entravée par la présence de la silice. De plus, l'oxydation du silicium consomme le peu d'oxygène disponible à l'interface interne et permet de limiter la formation des contraintes de croissance [48]. Dans cet environnement gazeux la diffusion de l'azote vers l'intérieur du substrat peut être envisagée. Néanmoins, les composés intermétalliques de type Cr<sub>3</sub>Si augmentent la résistance à la nitruration interne de l'alliage [23], [138]. L'ensemble peut alors constituer une bonne barrière de protection contre la carburation [48].

#### I.6.4. Oxydation des alliages base nickel (NiCrSi) sous air

L'ajout du silicium aux alliages NiCr entraîne un affaiblissement des liaisons métalliques et une augmentation du paramètre de maille de l'alliage NiCr. Il en découle une augmentation du coefficient de diffusion du chrome dans l'alliage. Ceci permet un apport en chrome à l'interface oxyde/métal suffisant pour compenser la consommation du chrome due à la formation de la couche de chromine. Ce phénomène facilite également la cicatrization des couches de chromine et améliore la résistance à l'oxydation [190].

La diffusion du silicium dans la couche est lente et la solubilité du silicium dans le NiO formé à l'interface externe est faible. Il peut tout de même en résulter une réaction du type  $(\text{Si} + 2 \text{NiO} = \text{SiO}_2 + 2 \text{Ni})$  qui favorise la formation d'un film de silice limitant l'oxydation [117], [119], [205]–[207].

Par exemple, l'ajout de 3% massique de silicium à l'alliage Ni<sub>20</sub>Cr, oxydé à 1000 °C pendant 48 h, permettent de réduire la vitesse d'oxydation grâce à la formation d'une couche continue de SiO<sub>2</sub> de structure  $\alpha$ -cristobalite [47]. Toutefois, cette teneur en silicium conduit à une augmentation significative des décollements de la couche d'oxyde [36], [47], [190], [205], [208]. En dessous de cette teneur, l'alliage subit une oxydation interne importante [205].

Comme pour les alliages base fer, la formation discontinue de particules de  $\text{SiO}_2$  au voisinage de l'interface couche/alliage conduit également à une diminution de la vitesse de croissance de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ils contribuent à une bonne adhérence de la couche même quand elle est soumise à des cycles thermiques [190].

### I.6.5. Carburation des alliages contenant du silicium

La carburation d'un alliage FeSi par le  $\text{CO}_2$ , ne conduit pas à la formation d'une couche d'oxyde protectrice. La silice et l'oxyde de fer réagissent pour former la fayalite  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Cet oxyde est peu protecteur [192], [193], [209]. La porosité de la surface et l'absence de cristobalite  $\text{SiO}_2$  favorisent la corrosion interne [187], [193].

La carburation par le  $\text{CO}_2$  des alliages FeCrSi contenant 0,5 à 3% massique de silicium conduit à la formation d'une couche d'oxyde protectrice diminuant l'oxydation catastrophique et la carburation. Une couche continue de silice amorphe à l'interface alliage/oxyde fournit ainsi une barrière à la diffusion des espèces carbonées vers l'intérieur du métal. De plus, une forte teneur en chrome dans l'alliage de départ supprime aussi la conversion de  $\text{SiO}_2$  en fayalite [66], [68], [71], [183], [191].

L'analyse chimique des couches de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formées dans le  $\text{CO}_2$  gazeux a révélé la ségrégation des éléments C, Fe et Si aux joints de grains de la chromine. La présence du fer situé le long des joints de grains de la chromine indique que la diffusion du fer vers l'extérieur peut avoir lieu. Le silicium, localisé aux joints de grains de la chromine, est présent sous la forme de nanoparticules de silice vitreuse [62], [167], [193]. Cette ségrégation conduit à une diminution des décollements de la couche et contribue à la limitation de la pénétration du carbone vers l'intérieur [53], [54], [167], [187].

Lorsque le  $\text{CO}_2$  pénètre jusqu'à l'interface oxyde/alliage via les fissures, le carbone s'accumule et la carburation interne se produit. Par exemple, l'alliage Fe20Cr0,5Si a subi une précipitation des carbures  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  à l'interface chromine/alliage [66], [166], [187] (cf. Figure I.10). La pression partielle d'oxygène à l'interface interne peut également conduire localement à la formation de silice [53], [193], [210].

L'ajout de silicium à des alliages chrominiformes Ni20-30CrSi favorise la formation d'une couche de silice. Les auteurs indiquent que ces alliages ont formé des précipités intergranulaires de carbures riches en chrome dans le métal [211]. Par contre, d'autres superalliages commerciaux à base de Ni (avec Si), exposés au  $\text{CO}_2$ , ne forment qu'une couche protectrice d'oxyde riche en chrome [212].

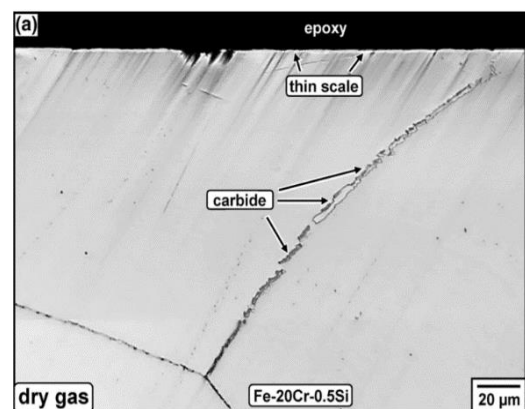


Figure I.10 : Coupes transversales au microscope optique de l'alliage Fe-20Cr-0,5Si oxydé 1000 heures dans Ar-20CO<sub>2</sub> attaqué chimiquement [19].

## I.7. Influence de l'élaboration des alliages et des états de surface

Cette partie traitera des effets induits par l'élaboration des alliages ainsi que de l'importance de la préparation de surface des échantillons.

### I.7.1. Élaboration des alliages

- La morphologie des carbures et des oxydes dépend du procédé de fonderie, de l'état de surface et de la taille des grains de l'alliage. Ces facteurs déterminent fortement le caractère protecteur de l'alliage [16], [35], [104].
- Le travail à froid peut induire un écrouissage de l'alliage. Il conduit à une augmentation de la vitesse de germination des oxydes [106], [161]. En effet, la faible taille des grains métalliques permet une plus grande diffusivité du chrome dans l'alliage et favorise le nombre des germes de chromine nécessaire à la formation d'une couche continue [35].
- Par ailleurs, un échantillon de faible épaisseur conduit à une augmentation de la vitesse d'oxydation des alliages base nickel. Puisque la concentration de défauts ponctuels intrinsèques dans le réseau de l'oxyde de chrome est modifié [203].

### I.7.2. Importance de la préparation de surface et du pré-traitement

L'état de surface du métal est un facteur très important de l'étude des couches formées à haute température. Des matériaux laminés à chaud sont recouverts d'une calamine non protectrice et sensible au décollement. Par exemple, ils doivent donc être sablés et nettoyés avant utilisation [19]. La présence d'impuretés à la surface entraîne la formation de pores dans la chromine et modifie le comportement en cours d'oxydation [131]. Les surfaces ondulées favorisent le décollement des couches même dans le cas des couches issues d'une oxydation interne [41], [120], [126]. Le comportement des alliages FeCr est très sensible la préparation de surface (abrasées ou électropolies). L'écrouissage superficiel conduit à une structure à grains fins qui peut accélérer la diffusion dans l'alliage, modifier l'orientation des grains de l'alliage et réduire la teneur en oxygène nécessaire à la transition de l'oxydation interne en oxydation externe [19], [121], [211], [213], [214].

La cinétique d'oxydation à haute température des alliages NiCr peut révéler une oxydation catastrophique ou un comportement protecteur selon le passé thermomécanique des échantillons étudiés [13], [14], [46], [77].

## I.8. Résumé

### Oxydation des alliages FeCr

Lors de l'étape initiale d'oxydation d'un alliage FeCr, il se forme des germes d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur un alliage contenant majoritairement du fer. La croissance de la couche de chromine implique la diffusion à l'état solide d'espèces ioniques. Par rapport au chrome pur, la différence essentielle vient d'une possible substitution du chrome par le fer dans le réseau cristallin de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Au-dessus de 900 °C, l'effet de la volatilisation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sous forme de  $\text{CrO}_3$  gazeux peut provoquer une transition de la cinétique d'oxydation parabolique vers un régime linéaire.

## Oxydation des alliages NiCr

Les alliages NiCr s'oxydent selon un mécanisme qui conduit à ce que les deux éléments de l'alliage s'oxydent simultanément pour donner des oxydes de nickel et de chrome qui peuvent réagir entre eux pour donner un oxyde de type spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Avec le temps, l'oxydation conduit à la formation d'une couche de chromine protectrice à l'interface NiO/alliage. La coalescence des grains de chromine est favorisée par un nombre de joints de grains important dans l'alliage.

Ceux-ci agissent comme des chemins de diffusion privilégiés permettant un apport rapide en chrome. À une teneur supérieure à 30% massique de chrome, l'oxydation de l'alliage NiCr forme uniquement une couche de chromine.

## Oxydation sous faible pression partielle d'oxygène

Sous faible pression partielle d'oxygène, l'oxydation du chrome à 900 °C donne une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  duplexe avec une partie interne constituée de grains équiaxes et présentant une semi-conduction de type n, et une partie externe constituée de grains colonnaires et présentant une semi-conduction de type p.

Sur les alliages contenant du silicium, un environnement à faible teneur en  $\text{O}_2$  gazeux (15 ppmv), comme dans le cas du mélange  $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$  conduit à la formation de la silice près de l'interface oxyde/alliage. Cet environnement gazeux modifie aussi le mécanisme de transport de la chromine, passant d'une diffusion à prédominance cationique à une diffusion à prédominance anionique.

## Effet de l'azote sur l'oxydation des alliages au chrome

La nitruration du chrome pur dans les atmosphères contenant de l'azote peut devenir significative au-dessus de 900 °C et conduit à la fragilisation du métal. La formation de  $\text{Cr}_2\text{N}$  ne se produit que lorsque la couche de chromine fragilisée et fissurée n'offre alors pas de protection contre la diffusion de l'azote vers l'intérieur à haute température. Les alliages à base de nickel sont résistants face à la nitruration. L'élément nickel réduit la solubilité de l'azote et sa diffusion dans les alliages. Une couche de siliciure de chrome peut jouer le rôle de barrière à la diffusion interne vis-à-vis de l'azote, ce qui explique que le silicium protège certains alliages contre la nitruration.

## Carburation

Lorsque le gaz carburant est le  $\text{CO}_2$ , il peut y avoir carburation et/ou oxydation du métal, en fonction de la température et de la pression du gaz.

La clé de la protection contre une carburation sévère est donc la prévention du processus catalytique de dissociation du gaz et le blocage du transport du carbone vers l'intérieur. Ceci est donc lié à la capacité de l'alliage à former une couche de chromine (et/ou de silice) compacte chimiquement stable et mécaniquement résistante. Ceci demande la recherche des conditions de pré-oxydation optimales pour un alliage donné.

Aux températures les plus élevées ce sont les hydrocarbures qui sont favorables à la carburation. La carburation par le méthane  $\text{CH}_4$  peut conduire à la transformation d'une couche de chromine préalablement formée en carbures de chrome. Afin de favoriser la protection contre la carburation par une pré-oxydation sous air, la couche de chromine doit donc être assez épaisse pour ne pas être consommée trop rapidement et ne pas subir des décollements et des fissurations lors du refroidissement après l'étape de pré-oxydation.



## Rôle du silicium

Au cours de l'oxydation, une couche de silice continue agit comme une barrière très efficace face à la diffusion externe du fer et du chrome à haute température. Si les îlots de  $\text{SiO}_2$  restent dispersés au voisinage de l'interface couche/alliage, ils provoquent tout de même une diminution de la vitesse de croissance de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et contribue à sa bonne adhérence. Cependant, en atmosphère carburante, le silicium augmente la solubilité du carbone dans l'alliage.

L'ajout du silicium aux alliages NiCr contribue à une augmentation du coefficient de diffusion du Cr dans l'alliage. Ceci permet un apport rapide en chrome à l'interface oxyde/métal et favorise la formation de la chromine protectrice.

Une sous-couche de silice continue est plus facile à obtenir sur les alliages ferritiques par rapport aux alliages austénitiques pour une durée d'oxydation de 70 heures à 900 °C.

## Genèse des contraintes mécaniques

Dans une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , le développement des contraintes de compression peut s'expliquer par la plus grande mobilité de l'oxygène aux joints de grains tandis que les cations diffusent généralement au sein du réseau cristallin via les lacunes. Des contraintes peuvent alors être générées par la formation d'oxyde intergranulaire à la suite de la réaction entre l'oxygène et le métal le long des joints de grains de l'oxyde. A noter que les contraintes de croissance peuvent être relaxées par des ondulations et des fissurations de la couche d'oxyde pendant l'oxydation.

Les contraintes résiduelles déterminées après retour à la température ambiante sont principalement générées pendant le refroidissement, ce sont les contraintes thermiques. Des contraintes résiduelles élevées sont généralement observées dans les portions de couche d'oxyde restées adhérentes alors que les parties fortement écaillées ou fissurées présentent des contraintes très faibles.

# Chapitre II :

# Techniques Expérimentales

## Table des matières du chapitre II

II.1. Alliages étudiés.....	33
II.1.1. Composition élémentaire .....	33
II.1.2. Diagrammes d'équilibre thermodynamique des phases.....	34
II.2. Préparation des échantillons .....	35
II.3. Équipements, tests et analyses .....	35
II.3.1. Paramètres expérimentaux .....	35
II.3.2. Test d'oxydation à haute température.....	35
II.3.2.1. Analyses thermogravimétriques (ATG) .....	35
II.3.2.2. Exploitation des courbes de prise de masse.....	37
II.3.2.3. Évaluation de l'épaisseur de la couche .....	38
II.3.3. Tests de carburation .....	38
II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX) .....	39
II.3.4.1. Diffractogrammes des alliages modèles .....	39
II.3.4.2. Analyse des contraintes résiduelles par DRX.....	40
II.3.5. Observation micrographique.....	42
II.3.5.1. Micrographie des alliages modèles.....	42
II.3.5.2. Révélation des carbures .....	44
II.3.6. Microdureté.....	45
II.3.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) .....	45

## II.1. Alliages étudiés

La problématique de cette étude est d'améliorer la résistance à la carburation d'alliages base fer et des superalliages base nickel.

### II.1.1. Composition élémentaire

Dans un premier temps, les essais ont été réalisés sur des alliages modèles FeCr et NiCr dont la composition est indiquée dans le Tableau II.1. Ces alliages modèles ne comportent pas d'éléments mineurs qui pourraient perturber le processus d'oxydation des alliages. Ceci permet de mieux identifier l'effet de chaque élément sur l'oxydation et la carburation à haute température. Le chrome, élément essentiel des alliages, permet la formation d'une couche de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  connue pour améliorer la résistance à la corrosion à hautes températures.

Tableau II.1 : Composition en pourcentage massique des alliages chrominoformeurs étudiés.

Nom	%m Fe	%m Ni	%m Cr
FeCr	Base	/	26
NiCr	/	Base	25

La deuxième partie de l'étude se concentrera sur la corrosion haute température des alliages contenant 2 % massique de silicium (cf. Tableau II.2). L'ajout de silicium a pour objectif de former une couche protectrice de silice  $\text{SiO}_2$  lors de l'oxydation à hautes températures.

Tableau II.2 : Composition en pourcentage massique des alliages chrominoformeurs contenant le silicium.

Nom	%m Fe	%m Ni	%m Cr	%m Si
FeCrSi	Base	/	26	2.05
NiCrSi	/	Base	25	2.00

### II.1.2. Diagrammes d'équilibre thermodynamique des phases

Les diagrammes d'équilibre thermodynamique des phases de ces alliages sont présentés sur la Figure II.1.

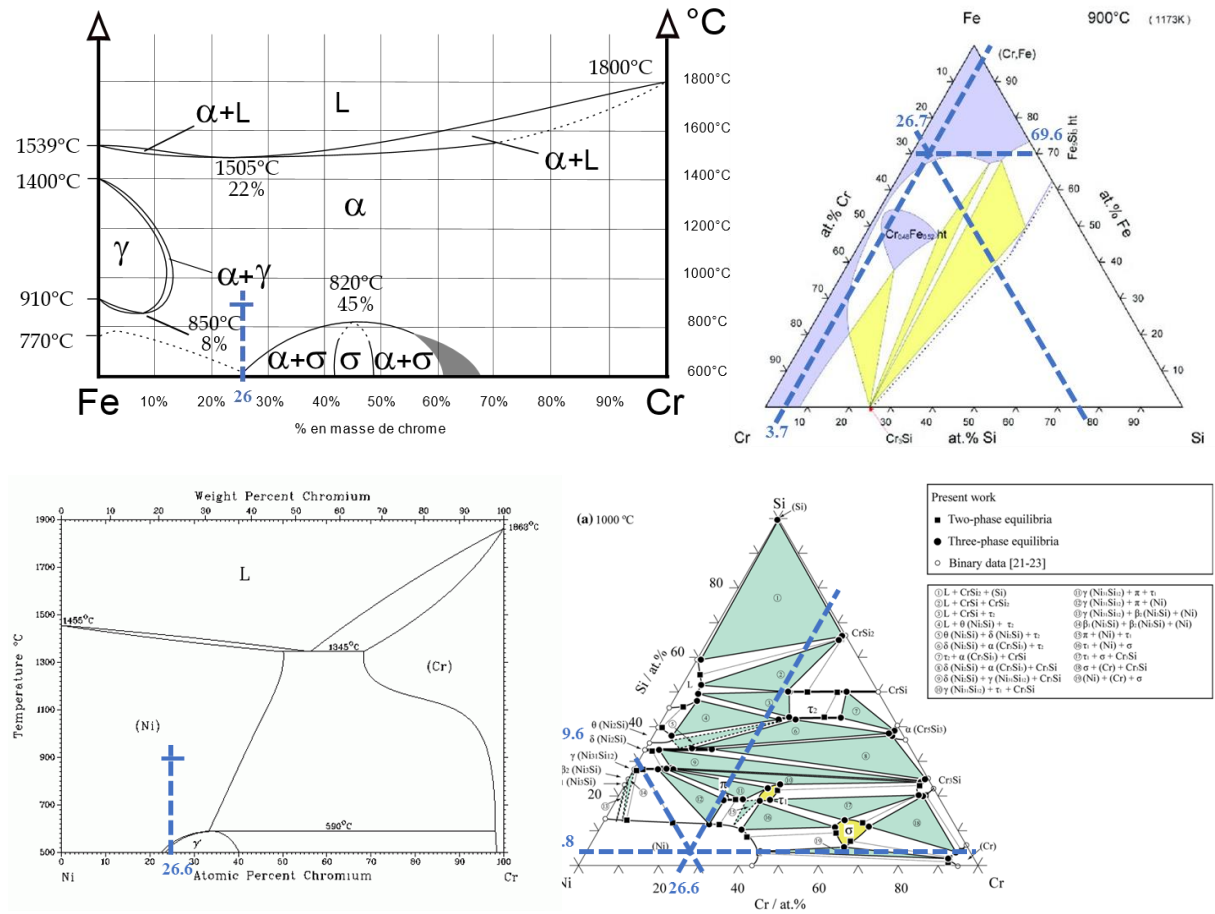


Figure II.1 : Diagrammes d'équilibre thermodynamique des phases théoriques des alliages modèles étudiés FeCr [215], FeCrSi à 900 °C [216], NiCr [217] et NiCrSi [218] à 1000 °C.

Pour chaque alliage base fer et nickel, les diagrammes d'équilibre thermodynamique de phases binaires et ternaires montrent que l'alliage ne fondra pas aux températures d'oxydation étudiées de 900 et 950 °C. A ces températures, les essais d'oxydation stabiliseront respectivement la phase  $\alpha$  de structure cubique centrée (BCC) et la phase  $\gamma$  de structure cubique à faces centrées (CFC) des alliages base fer et base nickel. Le chrome et le silicium seront donc en solution solide dans les matrices correspondantes.

Les alliages n'ayant pas été trempés, d'autres phases se formant à des températures plus faibles peuvent exister. La phase  $\sigma$  (FeCr) est un intermétallique se formant entre 500 °C et 700 °C. La phase  $\sigma$  précipite aux joints de grains ou dans la matrice ferritique, ce qui rend l'alliage vulnérable à la corrosion aqueuse. La phase  $\alpha'$  (FeCr) et  $\gamma'$  (NiCr) précipitent jusqu'à 500 °C. Ces phases sont identiques aux phases  $\alpha$  et  $\gamma$  correspondantes mais beaucoup plus riche en chrome.

## II.2. Préparation des échantillons

Les alliages modèles étudiés ont été élaborés par fusion dans un four haute fréquence de l'équipe « Surface and Interface, Réactivité Chimique des Matériaux » (SIRCM) de « l'Institut Jean Lamour » à Nancy.

Les éléments chimiques d'une pureté supérieure à 99,95 % ont été placés dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau et enfermés dans un tube de silice. Avant chaque élaboration, trois à quatre séquences d'aspiration et de remplissage d'argon ont été réalisées pour chasser l'oxygène de l'environnement gazeux du creuset. Pour éviter une volatilisation importante des éléments métalliques, la fusion a été réalisée dans l'argon à une pression de 0,8 atm.

L'alliage métallique obtenu a été fondu trois fois pour assurer une répartition homogène des éléments. Ensuite, le métal a été coulé dans un creuset froid en cuivre pour obtenir un barreau cylindrique de 10 mm de diamètre.

Des plaquettes d'une surface d'environ 1,8 cm<sup>2</sup> (d = 9,8 mm et e = 1 mm) ont ensuite été découpées à partir de cette barre métallique à l'aide d'une scie diamantée ne provoquant aucun échauffement. Enfin, les échantillons ont été polis mécaniquement au papier SiC jusqu'au grade 1200 ( $R_a \approx 15 \mu\text{m}$ ), puis dégraissés à l'acétone et séchés.

Pour réaliser les analyses thermogravimétriques, il a été nécessaire de percer les plaquettes cylindriques obtenues avec un foret de 1,5 mm de diamètre afin de pouvoir les suspendre au fléau de la thermobalance.

## II.3. Équipements, tests et analyses

### II.3.1. Paramètres expérimentaux

Pour cette étude, trois paramètres sont pris en compte :

- La nature de l'alliage : FeCr, FeCrSi, NiCr et NiCrSi.
- La température de pré-oxydation : 900 ou 950 °C
- L'atmosphère de pré-oxydation : air sec (riche en oxygène) ou N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> (pauvre en oxygène 15 pmmv).

Pour chaque condition expérimentale, la reproductibilité a été vérifiée à partir de deux échantillons. Si les résultats de caractérisation visuelle, par analyse thermogravimétrique (ATG), par diffraction des rayons X (DRX) et par microscope électronique à balayage (MEB) ont montré des différences de comportement pour les mêmes conditions expérimentales ; d'autres échantillons ont été testés jusqu'à l'obtention d'une bonne reproductibilité des résultats.

### II.3.2. Test d'oxydation à haute température

#### II.3.2.1. Analyses thermogravimétriques (ATG)

La vitesse d'oxydation à haute température a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) en condition isotherme à l'aide d'une thermobalance Setaram TG - DTA 92-1600. Ces analyses ont été réalisées à 900 et à 950 °C pendant 70 heures avec un débit gazeux de 8 l/h. L'influence de la pression partielle d'oxygène est étudiée en utilisant deux gaz vecteurs différents : l'air sec ambiant comprimé ou le mélange gazeux N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> (cf. Tableau II.3).

Tableau II.3 : Teneur en oxygène des atmosphères de pré-oxydation. Un analyseur d'oxygène Elcowa GPR1200MS a été utilisé pour mesurer la teneur résiduelle en  $O_2$  dans le mélange  $N_2$ -5%  $H_2$ .

Nom	Teneur en ( $O_2$ )	Référence
Air sec	21% v	[74]
$N_2$ -5% $H_2$	15 ppmv	/

L'ATG mesure les variations de masse des échantillons en fonction du temps sous l'effet de la température d'oxydation (cf. Figure II.2 A). Le suivi de la prise de masse de l'échantillon au cours de l'oxydation isotherme permet d'en déduire le régime cinétique et de recueillir des indications sur le mécanisme réactionnel.

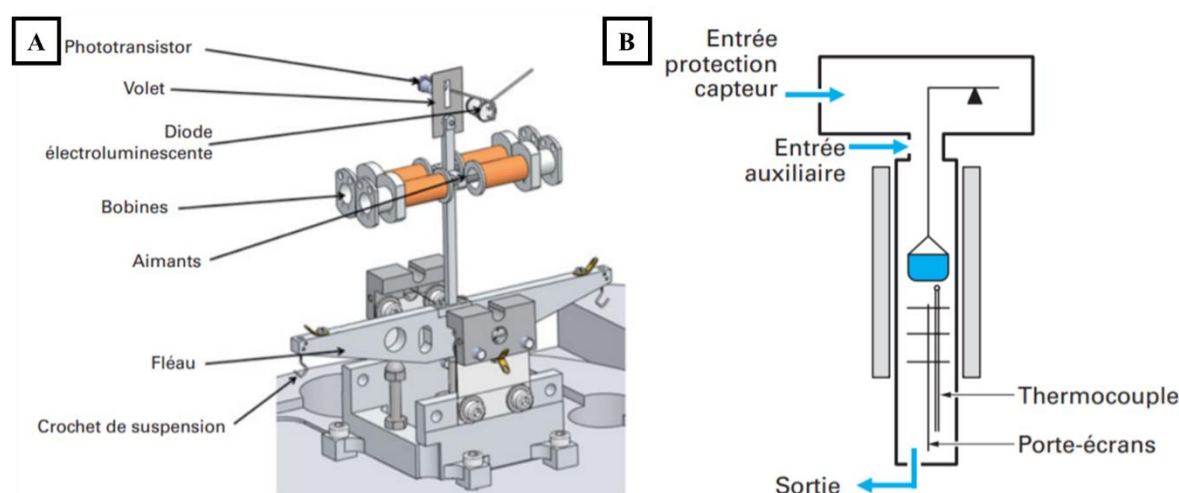


Figure II.2 :A) Mécanisme des balances SETERAM B) Systèmes de balayage du gaz vecteur [219].

L'échantillon est suspendu à un fil de platine dans un four maintenu initialement à température ambiante (cf. Figure II.2 B). Pour avoir une bonne sensibilité, un équilibrage mécanique du fléau de la balance est effectué grâce à des contreponds en plomb. On réalise ensuite une purge de la totalité de l'atmosphère contenue dans le système avec un débit de 16 l/h du gaz vecteur choisi, pendant 15 minutes. La température du four augmente ensuite en suivant une rampe de température de 30 °C/min afin d'atteindre le palier de température isotherme (900 ou 950 °C), qui est maintenu durant 70 h. La masse enregistrée est tarée lorsque le four a atteint la température du palier isotherme. L'incertitude sur la mesure de prise de masse, appliquée au calcul des  $k_p$ , est de  $\pm 0.1 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ . A la fin de l'essai, le four est refroidi en suivant une rampe de 30 °C/min grâce à un circuit fermé d'eau cryogénisée. De faibles oscillations sont enregistrées toutes les 24 heures d'analyse. Ces oscillations périodiques sont attribuées aux perturbations électroniques engendrées par le contrôleur CS32.

Les échantillons ont également été pesés avec une balance de précision avant et après oxydation. La différence entre la masse finale obtenue par ATG et par pesée sur une balance analytique indique si des décollements de la couche d'oxyde ont pu avoir lieu au cours du refroidissement.

### II.3.2.2. Exploitation des courbes de prise de masse

Dans cette étude, les courbes de prise de masse suivent des lois cinétiques de type parabolique indiquant un mécanisme contrôlé par la diffusion d'espèce ioniques à travers une couche d'épaisseur croissante. D'après les travaux de Wagner [220], ces courbes correspondent à la loi de vitesse :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \times t$$

*Équation II.1 : Loi de vitesse pour une cinétique d'oxydation purement parabolique.*

Où  $\Delta m$  est le gain de masse (g),  $S$  la surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ),  $t$  le temps (s) et  $k_p$  la constante de vitesse parabolique ( $\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ ). Afin de déterminer la valeur de la constante parabolique  $k_p$ , la fonction  $\frac{\Delta m}{S} = f(\sqrt{t})$  est étudiée, comme proposé dans les travaux de Pieraggi [221].

Cette méthode améliore la précision sur la valeur de la constante parabolique d'oxydation, en minimisant l'effet de l'incertitude expérimentale concernant l'instant initial de la réaction.

Pour les alliages chrominoformeurs oxydés à partir de 950 °C, la cinétique d'oxydation peut s'écarter du comportement parabolique idéal. En effet, à haute température, les oxydes de chrome peuvent se volatiliser. La courbe de gain de masse mesurée correspond donc à la combinaison entre la formation et la volatilisation de l'oxyde de chrome. Cela implique un processus d'oxydation complexe en plusieurs étapes [23]. Dans ces conditions, la loi de vitesse doit prendre en compte la constante de vitesse parabolique  $k_p$  et la constante de vitesse de volatilisation  $k_v$  ( $\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ):

$$\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{k_p \times t} - k_v \times t$$

*Équation II.2 : Loi de vitesse pour une cinétique d'oxydation parabolique avec phénomène de volatilisation [23].*

Il convient de mentionner que  $k_p$  indiqué dans cette équation n'est pas identique à la constante parabolique  $k_p$  de la loi de Wagner qui est basée sur une croissance de l'oxyde contrôlée par une diffusion pure.

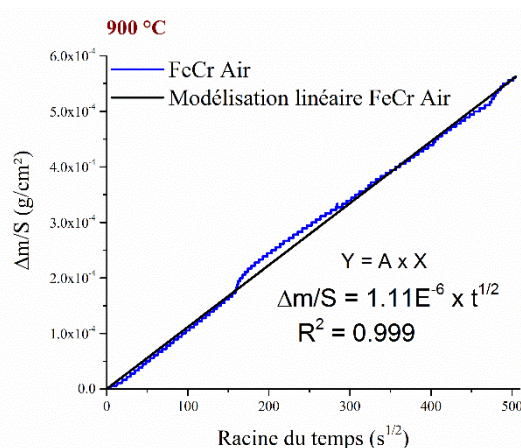
Des équations de modélisations linéaires sont obtenues grâce aux lois exprimées dans l'Équation II.1 et l'Équation II.2 et permettent de calculer les constantes de vitesse  $k_p$  et  $k_v$  au cours de l'oxydation des alliages modèles étudiés.

Exemple de calcul de  $k_p$  suivant la loi de Wagner (sans  $k_v$ )

Le logiciel OriginPro permet de tracer la transformée linéaire passant par 0 (cf. Figure II.3) selon la méthode proposée par Pieraggi [221]. Si la courbe ne suit pas une loi linéaire dès le départ, la modélisation écarte les points non conformes et ne doit plus obligatoirement passer par 0.

La comparaison avec l'Équation II.1 permet d'extraire le  $k_p$  de la courbe cinétique.

$$k_p = A^2 \Leftrightarrow k_p = 1.23 \times 10^{-12} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$$



*Figure II.3 : Exemple de transformée linéaire de la courbe de prise de masse obtenue lors de l'oxydation à 900 °C sous air de l'alliage FeCr (sur OriginPro).*

### Exemple de calcul de $k_p$ avec $k_v$

Afin de calculer la constante de volatilisation, le logiciel OriginPro permet de modéliser la courbe parabolique (cf. Figure II.4) passant par 0 obtenue à partir des transformées linéaires selon la méthode proposée par Pieraggi [221].

Le parallèle avec l'Équation II.2 permet d'extraire le  $k_p$  et le  $k_v$  de la courbe cinétique.

$$k_p = A^2 \Leftrightarrow k_p = 2.13 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_v = -B \Leftrightarrow k_v = 1.42 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

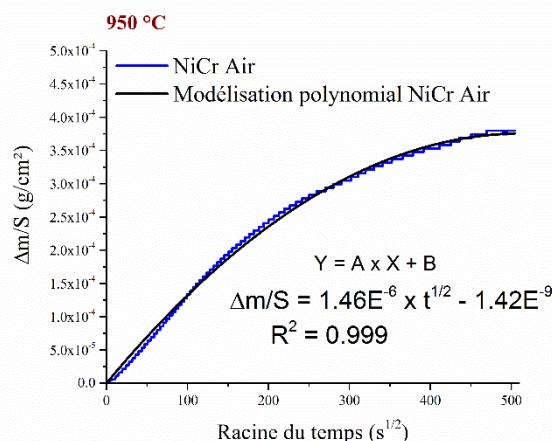


Figure II.4 : Exemple de modélisation parabolique de la transformée linéaire de l'oxydation à 950 °C sous air de l'alliage FeCr sur OriginPro.

### II.3.2.3. Évaluation de l'épaisseur de la couche

Dans l'hypothèse selon laquelle la chromine demeure le produit de corrosion très majoritaire et que cette couche ne contient aucune porosité. Le gain de masse final expérimental relevé par ATG et l'épaisseur moyenne de la couche formée sont reliés par la relation :

$$e_{Cr_2O_3} = \frac{\Delta m}{S} \times \frac{1}{\rho} \times \frac{M_{Cr_2O_3}}{3MO} = 0,608 \times \frac{\Delta m}{S}$$

Équation II.3 : Relation reliant l'épaisseur de la couche formée et la prise de masse.

Avec  $e_{Cr_2O_3}$ , l'épaisseur de la couche d'oxyde (cm) ;  $\frac{\Delta m}{S}$ , la prise de masse finale mesurée par ATG (mg/cm<sup>2</sup>),  $M_{Cr_2O_3}$  est la masse molaire de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MO est la masse molaire de l'oxygène et  $\rho$  la masse volumique de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5.21 g/cm<sup>3</sup>).

Le résultat du calcul est purement indicatif. Les analyses élémentaires par diffraction des rayons X (DRX) et au microscope électronique à balayage (MEB) montrent généralement que la couche d'oxyde peut être poreuse et comporter plusieurs oxydes différents.

### II.3.3. Tests de carburation

Les tests de carburation ont été réalisés à l'aide d'un montage original élaboré au sein du laboratoire. Les échantillons ont été placés en biais sur une plaque de platine dans une nacelle d'alumine afin que l'atmosphère carburante entre en contact avec la totalité de leurs surfaces. La nacelle est insérée dans un four tubulaire qui sera porté à 900 °C pendant 24 h. L'atmosphère carburante sélectionnée est un gaz contenant 10% en volume de méthane complété par de l'argon. Le débit imposé est de 400 ml/min.

L'analyse du mélange gazeux carburant montrent la présence de 500 ppmv d'oxygène en sortie de bouteille argon-méthane. Afin de se débarrasser de cet oxygène qui conduirait à une oxydation des échantillons au lieu d'une carburation, le flux gazeux passe par un four « consommateur d'oxygène ». Ce four est maintenu à 950 °C et contient deux nacelles en alumine. Dans chaque nacelle, on place une barre de fer et du platine (cf. Figure II.5). L'oxydation du fer et l'oxydation catalytique d'une partie des 10% de CH<sub>4</sub> (par les 500 ppmv de O<sub>2</sub>), au contact du platine, conduit alors à une élimination de l'oxygène du mélange gazeux.



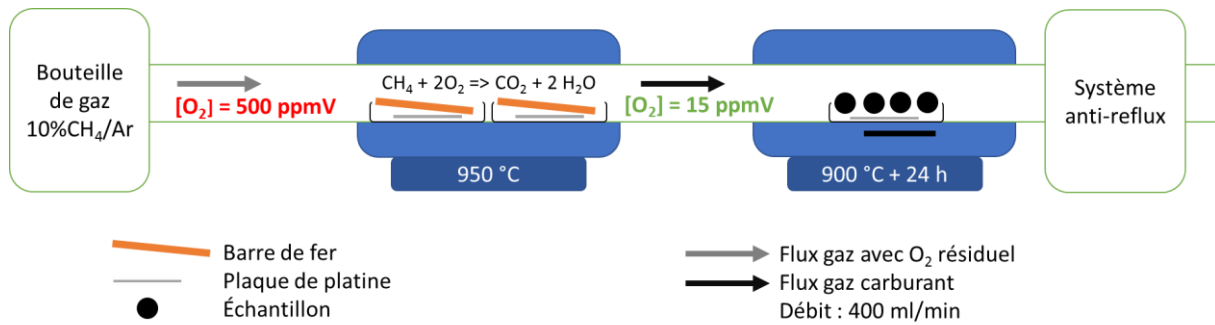


Figure II.5 : Schéma du montage expérimental permettant de réaliser les tests de carburation.

La couche noirâtre observée sur les barres de fer après carburation a été identifiée par DRX comme de l'oxyde de fer. De plus, un analyseur d'oxygène installé entre les deux fours, a permis de mesurer une très faible teneur en oxygène résiduel (15 ppmv), au cours des 24 heures de carburation.

### II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées grâce à un diffractomètre Philips X'pert équipé d'une anticathode de cuivre qui génère un rayonnement X ( $\lambda_{K\alpha} = 0,15406$  nm). Cet équipement, a permis l'obtention de diffractogrammes enregistrés pendant 8 heures en utilisant un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de comptage par pas de 12 s. Le domaine angulaire  $2\theta$ , allant de  $18^\circ$  à  $68^\circ$ , a été choisi afin de pouvoir identifier la nature des phases cristallines attendues : oxydes de fer, de nickel, de chrome et de silicium, ainsi que les carbures. Pour des raisons de reproductibilité, toutes les analyses ont été effectuées deux fois pour chaque condition étudiée.

Le principe de la diffraction des rayons X s'appuie sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monochromatique de rayon X. La condition de diffraction du faisceau par rapport au faisceau incident est donnée par la relation de Bragg [222] :

$$2 \times d(hkl) \times \sin(\theta) = n \lambda$$

Équation II.4 : Relation de Bragg

Où  $d(hkl)$  est la distance inter-réticulaire séparant les plans d'une même famille  $(h, k, l)$  ;  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X et  $\theta$  l'angle de diffraction ( $n$  est nombre entier).

Connaissant  $\lambda$  et déterminant  $\theta$  grâce à la position des pics de diffraction obtenus, le paramètre  $d(hkl)$  peut être calculé. La comparaison des  $d(hkl)$  et des intensités relatives des pics obtenus avec la base de données (JCPDS) permet d'identifier les phases cristallines présentes à la surface de l'échantillon. L'exploitation des diffractogrammes a été réalisée à l'aide du logiciel Philips X'Pert Graphics and Identify.

#### II.3.4.1. Diffractogrammes des alliages modèles

Les diffractogrammes présentés sur la Figure II.6 ont été obtenus sur les alliages modèles, avant oxydation.

Ces diffractogrammes confirment la présence de la phase ferritique (ICDD : Fe 06-0696) pour les alliages FeCr et FeCrSi et la présence de la phase austénitique (ICDD : Ni 04-0850) pour les alliages NiCr et NiCrSi.

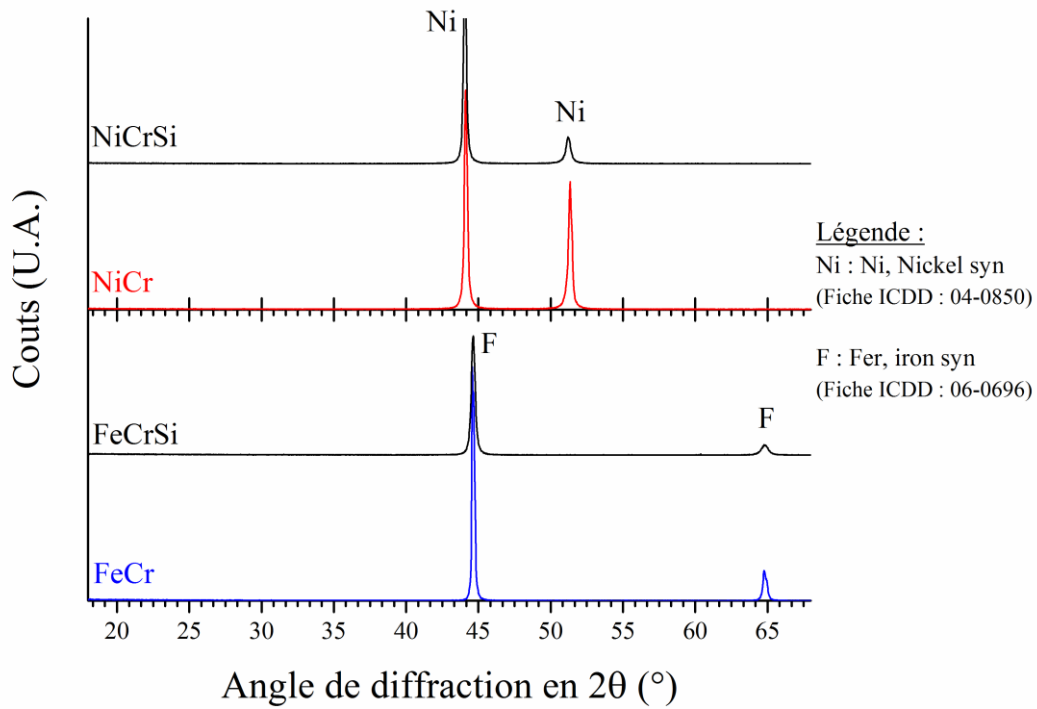


Figure II.6 : Diffractogrammes des alliages modèles FeCr, FeCrSi, NiCr et NiCrSi avant oxydation.

#### II.3.4.2. Analyse des contraintes résiduelles par DRX

Les propriétés des couches d'oxyde formées et de l'alliage après refroidissement peuvent être caractérisées par la détermination des contraintes résiduelles. La diffraction des rayons X a été utilisée pour réaliser cette caractérisation. Elle exploite la structure cristalline du matériau étudié, en s'appuyant sur la valeur des espacements inter-réticulaires en tant que jauge de contrainte (cf. Figure II.7) [223].

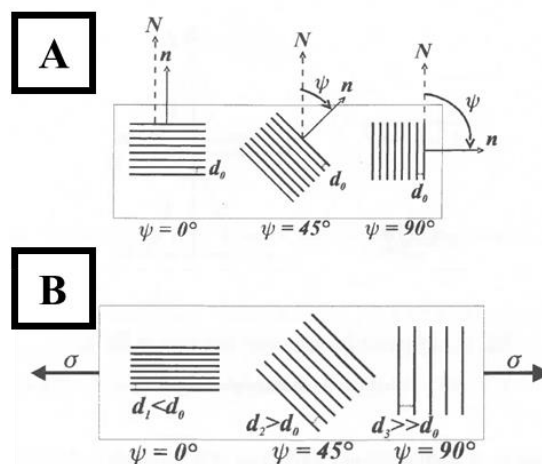


Figure II.7 : Illustration de la variation des distances inter-réticulaires suivant l'angle  $\psi$  que font les plans cristallins par rapport à la surface de l'échantillon. A) matériau non contraint B) matériau soumis à des contraintes de tension.

Le principe de cette méthode consiste à déterminer les modifications d'espacement inter-réticulaires des plans cristallographiques choisis lorsque le système cristallin est déformé [224]. Elle est associée à une contrainte résiduelle et peut être déterminée à l'aide des constantes mécaniques, module d'Young  $E$  et coefficient de Poisson  $\nu$ . Celle-ci suppose une déformation élastique linéaire des plans du réseau cristallin. Pour réaliser les mesures, nous avons utilisé un diffractomètre Xpert'3 PANalytical Bragg-Brentano (anticathode de cobalt,  $\lambda_{K\alpha} = 0.179$  nm). Ce diffractomètre peut fonctionner en tant que goniomètre  $\theta - \theta$  et la détermination des contraintes peut être réalisée en utilisant la méthode dite des  $\sin^2\psi$  (cf. Figure II.8) [123].

Dans cette configuration, les contraintes résiduelles sont exprimées selon la relation suivante :

$$\sigma_{res} = \frac{E}{(1 + \nu)\sin^2\psi} \left( \frac{d_i - d_0}{d_0} \right)$$

Équation II.5 : Expression de la contrainte résiduelle en fonction de  $\sin^2\psi$  [123].

Où  $\frac{E}{(1+\nu)}$  est le rapport des constantes physiques du matériau,  $\psi$  est l'angle formé par la bissectrice du faisceau incident et diffracté par rapport à la normale à la surface [225].  $d_i$  est l'espacement entre les plans réticulaires choisis et  $d_0$  est l'espacement entre les plans réticulaires du réseau non contraint. La contrainte moyenne  $\sigma_\phi$  dans le plan de l'oxyde est ainsi obtenue à partir de la relation linéaire entre  $\varepsilon$  et  $\sin^2\psi$  où  $\varepsilon = d - d_0/d_0$  [225].

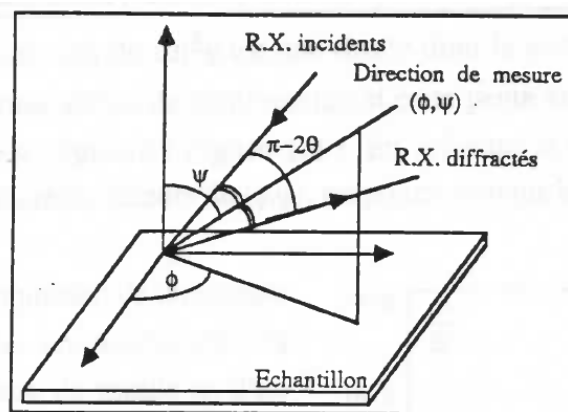


Figure II.8 : Définition des angles pris en compte lors de la détermination des contraintes (montage dit en « $\Omega$ »)

Une régression linéaire est effectuée à partir du tracé de  $\varepsilon$  en fonction de  $\sin^2\psi$  et le coefficient directeur de la droite est exprimé en fonction de  $\frac{(1+\nu) \times \sigma_\phi}{E}$ . Connaissant le module d'Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  de la phase analysée, la contrainte résiduelle  $\sigma$  dans l'oxyde peut être calculée à partir de l'Équation II.5 (cf. Figure II.9).

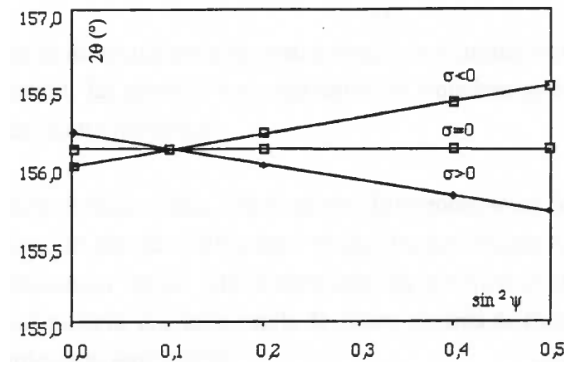


Figure II.9 : Exemples de droites tracées à partir de la méthode des  $\sin^2\psi$  conduisant au calcul de la contrainte résiduelle  $\sigma$ .

La technique utilisée ne permet pas de déterminer un éventuel gradient de contrainte dans la couche. Ainsi, seule une valeur moyenne est obtenue sur la surface de l'échantillon plan et dans les 10 premiers  $\mu\text{m}$  de l'épaisseur analysée [123].

### II.3.5. Observation micrographique

Un microscope optique a été utilisé dans le but d'observer la microstructure des alliages modèles (cf. Figure II.10 et Figure II.11) et la profondeur de la carburation des échantillons carburés.

#### II.3.5.1. Micrographie des alliages modèles

Les micrographies des alliages modèles non oxydés ont été révélées par une attaque chimique choisie selon la nature de l'échantillon :

- Alliages FeCr : Nital (A) + chlorure de fer alcoolique (B) ; temps d'immersion : 1 minute dans A puis 1 minute dans B ; composition : 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentré + 100 ml d'éthanol. *Chlorure de fer alcoolique* : 5 g de  $\text{FeCl}_3$  + 15 ml de  $\text{HCl}$  concentré, 50 ml d'éthanol + 60 ml d'eau distillée [226].
- Alliages FeCrSi : Réactif de Shrader ; temps d'immersion : 35 secondes ; composition : 1 g d'acide picrique + 10 ml de  $\text{HCl}$  concentré + 10 ml de  $\text{HNO}_3$  concentré + 80 ml d'éthanol [227].
- Alliages NiCr : Sulfate de cuivre acidifié ; temps d'immersion : 35 secondes ; composition : 10 g de  $\text{CuSO}_4$  + 25 ml de  $\text{HCl}$  concentré + 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  [228].
- Alliages NiCrSi :  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  ; temps d'immersion : 1 minute ; composition : 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré + 100 ml de  $\text{HCl}$  concentré + 10 g de  $\text{CuSO}_4$  [228].

Avant attaque chimique, chaque échantillon a été poli jusqu'au grade 0.04  $\mu\text{m}$  grâce une suspension d'alumine.

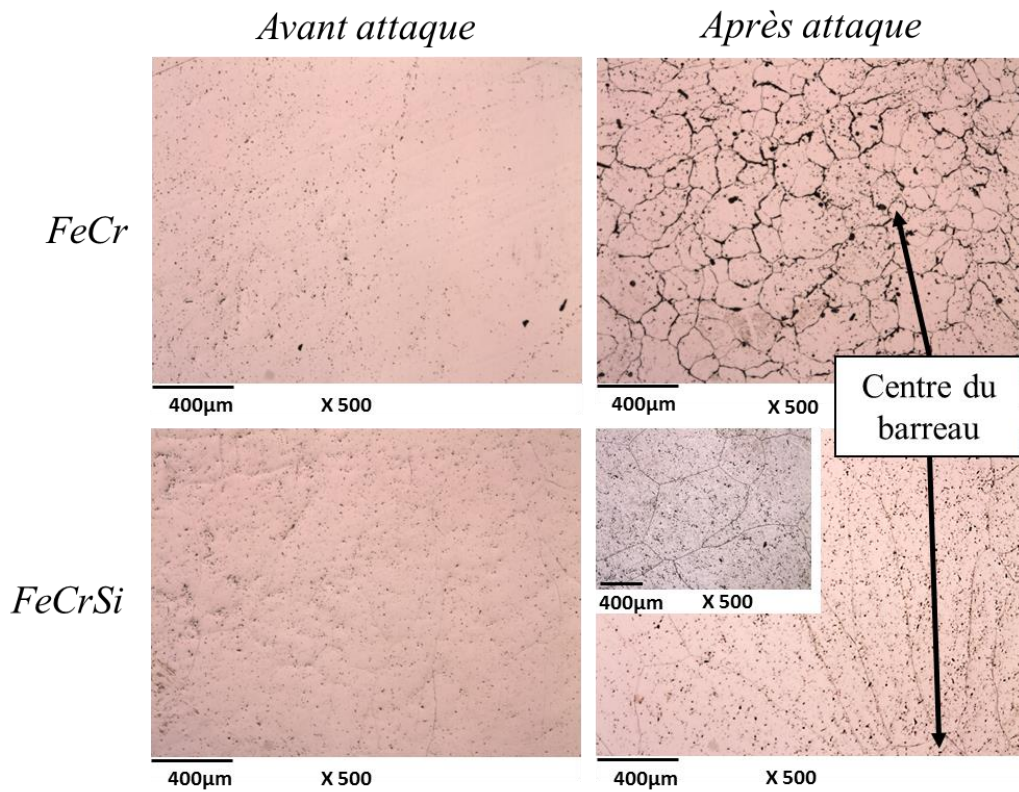


Figure II.10 : Micrographie des alliages modèles FeCr et FeCrSi avant attaque et attaqué, au grandissement x500.

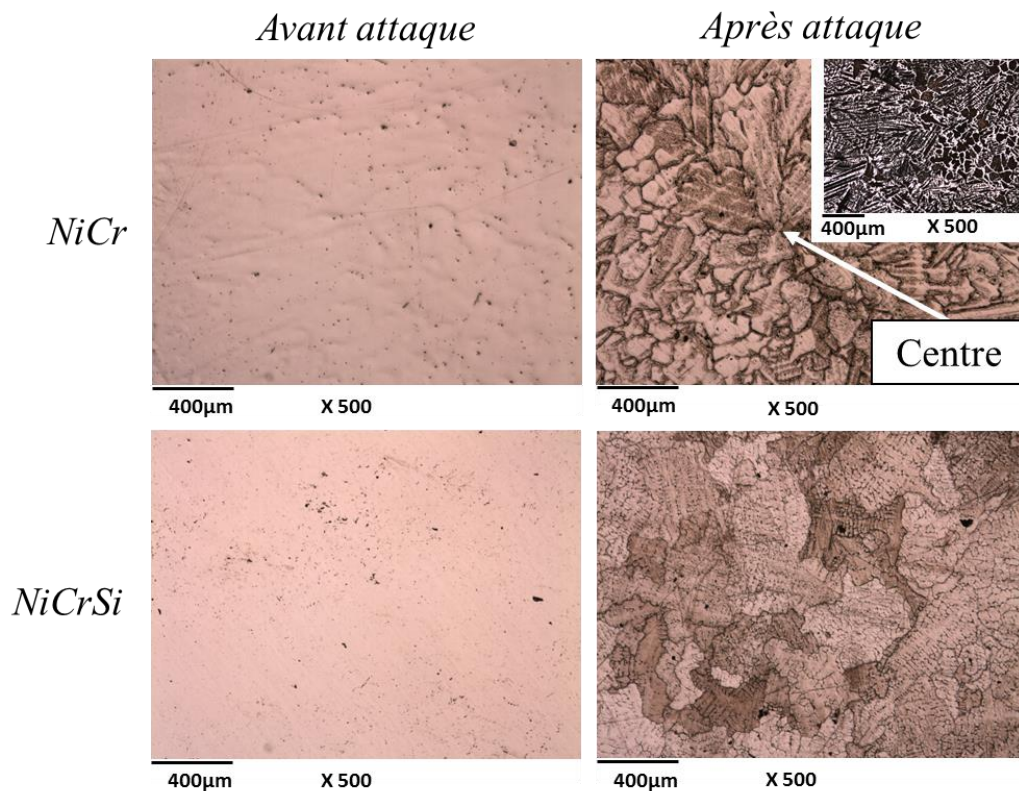


Figure II.11 : Micrographie de l'alliage modèle NiCr a) polis, avant attaque ; b) attaqué par le sulfate de cuivre acidifié avec polarisation et c) sans polarisation, au grandissement x500.

Les grains des alliages base fer et base nickel sont orientés et de forme allongée vers le centre de l'échantillon. Cette structure est liée à la direction de cristallisation des alliages lors du refroidissement. Cette solidification a débuté sur les parois froides du creuset de fonderie. Le centre de la barre métallique est la dernière zone qui a cristallisé en donnant des grains de taille plus faible.

Les clichés micrographiques obtenus sur l'alliage FeCr sont comparables à ceux obtenus par Xie et al après électro polissage [89], [90]. Ces alliages semblent monophasés. Les grains ont une géométrie compatible avec la structure ferritique. Sur l'alliage FeCrSi, les grains ont une taille plus grande et leur orientation est accentuée grâce à la présence du silicium en tant qu'élément alphasène [229]. L'ajout de silicium a pour effet de diminuer le nombre de joints de grains dans l'alliage (cf. Tableau II.4). Ceci peut éventuellement diminuer l'apport des éléments tels que le chrome via les joints de grains au cours du processus d'oxydation à haute température. Dans le cas de l'alliage NiCrSi, l'ajout du silicium semble avoir moins d'influence sur la taille des grains et le nombre de joints de grains par rapport à l'alliage NiCr.

*Tableau II.4 : Densité de grains calculée suivant les clichés micrographiques à grandissement x50 des alliages modèles FeCr, FeCrSi, NiCr et NiCrSi.*

Nature de l'alliage	Densité (nombre de grains/mm <sup>2</sup> )
FeCr	39
FeCrSi	6
NiCr	18
NiCrSi	11

Les alliages base nickel ont une structure plus complexe. Nos vues micrographiques sont comparables aux observations de Poulignier et al. sur un alliage Ni20Cr [230]. Certains grains ont une forme qui témoigne de la structure austénitique de l'alliage. D'autres grains se présentent sous forme de dendrites.

### II.3.5.2. Révélation des carbures

Les carbures ont été révélés par attaque chimique à température ambiante sur une surface polie jusqu'au grade 3  $\mu\text{m}$  et après une durée propre à chaque échantillon. Puis ils ont été observés au microscope avec un grandissement allant de x50 à x500.

Les réactifs d'attaque dépendent de la nature de l'échantillon :

- Alliages FeCr(Si) : réactif de Murakami : 60 g de NaOH, 60 g de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ou la Glycéria modifiée : 10 ml de glycérine, 6 ml de HCl concentré et 3 ml de  $\text{HNO}_3$  concentré [166].
- Alliages NiCr(Si) : le sulfate de cuivre acidifié : 10 g de  $\text{CuSO}_4$  ; 25 ml de HCl concentré ; 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  [231].

### II.3.6. Microdureté

Les tests de micro-dureté Vickers ont été conduits sur les coupes transversales polies jusqu'au grade 3 $\mu\text{m}$ . Les indentations suivent alors une diagonale à partir de l'interface externe. La charge appliquée par le micro-duromètre est de 98.1 mN. Nous obtenons ainsi un profil de dureté permettant d'estimer la profondeur de pénétration des carbures dans l'alliage.

### II.3.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La caractérisation morphologique et chimique des couches formées après oxydation et carburation a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une microsonde X (EDX) équipée d'un analyseur à dispersion d'énergie permettant l'analyse chimique d'un volume de solide de l'ordre de 1  $\mu\text{m}^3$ . Les analyses ont été réalisées au service de caractérisation du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (L'ICB) sur un appareil JEOL-7600 à émission de champ (résolution 1,5 nm) couplé à une sonde Link.

Le principe du MEB repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique de l'ordre de 10 nm de diamètre et sous une tension comprise entre 15 et 20 kV. L'interaction électrons-matière provoque différentes émissions utilisées pour former différents types d'images. L'épaisseur concernée par l'interaction augmente avec l'énergie d'excitation. Les électrons secondaires, de faible énergie, sont utilisés pour former des images topographiques (SEI). Les électrons rétrodiffusés, d'énergie voisine de l'énergie d'excitation, servent à former des images en composition (BSE). Les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon sont analysés par un spectromètre dispersif en énergie (EDX). Ils sont utilisés soit pour obtenir une cartographie X qui est une image de la répartition chimique des éléments, soit en sonde fixe pour avoir une analyse semi-quantitative ponctuelle.

Une préparation spécifique des échantillons a été nécessaire pour l'observation des coupes transversales. Les échantillons ont été enrobés dans une résine époxy en les plaçant verticalement dans un moule en téflon. Après durcissement de la résine, l'échantillon enrobé a été poli jusqu'au grade 1200, suivi d'une finition à la pâte diamantée de 3  $\mu\text{m}$ . Enfin, avant les analyses au MEB les échantillons ont été métallisés (au carbone) afin de permettre une bonne conduction des électrons et éviter l'accumulation des charges sur la surface sauf pour les échantillons carburés.

# Chapitre III : Étude de l'oxydation des alliages modèles

## Table des matières du chapitre III

Chapitre III.1 : Étude de l'oxydation des alliages ferritiques (FeCr, FeCrSi).....	47
Chapitre III.2 : Étude de l'oxydation des alliages austénitiques (NiCr, NiCrSi).....	73
Chapitre III.3 : Comparaison entre l'oxydation des alliages FeCr-FeCrSi et NiCr-NiCrSi .....	100



# Chapitre III.1 :

## Étude de l'oxydation des alliages ferritiques (FeCr, FeCrSi)

### Table des matières du chapitre III.1

III.1.1. Introduction .....	48
III.1.2. Oxydation des alliages FeCr et FeCrSi.....	48
III.1.2.1. Cinétiques d'oxydation isotherme .....	48
III.1.2.1.1. Oxydation à 900 °C.....	48
III.1.2.1.2. Oxydation à 950 °C.....	51
III.1.2.2. Étude structurale .....	53
III.1.2.2.1. Analyses par DRX .....	53
III.1.2.2.2. Contraintes résiduelles .....	54
III.1.2.3. Morphologies des couches d'oxyde .....	56
III.1.2.3.1. Morphologie des surfaces .....	56
III.1.2.3.2. Morphologie des coupes transversales.....	57
III.1.2.3.3. Résumé de l'étude morphologique .....	63
III.1.3. Discussion sur l'étude de l'oxydation des alliages FeCr et FeCrSi.....	64
III.1.3.1. Oxydation des alliages FeCr sous air.....	64
III.1.3.2. Oxydation des alliages FeCrSi sous air .....	66
III.1.3.3. Oxydation des alliages FeCr sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	69
III.1.3.4. Oxydation des alliages FeCrSi sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	71
III.1.4. Conclusions sur l'étude de l'oxydation des alliages FeCr et FeCrSi.....	72

### III.1.1. Introduction

Les alliages à base de fer contenant du chrome font partie de la famille des aciers inoxydables. Ces aciers résistent à la corrosion haute température sous air, grâce à l'établissement d'une couche de chromine protectrice à des températures de l'ordre de 800 °C [12]–[16], [58], [62], [63]. La question se pose de savoir si cette couche d'oxyde sera de même nature dans un gaz pauvre en oxygène N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub> et/ou à des températures plus élevées (900 °C-950 °C).

Par ailleurs, nous avons fait élaborer des alliages FeCrSi contenant 2% massique de silicium à partir des alliages FeCr, afin de déterminer l'influence de cet élément sur la formation de la couche d'oxyde. Le but sera de déterminer dans quelles conditions une couche de silice amorphe ou cristallisée pourra être établie. Dans un deuxième temps, il sera envisagé d'évaluer le caractère protecteur de la silice face à la carburation.

Ce chapitre se focalise donc sur l'oxydation des alliages FeCr et FeCrSi sous différentes atmosphères et à différentes températures, en vue d'obtenir une couche protectrice susceptible d'améliorer leur résistance à la carburation.

### III.1.2. Oxydation des alliages FeCr et FeCrSi

#### III.1.2.1. Cinétiques d'oxydation isotherme

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les alliages FeCr et FeCrSi à deux températures (900 et 950 °C).

##### III.1.2.1.1. Oxydation à 900 °C

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux vitesses d'oxydation à 900 °C. Les variations de masse par unité de surface ( $\Delta m/S$ ) en fonction du temps sont reportées sur la Figure III.1.1.

##### Cinétique d'oxydation sous air

Sur toutes les courbes cinétiques, la prise de masse montre une allure linéaire au début de l'oxydation jusqu'à l'obtention d'une fine couche d'oxyde. Après cette courte période transitoire, la prise de masse prend une allure parabolique [12], [13], [56], [72], [82], [221], [232]. Ceci indique que la cinétique est maintenant contrôlée par la diffusion des éléments aux travers de la couche d'oxyde d'épaisseur croissante. Une modélisation, faite à partir d'une loi parabolique, permet de calculer les constantes de vitesse parabolique  $k_p$  à plus ou moins  $0.1 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour chaque modélisation, la loi parabolique a été validée par la linéarité des courbes  $\Delta m/S = f(\sqrt{t})$ . Les valeurs calculées sont présentées dans le Tableau III.1.1.

Nous remarquons ainsi que l'ajout de 2% massique de silicium dans notre alliage modèle améliore fortement la résistance à l'oxydation en diminuant la cinétique.

##### Cinétique d'oxydation sous N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>

L'observation des courbes cinétiques montre qu'il y a suffisamment d'oxygène (15 ppmv ou  $p(\text{O}_2) = 15 \times 10^{-6} \text{ atm}$ ) dans cette atmosphère pour enregistrer un gain de masse. Cependant, les allures des courbes transformées  $\Delta m/S = f(\sqrt{t})$  ne sont pas linéaires car les courbes de prise de masse  $\Delta m/S = f(t)$  ne sont pas entièrement paraboliques. Les constantes paraboliques n'ont donc pas pu être déterminées. Cependant, nous pouvons conclure que la prise de masse observée sous N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub> après 70 heures d'oxydation est moins importante que celle observée lors d'une oxydation sous air.

De plus les courbes montrent que l'ajout des 2% massique de silicium dans notre alliage modèle contribue à améliorer fortement la résistance à l'oxydation en diminuant la cinétique. Cette amélioration est même supérieure dans l'atmosphère pauvre en oxygène (N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>).

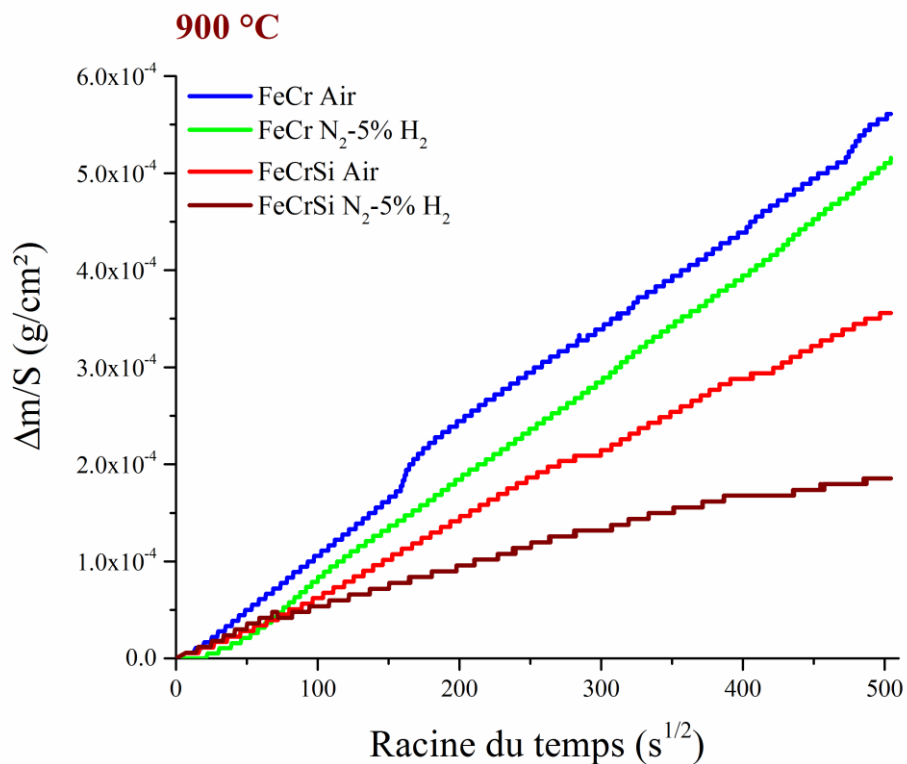
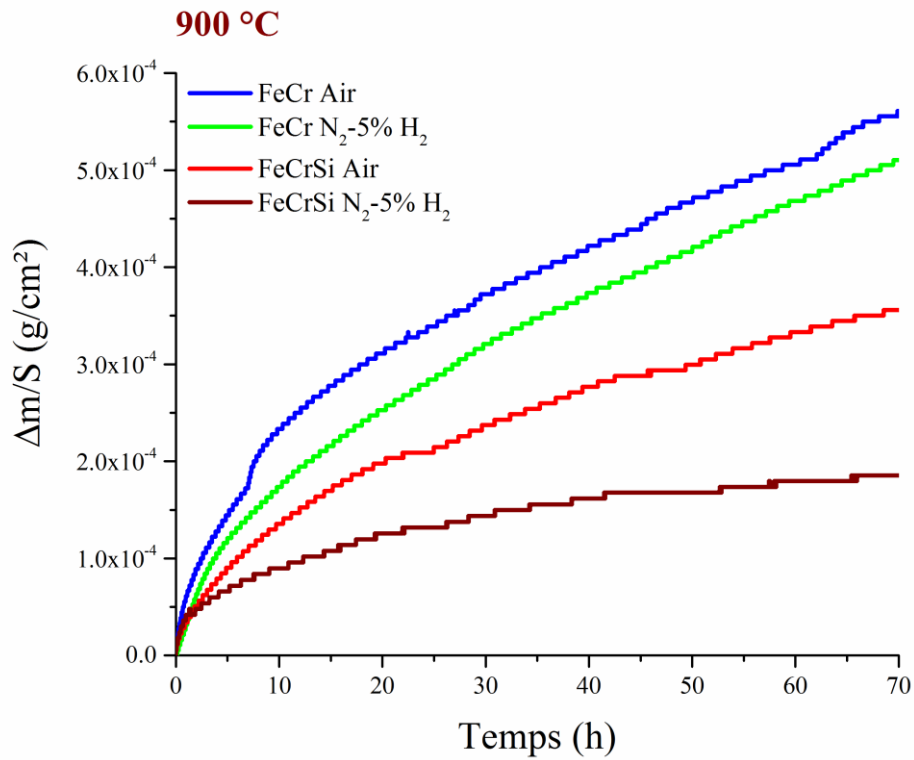


Figure III.1.1 : Courbes de prise de masse en fonction du temps pendant l'oxydation isotherme des alliages modèles FeCr et FeCrSi sous air sec et sous  $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$  à 900 °C et les courbes de transformées linéaires correspondantes.

Tableau III.1.1 : Constantes de vitesse parabolique calculées avec les transformées linéaires pour des alliages FeCr et FeCrSi oxydés à 900 °C sous air. L'incertitude est de  $\pm 0.1 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$

Atmosphère	FeCr $k_p (\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$	FeCrSi $k_p (\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$
Air	$1.23 \pm 0.01 \times 10^{-12}$	$5.12 \pm 0.1 \times 10^{-13}$

Pour compléter cette analyse cinétique, nous avons procédé à la pesée des échantillons récupérés à la suite de l'oxydation en ATG. Si la couche s'est décollée pendant le refroidissement du four, alors la valeur pesée sera plus faible que celle enregistrée pendant l'analyse thermogravimétrique.

Si la valeur de la pesée est supérieure à celle enregistrée, aucune perte de masse n'a eu lieu durant le refroidissement. L'augmentation de la valeur est alors due à la poursuite de l'oxydation au début du refroidissement lorsque le four était encore très chaud. Cette faible variation n'a pas été enregistrée pendant le refroidissement car elle est fortement perturbée par la variation de la poussée d'Archimède.

Les résultats de ces pesées sont présentés Tableau III.1.2. Une différence notable apparaît uniquement dans le cas de l'oxydation sous air de l'alliage FeCrSi. Cette mesure confirme le décollement observé visuellement après récupération de l'échantillon. Ce résultat montre que l'ajout de 2% massique de silicium est défavorable à l'adhérence de la couche d'oxyde obtenue sous air.

En revanche, aucun décollement n'a lieu lorsque l'oxydation est réalisée sous  $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ . Ceci montre qu'une bonne adhérence de la couche de chromine peut être obtenue même pour un substrat à forte teneur en silicium.

Tableau III.1.2 : Calcul de la différence de masse par unité de surface avec une balance de précision après refroidissement et celle enregistrée en ATG pour 70h d'oxydation à 900 °C des alliages FeCr et FeCrSi. Les valeurs sont données à  $\pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$ .

Atmosphère	Air		$\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$	
	FeCr	FeCrSi	FeCr	FeCrSi
$\Delta m/S$ balance analytique ( $\text{mg/cm}^2$ )	0.61	0.16	0.49	0.19
$\Delta m/S$ en ATG ( $\text{mg/cm}^2$ )	0.56	0.35	0.51	0.18

### III.1.2.1.2. Oxydation à 950 °C

Ces résultats sont obtenus dans les mêmes conditions que celles énoncées dans le paragraphe précédent sauf en ce qui concerne la température qui est désormais fixée à 950 °C. Les variations de masse par unité de surface ( $\Delta m/S$ ) en fonction du temps sont représentées sur la Figure III.1.2.

#### Cinétique d'oxydation sous air

Sur toutes les courbes cinétiques obtenues sous air la prise de masse prend d'abord une allure linéaire puis parabolique. La partie initiale de la courbe dure le temps qu'une fine couche continue d'oxyde soit formée. Ensuite, la prise de masse suit une loi parabolique [12], [13], [56], [72], [82], [221], [232]. Cette loi parabolique, caractéristique d'une cinétique d'oxydation contrôlée par la diffusion des éléments aux travers de la couche d'oxyde, peut être modélisée. Toutefois à 950 °C, une modélisation ne prenant en compte qu'une loi parabolique simple n'est pas satisfaisante car elle ne tient pas compte de l'évaporation de la couche de chromine. À 950 °C, cette évaporation est un phénomène connu [12], [13], [23]–[27], [55], [81]–[84], [137]. Dans ce cas, une loi parabolique complète, dans laquelle intervient une constante de volatilisation  $k_v$ , est utilisée (cf. Chapitre I.2.2.1). Les valeurs des constantes  $k_p$  et  $k_v$  obtenues sont répertoriées dans le Tableau III.1.3.

#### Cinétique d'oxydation sous N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>

Dans l'atmosphère gazeuse N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>, l'observation des courbes de prise de masse conduit aux mêmes constats qu'à 900 °C. Les courbes de prise de masse du FeCr et du FeCrSi ne sont pas entièrement paraboliques et les prises de masse sont moins importantes que pour une oxydation sous air.

L'ajout de 2% massique de silicium dans notre alliage modèle améliore très fortement la résistance à l'oxydation à 950 °C en diminuant la prise de masse de façon spectaculaire par rapport à une oxydation sous air.

Les pesées à la balance analytique après refroidissement ont servi à évaluer la présence des décollements lors du refroidissement. Les résultats de ces pesées sont présentés Tableau III.1.3. À 950 °C, les décollements sont détectés dans le cas de l'oxydation sous air de l'alliage FeCrSi. L'ajout de 2% massique de silicium ne favorise pas l'adhérence de la couche d'oxyde obtenue sous air mais n'a pas d'influence sur l'adhérence lorsque l'oxydation a lieu sous N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>.

*Tableau III.1.3 : Constantes de vitesse parabolique et constantes de volatilisation calculées avec les transformées linéaires pour des alliages FeCr et FeCrSi oxydés à 950 °C sous air. L'incertitude est de  $\pm 0.1 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ .*

FeCr		FeCrSi	
$k_p$ ( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$k_v$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$k_p$ ( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$k_v$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$3,8 \times 10^{-12}$	$1,46 \times 10^{-10}$	$1,61 \times 10^{-12}$	$2,34 \times 10^{-10}$

*Tableau III.1.4 : Calcul de la différence de masse par unité de surface avec une balance de précision après refroidissement et celle enregistrée en ATG pour 70h d'oxydation à 950 °C des alliages FeCr et FeCrSi. Les valeurs sont données à  $\pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$ .*

Atmosphère	Air		N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub>	
	FeCr	FeCrSi	FeCr	FeCrSi
$\Delta m/S$ balance analytique ( $\text{mg/cm}^2$ )	0.98	-0.05	0.92	0.23
$\Delta m/S$ en ATG ( $\text{mg/cm}^2$ )	0.94	0.58	0.88	0.19

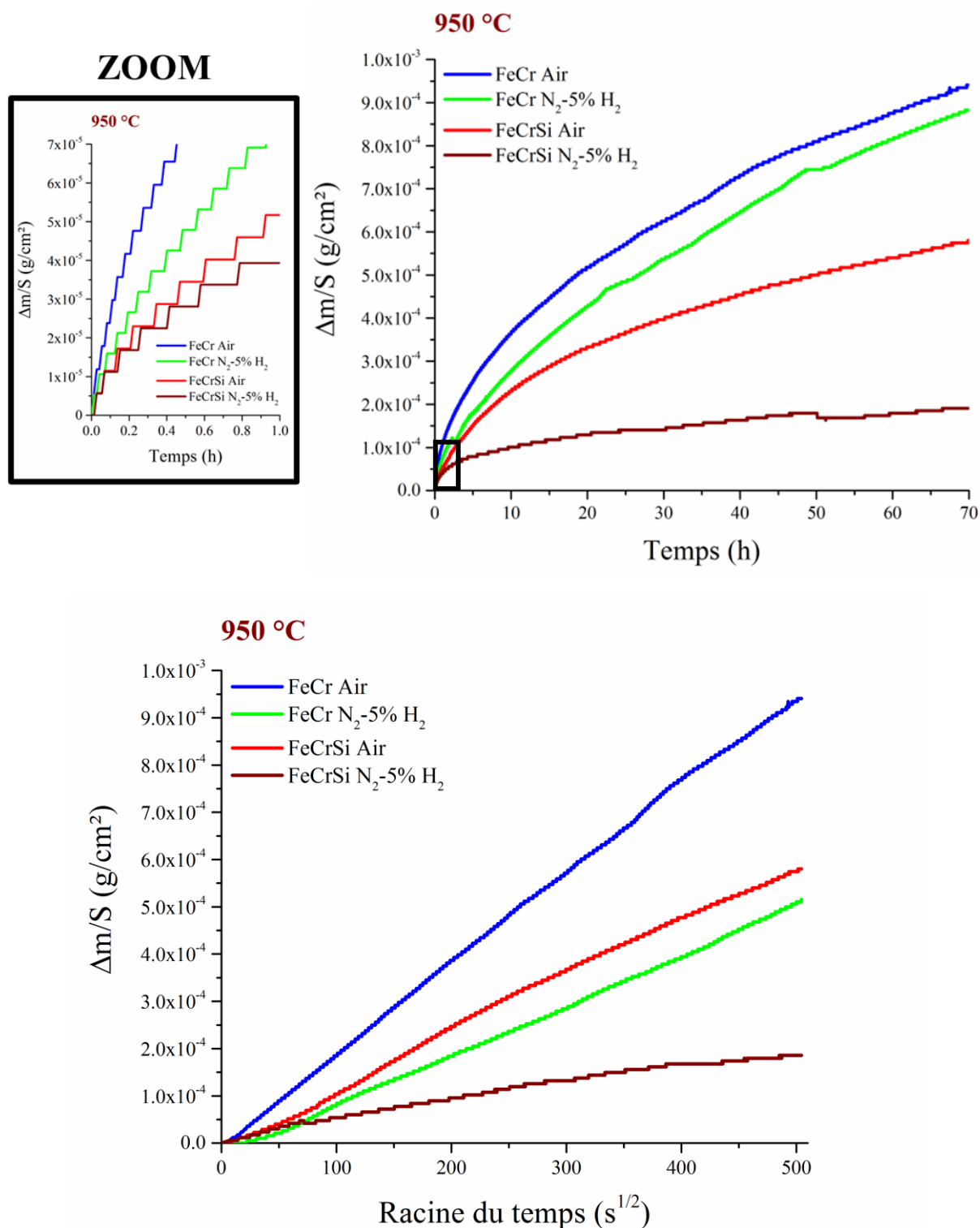


Figure III.1.2 : Courbes de prise de masse en fonction du temps pendant l'oxydation isotherme des alliages modèles FeCr et FeCrSi sous air sec et sous  $N_2-5\%H_2$  à  $950\text{ °C}$  et les courbes de transformées linéaires correspondantes. Le graphique ZOOM correspond à un zoom sur le début des courbes de prise de masse.

### III.1.2.2. Étude structurale

#### III.1.2.2.1. Analyses par DRX

Les analyses par diffraction des rayons X ont pour but d'identifier les phases cristallines présentes après oxydation (cf. Figure III.1.3 et Figure III.1.4).

##### Étude des diffractogrammes sous air

Quelle que soit la température d'oxydation et la composition de l'alliage, les diffractogrammes obtenus (cf. Figure III.1.3) montrent que les couches formées sous air sont composées de chromine. Le rapport d'intensité du pic principal de la couche de chromine par rapport au pic principal de la matrice ferritique est inférieur pour une oxydation à 900 °C ( $R_{Cr_2O_3/Fe900\text{ °C}} = 2.15$ ) en comparaison à l'oxydation à 950 °C ( $R_{Cr_2O_3/Fe950\text{ °C}} = 3.54$ ). Cette observation correspond bien au fait que la couche d'oxyde formée est plus épaisse lors d'une oxydation sous air à 950 °C.

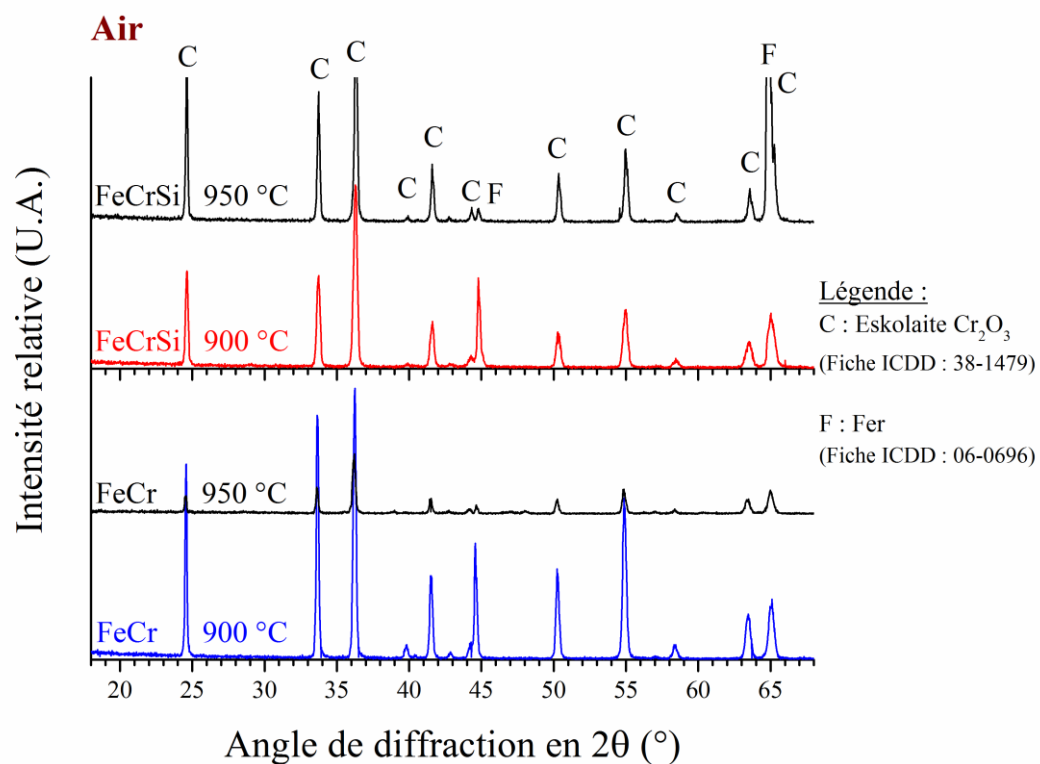


Figure III.1.3 : Diffractogrammes obtenus sur les alliages FeCr et FeCrSi oxydés sous air à 900 et 950 °C.

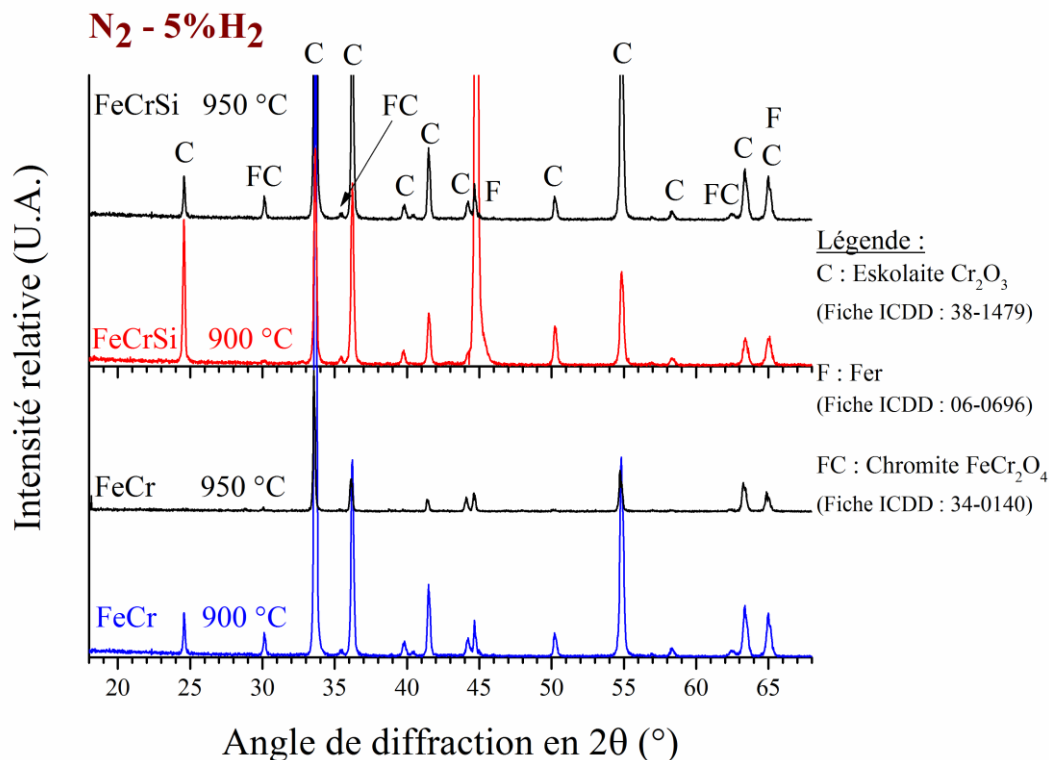


Figure III.1.4 : Diffractogrammes obtenus sur les alliages FeCr et FeCrSi oxydés sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> à 900 et 950 °C.

#### Étude des diffractogrammes sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>

Sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> (cf. Figure III.1.4), tous les diffractogrammes obtenus permettent l'identification d'une couche de chromine. Les rapports d'intensité montrent que l'intensité des pics de la chromine est plus élevée pour une oxydation de FeCr à 950 °C ( $R_{\text{Fe/Cr}_2\text{O}_3} 950\text{ °C} = 7.8 > R_{\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}} 900\text{ °C} = 4.37$ ). Les résultats montrent aussi la présence de la chromite de fer FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICDD : 34-0140) sur les alliages oxydés dans cette atmosphère. Les pics qui lui sont associés sont de faible intensité relative.

#### III.1.2.2.2. Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles déterminées dans les couches et dans l'alliage après refroidissement des échantillons ont été calculées grâce à la mesure des déformations observées par le déplacement d'un pic choisi sur le diffractogramme de rayons X. La méthode est décrite dans la partie « Chapitre II.3.4.2. ». La variation de l'espace inter-réticulaire des plans cristallins dans l'alliage est mesurée à partir du pic situé à l'angle  $2\Theta = 77.23^\circ$  avec un rayonnement incident  $\text{CoK}\alpha = 1.78897\text{Å}$ . Pour la couche de chromine, le déplacement du pic de diffraction en fonction de l'angle d'incidence  $\psi$  est celui qui correspond à l'angle  $2\Theta = 64.72^\circ$ . Les résultats sont présentés Tableau III.1.5. «  $\sigma_{\text{res Fe}}$  » représente les contraintes résiduelles dans la partie superficielle de l'alliage et «  $\sigma_{\text{res Cr}_2\text{O}_3}$  » sont les contraintes résiduelles déterminées dans la couche de chromine.



Tableau III.1.5 : Contraintes résiduelles déterminées sur les alliages modèles FeCr et FeCrSi oxydés sous air et N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> à 900 et à 950 °C.

		<b>FeCr</b>	
Atmosphère	Température	$\sigma_{\text{res Fe}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{res Cr}_2\text{O}_3}$ (MPa)
Air	900 °C	-600 +/- 80	-1100 +/- 50
Air	950 °C	-500 +/- 40	-1080 +/- 60
N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub>	900 °C	-1400 +/- 120	-1680 +/- 60
N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub>	950 °C	-1260 +/- 60	-1600 +/- 300

		<b>FeCrSi</b>	
Atmosphère	Température	$\sigma_{\text{res Fe}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{res Cr}_2\text{O}_3}$ (MPa)
Air	900 °C	-200 +/- 130	-640 +/- 50
Air	950 °C	-200 +/- 130	-370 +/- 50
N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub>	900 °C	-330 +/- 80	-850 +/- 60
N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub>	950 °C	-900 +/- 100	-1310 +/- 60

Toutes les déformations mesurées entraînent des valeurs négatives correspondant à des contraintes de compression. Dans tous les cas, les contraintes de compression calculées sont plus fortes dans les couches de chromine que dans les alliages car le métal a probablement flué à haute température. Ces contraintes sont aussi plus importantes après les oxydations réalisées sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> suite à un possible changement de mode de diffusion et à la très bonne adhérence de la couche (voir discussion). Les contraintes sont cependant moins fortes dans l'oxyde formé sur l'alliage FeCrSi car la couche est plus fine.

Pour l'alliage FeCr, l'augmentation de la température d'oxydation ne semble pas modifier les contraintes résiduelles dans les couches d'oxyde et dans l'alliage.

En présence de silicium dans l'alliage, l'environnement gazeux joue un rôle déterminant. Pour une oxydation sous air, la contrainte déterminée dans l'alliage ne varie pas avec l'augmentation de la température. À la suite d'une oxydation sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> les contraintes résiduelles dans l'alliage FeCrSi augmentent avec la température. Dans ce même gaz, les contraintes résiduelles augmentent également avec la température dans la chromine. Ceci est en accord avec le maintien de la bonne adhérence de l'oxyde sur l'alliage FeCrSi sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> comme le montre la Figure III.1.6.

### III.1.2.3. Morphologies des couches d'oxyde

#### III.1.2.3.1. Morphologie des surfaces

Les observations au MEB permettent de visualiser la topographie de surface des couches d'oxyde formées (cf. Figure III.1.5 et Figure III.1.6).

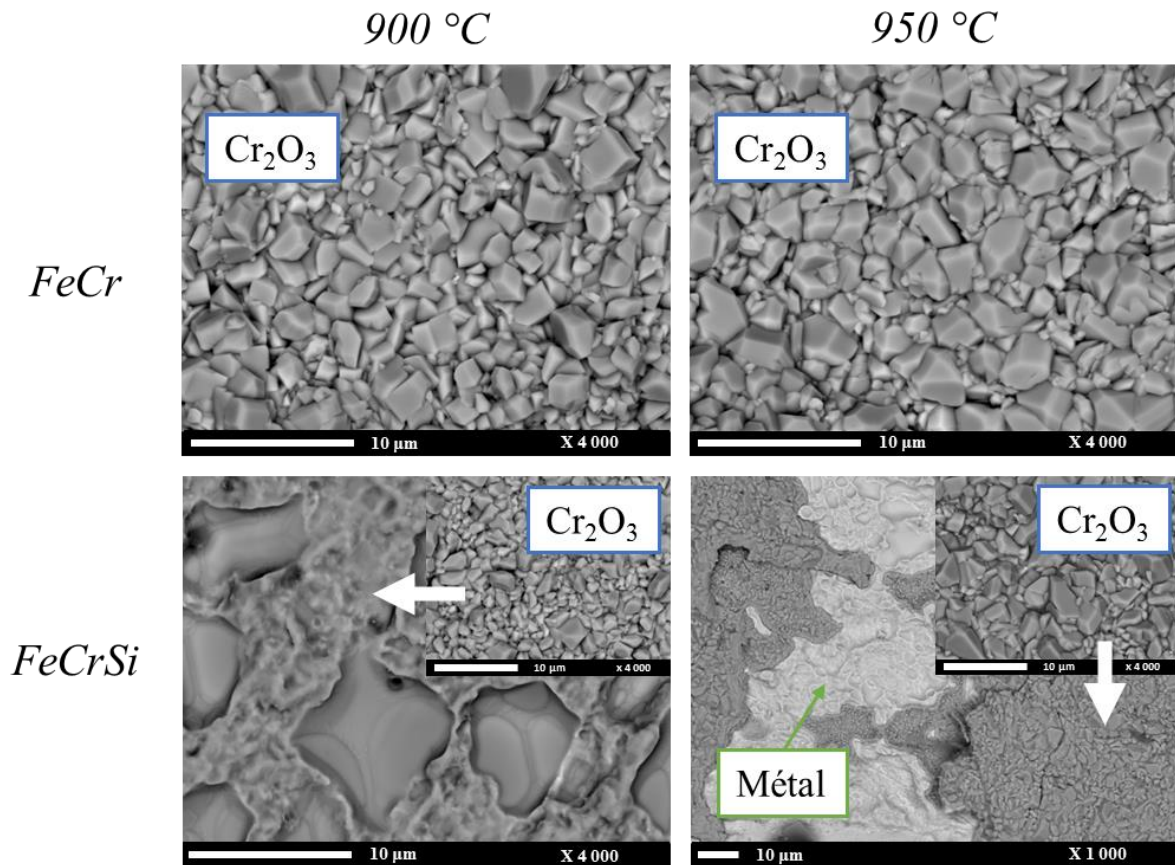


Figure III.1.5 : Images en composition (BSE) de la surface des alliages FeCr et FeCrSi oxydés sous air à 900 et à 950 °C pendant 70 heures.

Les micrographies réalisées sur l'alliage FeCr (cf. Figure III.1.5) montrent une couche adhérente et compacte qui se présente sous forme de gros cristaux. Les cristaux formés à 950 °C sont légèrement plus gros que ceux formés à 900 °C. Les vues obtenues sur l'alliage FeCrSi oxydé sous air montrent que des portions de couche se sont décollées. Les clichés zoomés ont été pris dans une zone où la couche est adhérente. La couche d'oxyde observée sur l'alliage FeCrSi a une morphologie identique à celle formée sur l'alliage FeCr. Comme pour l'alliage FeCr, les cristaux d'oxyde formés sur l'alliage FeCrSi sont un peu plus grands après une oxydation à 950 °C. L'analyse élémentaire semi-quantitative de cette couche révèle la présence de chrome et d'oxygène dans des proportions proches de celle de la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Les morphologies des surfaces observées après une oxydation sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$  sont présentées en Figure III.1.6. Aucun décollement de la couche d'oxyde n'a été observé sur les alliages FeCr et FeCrSi. Les clichés obtenus sur l'alliage FeCr montrent une surface poreuse mais homogène. L'analyse élémentaire de cette couche confirme la composition chimique de la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . À la surface de cette couche, des zones plus claires sont observées. À 950 °C, cette surface poreuse est plus grossière et les sphères claires sont de plus grande taille ( $d \approx 0.47 \mu\text{m}$ ). Ces images en composition sont obtenues à partir des électrons rétrodiffusés. La couleur claire révèle une composition chimique plus riche en élément métallique et contenant moins d'oxygène.

La taille de ces particules ne facilite pas leur identification. Toutefois, l'analyse élémentaire englobant ces particules, révèle la présence du fer. Ces particules correspondent à l'oxyde  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  qui a d'ailleurs été détecté par DRX (cf. Figure III.1.4).

Sur l'alliage FeCrSi oxydé sous  $\text{N}_2-5\%\text{H}_2$ , cette structure particulière de la chromine se retrouve sur les vues obtenues. À 900 °C, la porosité est un peu moins présente et la surface est boursouflée. À 950 °C, les porosités sont beaucoup plus rares et la structure est plus homogène.

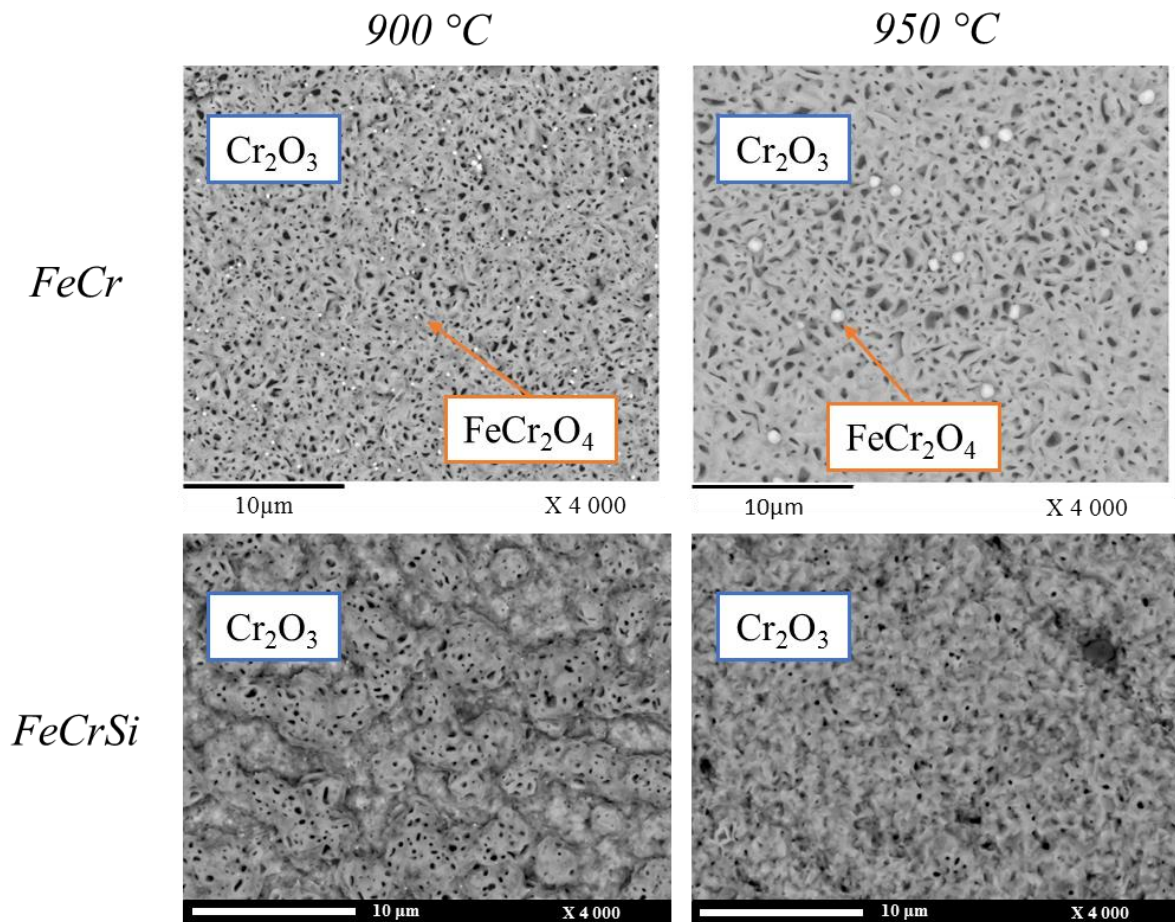


Figure III.1.6 : Images en composition (BSE) de la surface des alliages FeCr et FeCrSi oxydés sous  $\text{N}_2-5\%\text{H}_2$  à 900 et à 950 °C pendant 70 heures.

### III.1.2.3.2. Morphologie des coupes transversales

L'observation au MEB ainsi que les cartographies X effectuées permettent de révéler la nature des couches visibles sur les coupes transversales des échantillons oxydés (cf. Figure III.1.7 à Figure III.1.14). Il existe une interférence entre la raie  $\text{La}$  du chrome et  $\text{K}\alpha$  de l'oxygène.

#### Oxydation sous air

La coupe transversale de l'alliage FeCr oxydé sous air est présentée sur la Figure III.1.7 et la Figure III.1.8. On observe la présence d'une couche de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cette couche montre un aspect ondulé à 900 °C, encore plus marqué à 950 °C. Ces ondulations trahissent la présence des zones non adhérentes de la couche. L'épaisseur de la couche est estimée à 6-7  $\mu\text{m}$  à 900 °C et à environ 12  $\mu\text{m}$  (le double) à 950 °C. Il est d'ores et déjà intéressant de noter que la prise de masse des substrats à 900 °C et 950 °C était elle-aussi multipliée par deux. L'analyse montre un léger appauvrissement en chrome dans l'alliage sous la couche de chromine (on passe de 26 % à 24% massique en chrome).

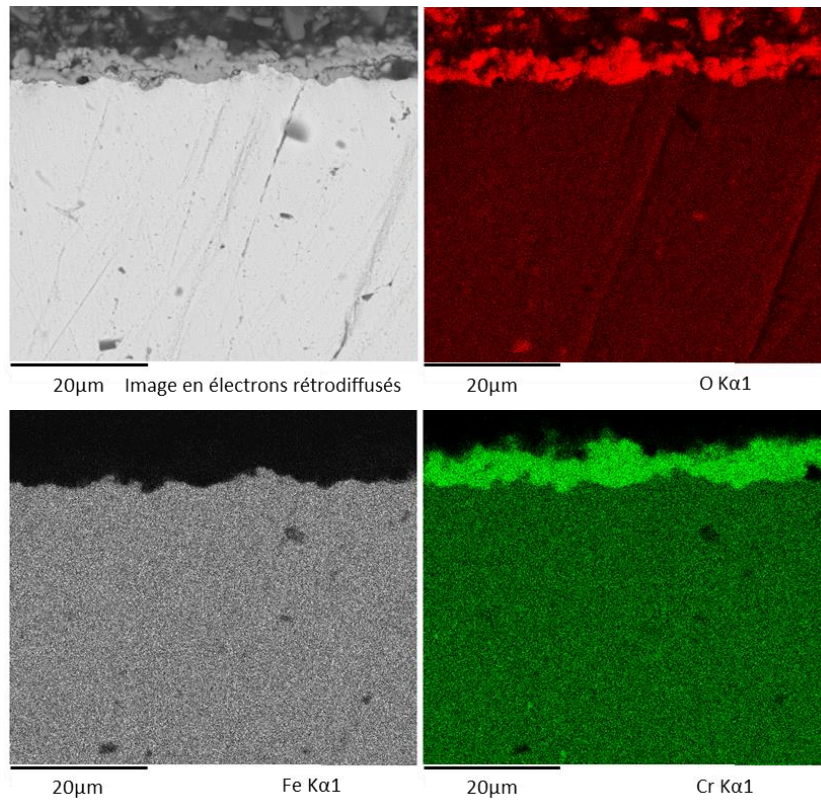


Figure III.1.7 : Cartographie X élémentaire de la coupe transversale de l'alliage FeCr oxydé sous air sec à 900 °C pendant 70 heures, au grandissement x1000.

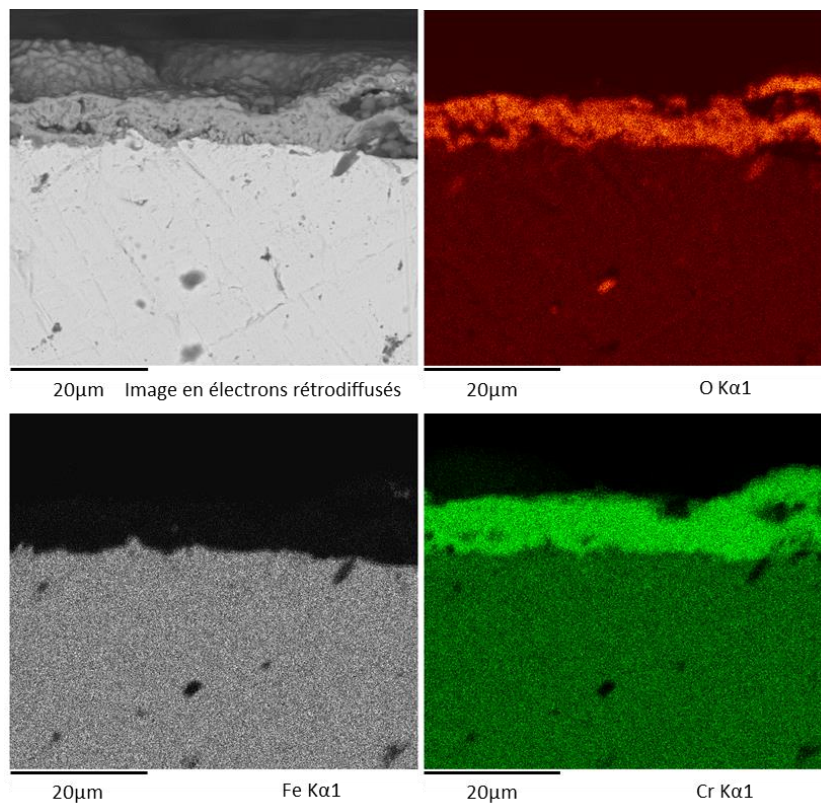


Figure III.1.8 : Cartographie X de la coupe transversale de l'alliage FeCr oxydé sous air sec à 950 °C pendant 70 heures, au grandissement x1000.

La micrographie et les cartographies X élémentaires obtenues après une oxydation sous air de l'alliage FeCrSi sont répertoriées sur la Figure III.1.9 et la Figure III.1.10. La couche d'oxyde obtenue à 900 °C est constituée de deux parties : une partie décollée du substrat qui est une couche de chromine et une autre partie adhérente au substrat présente sous l'aspect d'un fin liseré noir de silice (cf. Figure III.1.9). Le décollement de cette couche est dû à la préparation de l'échantillon en vue de son observation au MEB. La couche de chromine mesure environ 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La silice ne montre pas un caractère continu à l'interface interne.

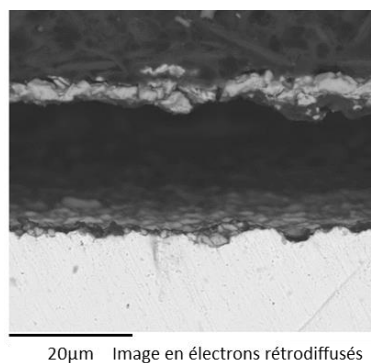


Figure III.1.9 : Micrographie BSE de la coupe transversale de l'alliage FeCrSi oxydé sous air sec à 900 °C, pendant 70 heures, au grandissement  $\times 1000$ .

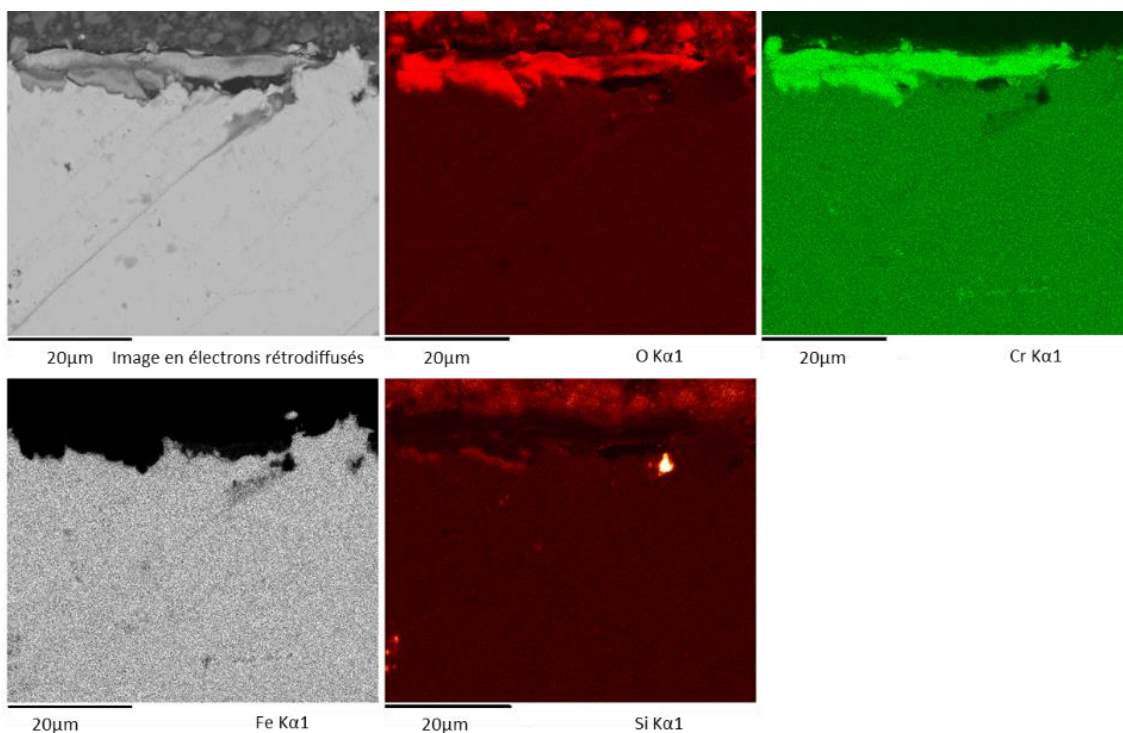


Figure III.1.10 : Cartographie X de la coupe transversale de l'alliage FeCrSi oxydé sous air sec à 950 °C pendant 70 heures, au grandissement  $\times 1000$ .

A 950 °C, nous observons une structuration de la couche comparable à celle obtenue à 900 °C (cf. Figure III.1.10). Un peu de silice se trouve localisée entre le substrat et la couche de chromine. Cette silice ne semble pas constituer une couche continue. La couche de chromine mesure environ 7-8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Certaines parties de la couche de chromine se sont décollées. Dans le cas de l'oxydation de l'alliage FeCrSi à 950 °C sous air, aucun appauvrissement en chrome n'est observé dans le métal sous-jacent.

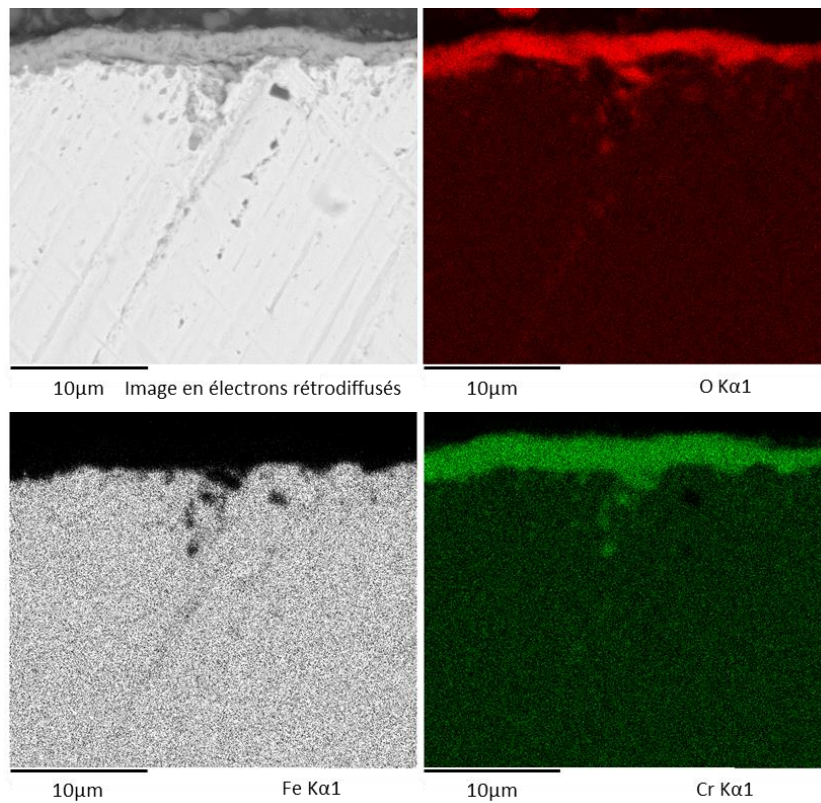


Figure III.1.11 : Cartographie X de la coupe transversale de l'alliage FeCr oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  à  $900\text{ °C}$  pendant 70 heures, au grandissement  $\times 2000$ .

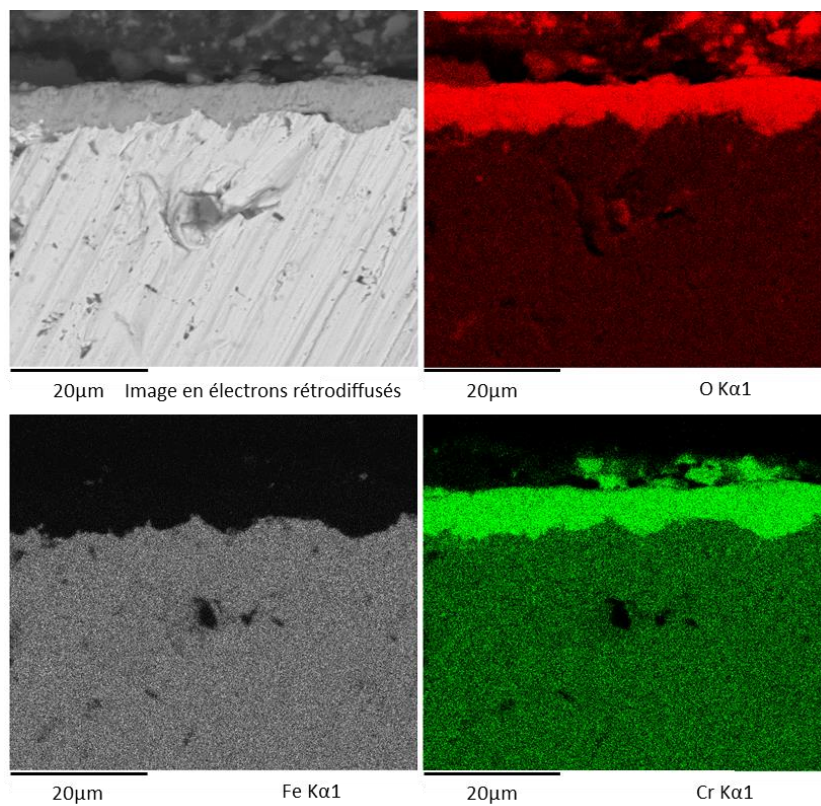


Figure III.1.12 : Cartographie X de la coupe transversale de l'alliage FeCr oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  à  $950\text{ °C}$  pendant 70 heures, au grandissement  $\times 1000$ .

### Oxydation sous $N_2-5\%H_2$

L'observation de la morphologie ainsi que les cartographies X élémentaires obtenues sur les échantillons oxydés sous  $N_2-5\%H_2$  sont présentées Figure III.1.11 à Figure III.1.14. Dans cette étude, aucun nitrure n'a été identifié après les oxydations réalisées sous  $N_2-5\%H_2$ .

La couche d'oxyde, observée sur les coupes transversales de l'alliage FeCr, est une couche de chromine  $Cr_2O_3$  (cf. Figure III.1.11 et Figure III.1.12). Cette couche est continue et très adhérente au métal. L'épaisseur de la couche est estimée à 4-5  $\mu m$  à 900 °C et à environ 8  $\mu m$  à 950 °C. Ceci correspond bien à l'augmentation de la prise de masse observée avec l'augmentation de la température. Aucune zone d'appauvrissement en chrome dans l'alliage n'est détectée lors de l'analyse élémentaire.

Les micrographies et cartographies X obtenues après oxydation sous  $N_2-5\%H_2$  de l'alliage FeCrSi sont répertoriées sur la Figure III.1.13 et la Figure III.1.14. La couche d'oxyde obtenue à 900 °C présente deux parties : une partie externe qui est une couche de chromine et une autre partie à l'interface chromine/alliage qui est constituée d'une épaisse couche de silice (cf. Figure III.1.13). La couche de chromine mesure environ 3-4  $\mu m$  d'épaisseur. La couche de silice mesure entre 200 et 500 nm d'épaisseur. Cette couche est fine par rapport à la couche de chromine. Mais, elle est suffisamment épaisse pour considérer qu'elle est continue et adhérente. Après une oxydation à 950 °C (cf. Figure III.1.14), les couches ont des épaisseurs identiques à celles mesurées à 900 °C.

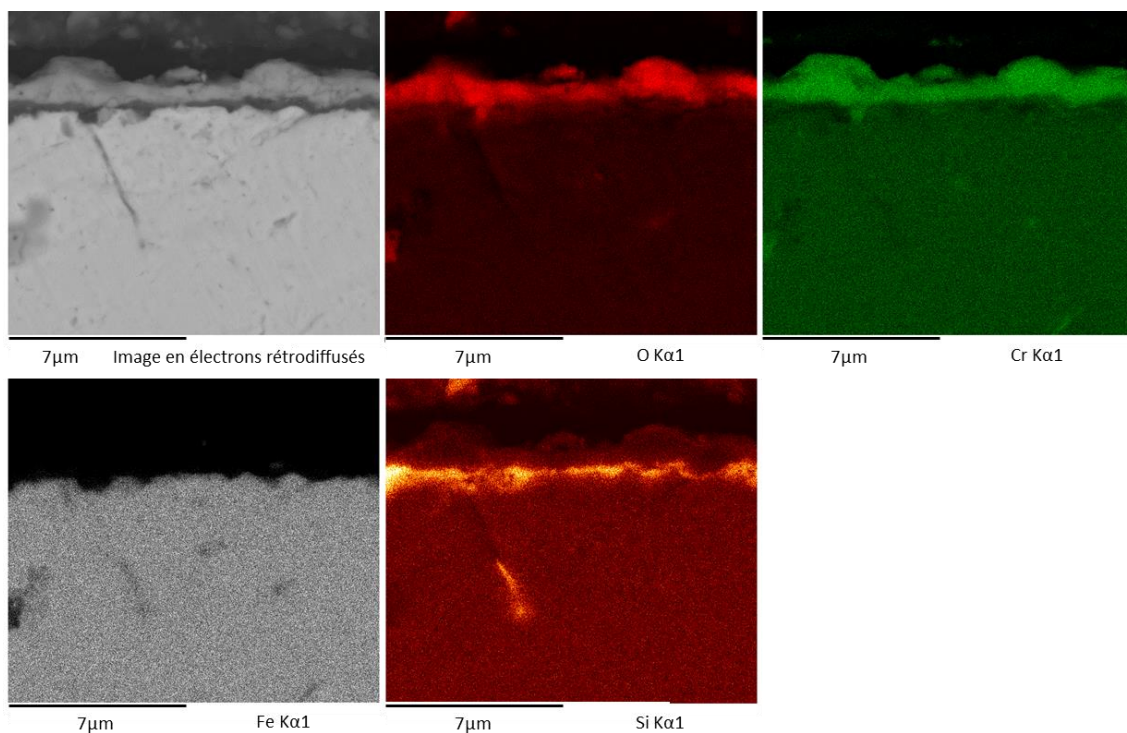


Figure III.1.13 : Cartographie X de la coupe transversale de l'alliage FeCrSi oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  à 900 °C, pendant 70 heures, au grandissement  $x4000$ .

Enfin, l'oxydation sous  $N_2-5\%H_2$  d'un alliage FeCrSi n'a pas montré de décollement de la silice, ni de la chromine. Ces deux couches sont parfaitement adhérentes entre elles et sur le substrat métallique.

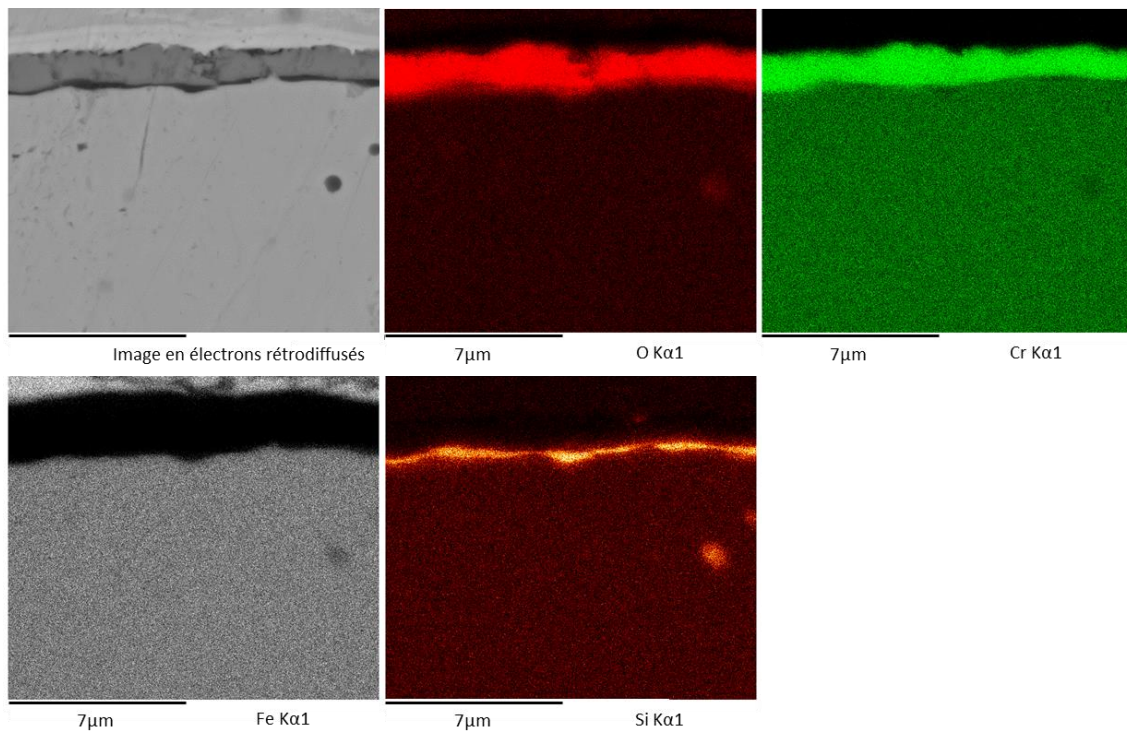


Figure III.1.14 : Cartographie X de la coupe transversale de l'alliage FeCrSi oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  à  $950\text{ °C}$  pendant 70 heures, au grandissement  $\times 4000$ .

Les différentes épaisseurs répertoriées ( $e_{MEB}$ ) sont rappelées dans le Tableau III.1.6. Elles sont comparées à l'estimation des épaisseurs attendues après l'analyse thermogravimétrique ( $e_{ATG}$ ).

Tableau III.1.6 : Épaisseur moyenne des couches d'oxyde observées au MEB sur les alliages modèles FeCr et FeCrSi oxydés sous air sec et  $N_2-5\%H_2$  à  $900\text{ °C}$  et  $950\text{ °C}$ .

Atmosphère	Température	FeCr		FeCrSi		
		$e_{ATG}$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_{MEBCr_2O_3}$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_{ATG}$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_{MEBCr_2O_3}$ ( $\mu\text{m}$ )	$e_{MEBSiO_2}$ ( $\mu\text{m}$ )
Air	$900\text{ °C}$	3	6-7	2	5	-
Air	$950\text{ °C}$	6	12	3	7-8	-
$N_2-5\%H_2$	$900\text{ °C}$	3	4-5	-	3-4	0.2-0.5
$N_2-5\%H_2$	$950\text{ °C}$	5	8	-	3-4	0.2-0.5

L'épaisseur calculée avec la prise de masse en ATG ( $e_{ATG}$ ) suppose que la couche formée est uniquement constituée de chromine sans défauts (porosité, décollements). L'épaisseur  $e_{ATG}$  est donc calculée pour une épaisseur de la couche de silice négligeable. C'est-à-dire uniquement pour l'alliage FeCr et pour l'alliage FeCrSi qui ont été oxydés sous air. Les valeurs théoriques ne tiennent pas compte de la porosité de la couche mais il est intéressant de constater que ces écarts entre  $e_{ATG}$  et  $e_{MEB}$  sont plus grands lors des oxydations sous air. Les couches obtenues sous cette atmosphère sont plus ondulées et la moyenne mesurée est donc surestimée.



### III.1.2.3.3. Résumé de l'étude morphologique

Les observations micrographiques des différents échantillons oxydés étant très riches, un résumé est proposé ci-dessous.

- Sous air, l'augmentation de la température d'oxydation conduit à une augmentation de l'épaisseur des couches de chromine. La silice ne forme pas une couche continue sur l'alliage FeCrSi.
- La silice formée sous air ne conduit pas une bonne adhérence de la couche de chromine.
- Seul l'alliage FeCrSi oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  présente des couches très similaires à 900 et 950 °C.
- Pour une même température, les couches de chromine obtenues sous  $N_2-5\%H_2$  sont plus fines mais aussi plus poreuses en surface que celle obtenues sous air.
- Lorsque le silicium est présent dans l'alliage, une couche continue et relativement épaisse de silice se forme sous  $N_2-5\%H_2$ . Cette couche ne nuit pas à l'adhérence de la couche de chromine.

### III.1.3. Discussion sur l'étude de l'oxydation des alliages FeCr et FeCrSi

Sur l'alliage modèle Fe26Cr, la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est le seul oxyde attendu quelle que soit la température imposée [14], [78], [91], [92], [94]. La présence de cet oxyde est confirmée par les analyses DRX (cf. Figure III.1.3 et Figure III.1.4). Les cinétiques d'oxydation et la taille des cristaux sont un peu plus faibles à 900 °C qu'à 950 °C (cf. Figure III.1.1, Figure III.1.2, Figure III.1.5 et Figure III.1.6). Avec l'ajout de 2% massique de silicium dans l'alliage, une couche de silice est susceptible de se former [30]–[32], [35]–[39], [42]–[44], [182], [213]. Malgré la simplicité du système étudié, nos résultats montrent des comportements totalement différents en fonction de l'atmosphère oxydante. Il convient donc de discuter les résultats obtenus lors d'une oxydation sous air puis de les comparer à ceux obtenus lors d'une oxydation sous  $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$ .

#### III.1.3.1. Oxydation des alliages FeCr sous air

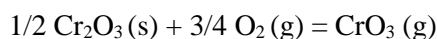
Les résultats cinétiques montrent que les courbes de prise de masse suivent une loi parabolique à 900 °C (cf. Figure III.1.1). Le calcul de la constante parabolique donne  $k_p = 1,23 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'alliage FeCr (cf. Tableau III.1.3). Ces résultats sont en accord avec ceux indiqués dans la littérature. Par exemple, les travaux de Felten [233] ont abouti à des valeurs de  $k_p$  de  $7,2 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  à 900 °C pour un alliage Fe-25Cr oxydé sous 0,13 atm d' $\text{O}_2$ . Le caractère parabolique des courbes de prise de masse est révélateur de la formation d'une couche d'oxyde protectrice dont le processus de croissance est limité par la diffusion [12], [13], [56], [72], [82]. Néanmoins, les analyses cinétiques ne renseignent pas sur la nature des défauts majoritaires dans la couche d'oxyde [62]. Soit on se trouve en présence d'un processus de diffusion du chrome vers l'extérieur via les lacunes cationiques, soit une diffusion de l'oxygène vers l'intérieur, voire des deux simultanément [57], [62], [72].

La littérature donne des indications sur le mode de croissance de la chromine lors de l'oxydation de l'alliage FeCr sous air. Hussey et al. [234] ont montré que la croissance de la couche de chromine s'effectue par la diffusion externe des cations  $\text{Cr}^{3+}$  via les lacunes cationiques et les interstitiels. Ceci est confirmé par le léger appauvrissement en chrome situé sous la couche d'oxyde (cf. Figure III.1.7) [12], [14], [56], [64], [81], [91], [95]. Ce mode de croissance est supposé entraîner la diffusion des lacunes cationiques vers l'interface interne, et conduire à leur coalescence si l'apport depuis l'alliage n'est pas suffisant. La coalescence de ces lacunes conduit à la formation de cavités fragilisant l'adhérence de l'interface couche/métal. Ces cavités et une structure ondulée sont effectivement observables sur la Figure III.1.7. Malgré tout, les ondulations et les zones de décollement sont peu importantes à 900 °C et aucune perte de couche d'oxyde n'a eu lieu au cours du refroidissement (cf. Tableau III.1.2).

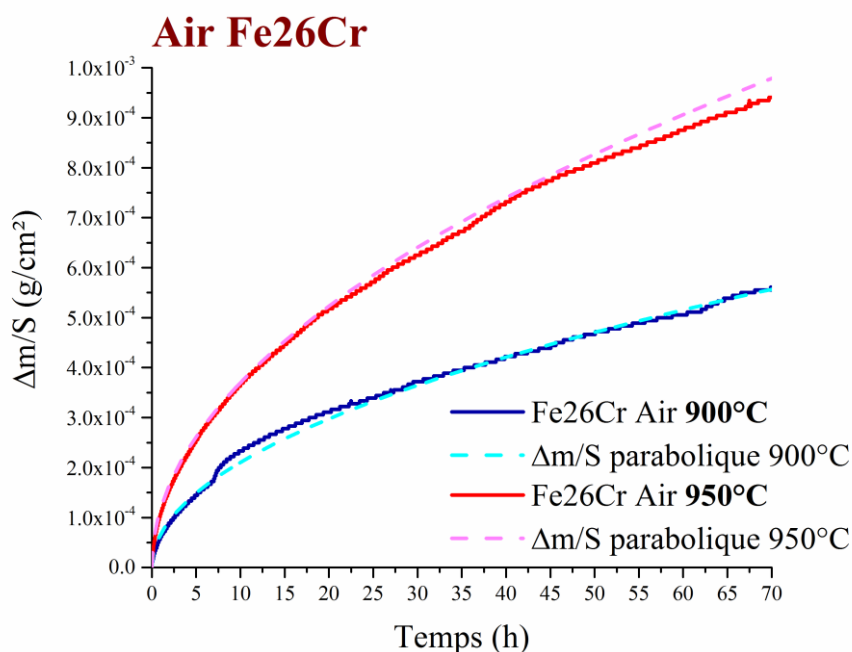
Les grains pyramidaux visibles sur la surface (cf. Figure III.1.5) témoignent de la structure cristalline rhomboédrique de la chromine (cf. Figure III.1.3) [13]. Les valeurs des contraintes résiduelles après oxydation sous air (cf. Tableau III.1.5) sont de  $-600 \pm 80$  MPa pour le métal et  $-1100 \pm 50$  MPa pour la chromine. Les contraintes thermiques de compression sont générées au refroidissement par les différences de coefficient de dilatation entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et le métal sous-jacent [59], [123], [125], [235], [236]. Elles sont telles que leur relaxation se manifeste souvent par le décollement partiel ou total de la couche. En cours d'oxydation, lorsque que les contraintes de croissance dépassent la force d'adhésion à l'interface couche/métal, un écoulement plastique peut se produire et provoquer un plissement de la couche. Ces processus de relaxation entraînent une perte locale de l'adhérence initiale entre l'oxyde et le métal [13], [17], [56], [64], [77], [84], [91], [95], [97]–[100], [103], [104], [120], [126], [127], [237]. Dans le cas de notre alliage FeCr oxydé sous air, ces contraintes se sont effectivement relaxées localement par l'ondulation de la couche de chromine (cf. Figure III.1.7). Le plissement a dû commencer sur les zones très contraintes où l'oxyde s'est formé dans un zone de diffusion rapide du chrome le long des joints de grain [13], [17], [55], [120], [127].

L'absence de perte de couche d'oxyde au refroidissement montre que l'état de contrainte résiduelle dans l'oxyde est tout de même resté suffisamment faible [238].

Lors de l'oxydation de l'alliage FeCr sous air à 950 °C, la courbe cinétique ne suit plus parfaitement une loi parabolique. La déviation de la courbe par rapport à cette loi est attribuée à la volatilisation de la chromine (cf. Figure III.1.15). La volatilisation de la chromine est un phénomène connu dans ces conditions [12], [13], [23]–[27], [55], [81]–[88], [137].



*Équation III.1.1 : Équation chimique de la volatilisation de la chromine en atmosphère oxydante.*



*Figure III.1.15 : Courbes de prise de masse en fonction du temps pendant l'oxydation isotherme de l'alliage modèles FeCr sous air à 900 et 950 °C. Les courbes en pointillés sont des modélisations paraboliques théoriques ne prenant pas en compte la volatilisation.*

A 950 °C, l'application d'une loi complète sur la courbe conduit à une constante parabolique  $k_p = 3,8 \times 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  et une constante de volatilisation  $k_v = 1,46 \times 10^{-10} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le mode de formation de la couche de chromine est identique à celui rencontré lors d'une oxydation à 900 °C. Toutefois, la vitesse d'oxydation est plus élevée à plus haute température. L'augmentation de la température accroît aussi la taille des grains observés à la surface de la couche (cf. Figure III.1.5) et son épaisseur (cf. Tableau III.1.6). Lillerud et al. [82] pensent qu'une partie de l'oxyde de chrome vaporisé peut se condenser à nouveau à la surface de la couche de chromine modifiant la morphologie de surface. Dans notre cas, nous n'avons pas observé de changement de la morphologie de la surface avec l'augmentation de la température qui permette de confirmer cette hypothèse (cf. Figure III.1.5).

La Figure III.1.8 montre des décollements de couche et des ondulations. Ces ondulations sont probablement à l'origine des faibles valeurs des contraintes résiduelles. Ces contraintes résiduelles ( $-500 \pm 40$  MPa pour le métal et  $-1080 \pm 60$  MPa pour la chromine) sont presque identiques à celles déterminées après une oxydation à 900 °C.

En résumé, les résultats cinétiques obtenus avec nos alliages modèles (Fe26Cr et Fe26Cr2Si) oxydés sous air à 900 et 950 °C sont tout à fait comparables à ceux de la littérature. Nos résultats et ceux de la littérature sont répertoriés sur la Figure III.1.16.

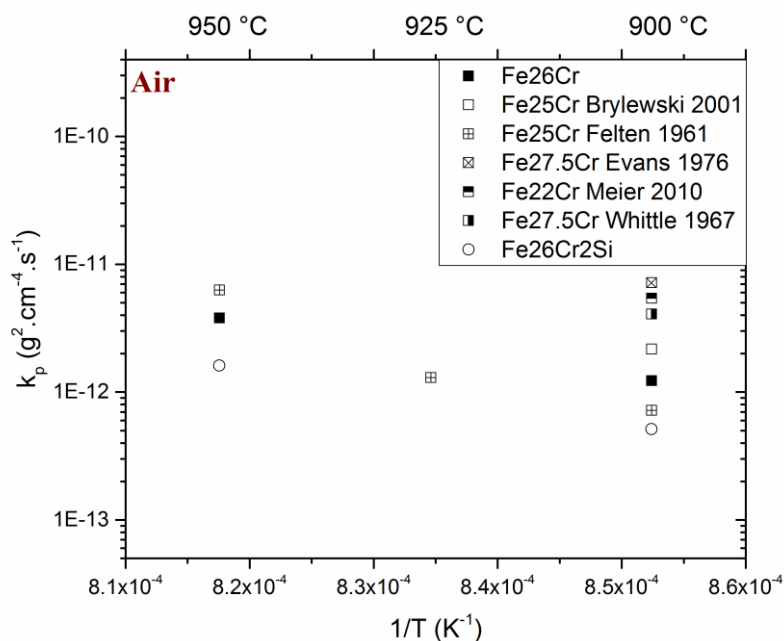


Figure III.1.16 : Comparaison des constantes de vitesse parabolique pour les alliages FeCr et FeCrSi oxydés sous air [30], [57], [98], [233], [239].

### III.1.3.2. Oxydation des alliages FeCrSi sous air

En présence de silicium, de nombreux auteurs ont montré que les alliages ferritiques oxydés à haute température conduisent à la présence de silice [35], [53], [122]. La très grande affinité du silicium pour l'oxygène est à l'origine d'une possible oxydation interne et du développement de nodules de silice sous la couche de chromine [45], [240]. La silice peut agir comme points d'ancrage de la couche dans le substrat métallique [15], [16].

La littérature propose que la cinétique d'oxydation pourrait suivre une loi parabolique correspondant à la croissance de la couche de chromine, contrôlée par la diffusion des ions  $\text{Cr}^{3+}$  diffusant à travers une couche intermédiaire de silice s'épaississant lentement vers l'extérieur à partir de l'interface alliage/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [16], [30], [51], [53], [54], [63], [64], [66], [68], [71], [89], [133], [183], [184], [200], [241]–[243]. Souvent amorphe, la silice serait aussi à l'origine d'une diminution de la cinétique d'oxydation [52]–[54], [192], [193], [244] en limitant l'apport d'oxygène par diffusion interne [32], [33], [37], [39], [200] (cf. Figure III.1.1). La silice réduit également la porosité à l'interface interne due à l'annihilation de lacunes (cf. Figure III.1.9 et Figure III.1.10) [115]. De plus, elle permet la formation d'une couche de chromine plus fine (cf. Tableau III.1.6) avec des contraintes résiduelles réduites (cf. Tableau III.1.5) [68], [89].

Nos résultats montrent que lors des tests d'oxydation **sous air**, et malgré la quantité plutôt importante de silicium (2%) dans l'alliage, **aucune couche de silice continue n'a été observée** sur la micrographie des coupes transversales des échantillons (cf. Figure III.1.9 et Figure III.1.10). Seulement quelques nodules de silice sont présents à l'interface couche/alliage. De plus, la diffraction des rayons X n'a pas révélé la présence de phases contenant du silicium (cf. Figure III.1.3). Le peu de silice observée sur les coupes transversales au MEB est certainement amorphe.

Dans notre étude, la présence de la silice dispersée semble tout de même limiter l'oxydation du chrome. La croissance des zones couvertes par  $\text{SiO}_2$  sous la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  peut aussi être envisagée [32], [33], [64], [102], [200]. La présence de la silice pourrait alors être à l'origine de la diminution des valeurs de  $k_p$  obtenus sur ces alliages. À titre d'exemple, le  $k_{p\text{FeCrSi}}$  est égal à  $5,12 \times 10^{-13} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  lors de l'oxydation sous air à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  sur l'alliage FeCrSi. Il est inférieur au  $k_p$  de l'alliage FeCr oxydé sous les mêmes conditions  $k_{p\text{FeCr}} = 1,23 \times 10^{-12} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  (cf. Tableau III.1.3). Nous faisons le même constat à  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un  $k_{p\text{FeCrSi}} = 1,61 \times 10^{-12} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  au lieu de  $k_{p\text{FeCr}} = 3,8 \times 10^{-12} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  (cf. Tableau III.1.3).

A  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , la modélisation des courbes cinétiques montre que la chromine située à l'interface externe peut se volatiliser. La Figure III.1.16 regroupe les valeurs de  $k_p$  obtenues au cours de cette étude et celles proposées dans la littérature. Cette figure permet de visualiser l'impact positif de la présence de silicium sur la cinétique d'oxydation. Cependant, d'après les mesures des épaisseurs moyennes des couches d'oxyde (Tableau III.1.6) et les observations au MEB du décollement après le refroidissement des échantillons (cf. Figure III.1.5, Figure III.1.9, Figure III.1.10), le silicium semble jouer un rôle néfaste sur l'adhérence des couches d'oxyde sur nos alliages modèles FeCrSi oxydés sous air.

La littérature indique qu'un taux supérieur à 1% massique de silicium dans l'alliage entraîne plus de décollements entre l'alliage et la couche de silice ou à l'interface silice/chromine [35], [52]–[55], [173], [200]. Dans notre cas, les alliages contiennent 2% massique de silicium et dépassent donc cette teneur. Les observations faites sur nos alliages modèles oxydés sous air à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  sont donc en accord avec les données de la littérature. De plus les contraintes résiduelles déterminées après oxydation sont relativement faibles. Ceci s'explique par le décollement partiel des couches de chromine qui entraîne la relaxation des contraintes au cours du refroidissement (Tableau III.1.5).

Le décollement de la couche de chromine de l'alliage serait initié à proximité des zones où la couche de chromine est initialement plus épaisse [97]. Une fragilité particulière pourrait alors être rencontrée à la périphérie de ces nodules à cause de la volatilisation de la chromine à  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , de la faible adhérence à l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  amorphe et des contraintes thermiques ( $\text{CET}_{\text{FeCr}} = 14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{CET}_{\text{SiO}_2} = 0,55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{CET}_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [12], [122]–[126].

## Mécanisme de formation de la silice jusqu'au stade conduisant à une éventuelle couche continue

Selon la littérature, les alliages FeCr contenant 2% de silicium et de 15 à 30% de chrome, montrent une vitesse de germination plus rapide grâce à l'effet synergique du chrome et du silicium [28], [29]. Ceci explique qu'au début de l'oxydation, la croissance de l'oxyde soit plus rapide sur l'alliage FeCrSi que sur l'alliage FeCr (cf. Figure III.1.1).

La formation de la chromine et de la silice est plus amplement expliquée par Stott sur la Figure III.1.17. L'oxyde  $\text{SiO}_2$  est thermodynamiquement le plus stable. En revanche, sa vitesse de croissance est bien inférieure à celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Au cours de l'oxydation,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  se forment tous les deux à la surface. La couche de chromine s'épaissit rapidement grâce à la présence de silicium qui diminue la teneur en chrome nécessaire à sa formation [28], [29]. Les germes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  prédominent et recouvrent rapidement les germes de  $\text{SiO}_2$ , jusqu'à l'obtention d'une couche externe continue de chromine [30], [63], [64], [133], [200].

Une fois qu'elle est continue, la couche de chromine impose la pression partielle d'oxygène à l'interface métal/oxyde [52], [58], [60], [65], [71], [104], [175], [192]. Comme  $\text{SiO}_2$  est stable à une pression partielle d'oxygène inférieure à celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , le  $\text{SiO}_2$  se forme préférentiellement sous la couche de chromine.

Les particules de  $\text{SiO}_2$  s'étendent latéralement et peuvent dans certains cas conduire à un film continu [13], [32], [33], [37], [42], [51], [55], [64], [200] (cf. Figure III.1.17). Cette étape transitoire peut être longue mais elle peut contrôler ensuite la vitesse d'oxydation en isolant la couche de chromine de l'alliage [52], [58], [60], [65], [71], [104], [175], [192]. L'identification des phases présentes (cf. Figure III.1.3) indique que la teneur de 26% massique (>10% massique) en chrome dans nos alliages permet bien d'éviter la formation d'oxydes non protecteurs comme la fayalite  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  [52], [55], [192].

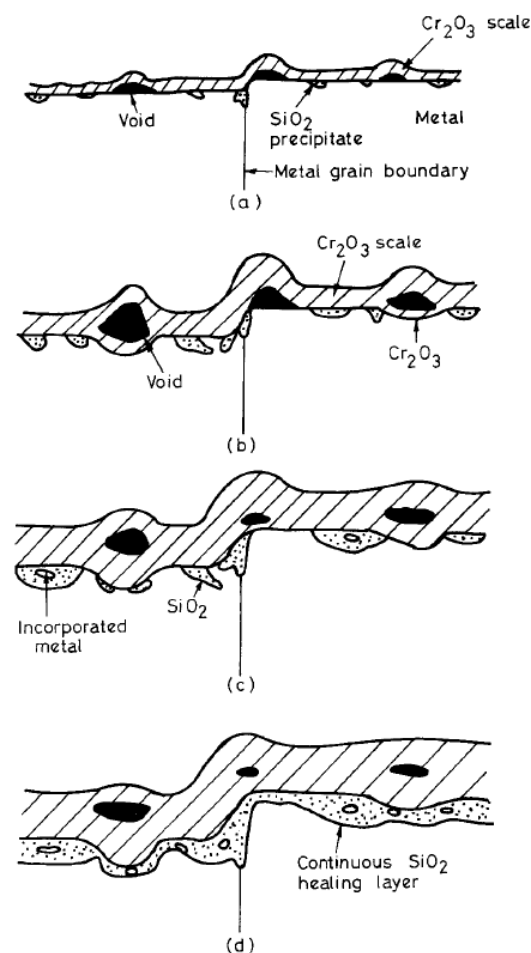


Figure III.1.17 : Représentation schématique de l'établissement progressive d'une couche cicatrisante de  $\text{SiO}_2$  sur un  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}_1\text{Si}$  à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . La formation des oxydes de fer sont négligés [44].

### III.1.3.3. Oxydation des alliages FeCr sous N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>

La littérature concernant l'oxydation sous N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub> est peu abondante. Le faible taux d'oxygène mesuré dans N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub> (15 ppmv), est toutefois suffisant pour oxyder l'alliage [31], [130] (cf. Figure III.1.18).

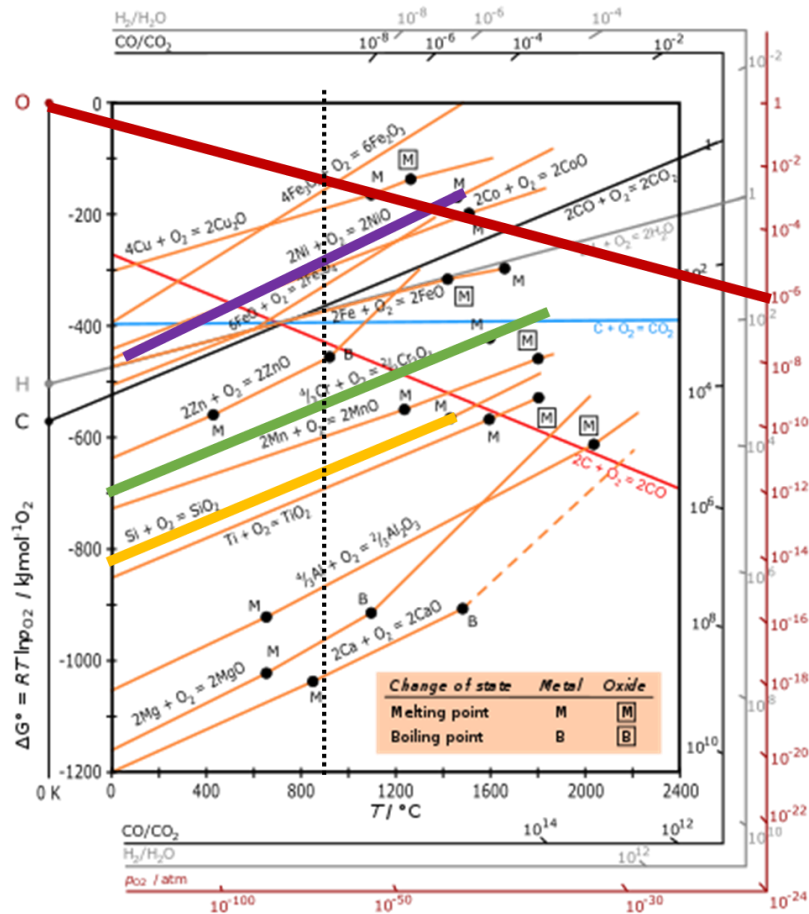


Figure III.1.18 : Diagramme d'Ellingham. Les conditions d'oxydation et les droites d'équilibre prises en compte dans ce travail ont été mises en évidence sur ce diagramme.

Cet oxygène conduit à l'oxydation majoritaire du chrome mais aussi à celle du fer. Nos résultats ont montré que la phase FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a pu être détectée par diffraction des rayons X (cf. Figure III.1.4).

Cet oxyde mixte n'a pas été localisé sous forme de couche continue lors des analyses MEB/EDX (cf. Figure III.1.4). Par contre cette chromite de fer semble être présente de façon très localisée à la surface de la couche de chromine sous forme de cristaux plus clairs (cf. Figure III.1.6) [39], [46]. Le fer a donc diffusé à travers les défauts de la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les courbes de prise de masse obtenues pendant l'oxydation de nos alliages ont montré une prise de masse inférieure à celle obtenue sous air, que ce soit à 900 ou 950 °C (cf. Figure III.1.2). De plus, ces courbes n'ont pas une allure parabolique pendant la période transitoire. Dans cette atmosphère, le processus limitant pourrait être l'adsorption de l'oxygène à la surface de l'oxyde en début d'oxydation. Les couches observées ayant un caractère poreux (cf. Figure III.1.6), la couche formée ne jouerait alors pas complètement le rôle de barrière de diffusion. L'analyse chimique de la couche montre la présence de chrome (cf. Figure III.1.11 et Figure III.1.12) et les résultats d'analyse par diffraction des rayons X (cf. Figure III.1.4) permettent de conclure à la présence d'une couche de chromine majoritaire.

A 900 et 950 °C, nous avons observé à l'interface externe des particules, riches en fer (cf. Figure III.1.6). Ces particules d'oxyde sont tellement dispersées en surface que l'on ne les observe pas sur les coupes transversales (cf. Figure III.1.11). La provenance de cet oxyde peut être expliquée par une oxydation du fer lors de la phase de germination car cette phase conduit généralement à l'oxydation de tous les éléments présents sur la surface métallique initiale. La diffusion cationique externe est exclue, sinon la chromine formerait une couche masquant les germes initiaux.

Dans notre cas, des germes de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  restent observables à l'interface externe. L'oxygène peut diffuser préférentiellement à travers la couche pour assurer la croissance de la chromine (cf. Figure III.1.6) [48]. Nous assistons alors à un changement de mécanisme par rapport à une oxydation sous air. La diffusion externe du chrome à travers la couche de chromine compacte est remplacée par une diffusion interne de l'oxygène. Ceci conduit à une couche particulièrement adhérente. Ce changement de processus de diffusion en fonction de la pression d'oxygène a déjà été observé par Zurek lors de l'oxydation d'un alliage NiCr en 2008 [245]. Le caractère poreux de cette couche doit cependant être mieux caractérisé car rien ne prouve que l'oxygène ait un accès direct au métal. L'allure de la courbe cinétique indique même le contraire puisque sans être parabolique, la prise de masse est de moins en moins rapide au cours du temps.

La prédominance d'une diffusion anionique semble être confirmée par les déterminations des contraintes résiduelles dans l'oxyde qui indiquent qu'elles sont plus fortes sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$  que sous air (cf. Tableau III.1.5). Ceci est dû au fait que dans cet environnement gazeux la couche d'oxyde est restée particulièrement adhérente et que les contraintes n'ont pas été relaxées par des décollements. Comme cela a été observé sous air, il y a peu de différence de niveau de contraintes après une oxydation à 900 °C et une oxydation à 950 °C.

Sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$ , les observations des coupes transversales obtenues aux deux températures révèlent que la couche ne présente pas d'ondulations ni de cavités à l'interface métal/oxyde (cf. Figure III.1.11 et Figure III.1.12). Ceci plaide également en faveur d'une oxydation interne et correspond bien au fait que les contraintes résiduelles sont relativement élevées car elles sont moins relaxées par la déformation de la couche.

### Rôle de l'azote

D'après certains auteurs, la nitruration des alliages chrominoformeurs dans des atmosphères potentiellement nitrurantes comme le  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$  devient significative au-dessus de 900 °C [23], [84], [136], [137], [139], [140]. Nos résultats montrent que cette nitruration est absente à 950 °C (cf. Figure III.1.12). La chromine serait une bonne couche barrière contre la nitruration. Des études antérieures [137], [139], [141] ont démontré que l'ajout de fer dans le chrome pur empêche le phénomène de nitruration. Pour un alliage modèle FeCr, la chromine contiendrait du fer en solution solide de substitution (cf. Figure III.1.11). Cette solution solide modifie la concentration des défauts et le désordre dans l'oxyde [14], [46] ce qui bloquerait partiellement la diffusion moléculaire de l'azote à travers la couche [137], [139], [141].

En résumé, l'oxydation sous une atmosphère très pauvre en oxygène semble inverser le processus de diffusion dans l'oxyde. La constitution d'une couche de chromine par diffusion interne de l'oxygène est alors privilégiée. Cette couche est alors plus adhérente et cela est confirmé par le fait que les contraintes de compression n'ont pas été relaxées par le décollement des couches d'oxyde.



### III.1.3.4. Oxydation des alliages FeCrSi sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>

Dans le cas précédent, l'oxydation du chrome et du fer ont été observées sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> sur l'alliage FeCr. Dans le cas de l'alliage FeCrSi les données thermodynamiques sont favorables à l'oxydation du silicium puisqu'il lui suffit d'une  $p(\text{O}_2) = 10^{-30}$  atm à 900 °C pour oxyder cet élément. Même si l'atmosphère est pauvre en oxygène, il y en a suffisamment (15 ppmv ou  $p(\text{O}_2) = 15 \cdot 10^{-6}$  atm) pour obtenir de la silice. Les résultats cinétiques ne montrent pas des courbes de prise de masse parfaitement paraboliques, à 900 °C et à 950 °C. De plus, les prises de masse sont très faibles. Cette faible vitesse d'oxydation de l'alliage FeCrSi est liée à la faible  $p(\text{O}_2)$  qui induit un mécanisme de diffusion anionique et à la formation d'une couche de silice continue. À cela s'ajoute une zone d'oxydation interne, observée au MEB où se développe des particules de SiO<sub>2</sub> dans l'alliage qui peuvent bloquer la diffusion du chrome (cf. Figure III.1.13 et Figure III.1.14). La littérature indique que cet oxyde peut se former au début du processus d'oxydation, tant que la couche de silice n'est pas continue [32], [33], [37], [39], [49], [200].

La couche principale obtenue sur cet alliage FeCrSi est une couche de chromine présentant sensiblement la même morphologie que pour l'alliage FeCr oxydé sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>. La surface visible sur la Figure III.1.6 a un aspect poreux sans que ces porosités soient forcément ouvertes. La présence de la chromine est confirmée par les résultats de diffraction des rayons X (cf. Figure III.1.4). Ce type d'analyse n'a pas permis de détecter la silice car elle est amorphe. Cette dernière est pourtant bien révélée sur les cartographies X des coupes transversales, et contrairement à tous les cas précédents, son épaisseur est loin d'être négligeable. La Figure III.1.13 (900 °C) et la Figure III.1.14 (950 °C) montrent clairement la présence d'une couche de silice de 0,2 et 0,5 µm d'épaisseur sous la couche de chromine. L'association de la couche de chromine et de la couche de silice est généralement considérée comme pouvant former une excellente barrière de protection contre la corrosion haute température [48].

Il faut également remarquer qu'à 950 °C et à 900 °C les prises de masse après 70 heures d'oxydation sont identiques. Pour expliquer ce résultat, il apparaît que l'augmentation de la prise de masse avec la température est certainement amputée de la perte de masse due à la volatilisation de la chromine à 950 °C.

Sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>, le changement de mécanisme de diffusion par rapport à une oxydation sous air peut aussi être envisagé avec l'alliage contenant du silicium. Une fois que la couche de silice est continue, la diffusion interne de l'oxygène à travers une couche de silice peut devenir l'étape limitante.

L'amélioration de l'adhérence des couches est un autre point positif à mettre au crédit de l'atmosphère pauvre en oxygène. Il a alors été proposé qu'une fine couche continue de silice peut se former parce que la diffusion externe du silicium hors de l'alliage est relativement plus rapide que celle de l'oxygène dans le métal [49].

Non seulement, la constitution d'une couche de silice est largement favorisée, mais la diffusion interne permet aussi d'éviter la présence de cavités à l'interface interne. Les valeurs des contraintes résiduelles déterminées sur l'alliage FeCrSi sont relativement élevées après oxydation dans cette atmosphère. Cela montre que les contraintes ne sont pas relaxées par un décollement de la couche. En complément de la couche de silice continue, une distribution de particules de SiO<sub>2</sub> dans l'alliage, au voisinage de l'interface SiO<sub>2</sub>/métal, contribue également à une diminution de la vitesse de croissance de la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en réduisant la diffusion du chrome dans l'alliage. Ceci contribue aussi à une bonne adhérence [13], [31], [39], [51], [190].

Sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>, les valeurs des contraintes résiduelles obtenues dans l'oxyde sur l'alliage FeCrSi sont plus faibles que celles déterminées sur l'alliage FeCr. La présence de la couche de silice entre l'alliage et la chromine montre un rôle bénéfique en réduisant la vitesse d'oxydation et la genèse des contraintes de croissance. Nous pouvons aussi noter que, sous air, la présence du silicium provoquait des décollements après oxydation, ce qui n'est pas le cas ici.

### III.1.4. Conclusions sur l'étude de l'oxydation des alliages FeCr et FeCrSi

Deux types d'alliages modèles (FeCr et FeCrSi) ont été oxydés sous deux atmosphères différentes (air et N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>) à 900 et 950 °C. Les principales conséquences d'une oxydation à 950 °C sont, dans tous les cas, l'augmentation de la vitesse d'oxydation mais également la prise en considération de la volatilisation de la chromine qui induit des pertes de masse.

Concernant les autres paramètres (p(O<sub>2</sub>) et silicium), les comportements sont très différents :

#### Oxydation sous air

- L'alliage FeCr, oxydé sous air, conduit à la formation d'une couche de chromine. Cette couche seule conduit à des cinétiques d'oxydation rapides et présente des ondulations et des cavités à l'interface oxyde/métal. Le processus d'oxydation implique plutôt une diffusion cationique externe du chrome.
- Sur l'alliage FeCrSi, oxydé sous air, la couche d'oxyde obtenue est constituée de chromine. Elle présente aussi des ondulations et des cavités à l'interface oxyde/métal. Le processus d'oxydation implique également la diffusion cationique externe du chrome. À cette même interface, des îlots de silice sont présents. Ils ralentissent un peu la vitesse d'oxydation mais ne permettent pas de contribuer à une bonne adhérence de la chromine. Ces décollements conduisent à des contraintes résiduelles plutôt faibles dans l'oxyde.

#### Oxydation sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>

- L'alliage FeCr, oxydé sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>, se recouvre d'une couche de chromine d'aspect poreux en surface. Cette couche ne présente pas d'ondulations et de cavités à l'interface oxyde/métal. Son adhérence est améliorée par rapport à ce qui est rencontré lors de l'oxydation sous air. Une modification du processus de croissance de la couche en faveur d'une diffusion anionique est envisagée (pas de cavités ni d'ondulations de couche). Les contraintes résiduelles dans l'oxyde sont alors relativement plus élevées que celles déterminées après une oxydation sous air.
- L'alliage FeCrSi, oxydé sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>, conduit à la formation de deux sous-couches. On observe alors une couche de chromine d'aspect poreux et une couche relativement épaisse de silice à l'interface interne. L'ensemble montre une bonne adhérence, liée à une vitesse de croissance par diffusion interne lente qui conduit à des contraintes résiduelles relativement plus faibles.

Les propriétés de croissance et d'adhérence des couches formées dans les conditions envisagées ci-dessus montrent que l'alliage FeCrSi, oxydé sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> donne naissance à une couche protectrice. La couche est plus fine, plus adhérente et comporte une sous couche de silice. Cependant, la structure poreuse de la couche de chromine n'apporte pas une garantie absolue contre la carburation. Le comportement vis-à-vis de la carburation n'étant pas directement prévisible, tous les échantillons ayant subi une oxydation décrite dans ce chapitre feront donc l'objet d'études sur leur capacité à résister à la carburation.

## **Chapitre III.2 :**

# **Étude de l'oxydation des alliages austénitiques (NiCr, NiCrSi)**

### **Table des matières du chapitre III.2**

III.2.1. Introduction .....	74
III.2.2. Oxydation des alliages NiCr et NiCrSi .....	74
III.2.2.1. Cinétiques de l'oxydation isotherme .....	74
III.2.2.1.1. Oxydation à 900 °C .....	74
III.2.2.1.2. Oxydation à 950 °C .....	77
III.2.2.1.3. Comparaison des oxydations à 900 et 950 °C .....	79
III.2.2.2. Étude structurale .....	80
III.2.2.2.1. Analyses par DRX .....	80
III.2.2.2.2. Contraintes résiduelles .....	82
III.2.2.3. Morphologie des couches d'oxyde .....	83
III.2.2.3.1. Morphologie des surfaces .....	83
III.2.2.3.2. Morphologie des coupes transversales .....	85
III.2.2.3.3. Résumé de l'étude morphologiques .....	89
III.2.3. Discussions sur l'étude de l'oxydation des alliages NiCr et NiCrSi .....	90
III.2.3.1. Oxydation des alliages NiCr sous air .....	90
III.2.3.2. Oxydation des alliages NiCrSi sous air .....	93
III.2.3.3. Oxydation des alliages NiCr sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	95
III.2.3.4. Oxydation des alliages NiCrSi sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	96
III.2.4. Conclusions sur l'étude de l'oxydation des alliages NiCr et NiCrSi .....	98

### III.2.1. Introduction

Les alliages base nickel sont largement utilisés dans les technologies de pointe pour leurs bonnes propriétés mécaniques et leur grande résistance à la corrosion [12], [14], [17], [117], [119], [143], [236], [246]. Cette étude porte sur l'oxydation d'un alliage NiCr modèle, dans l'air ou dans une atmosphère pauvre en oxygène ( $N_2-5\%H_2$ ) à deux températures différentes 900 et 950 °C.

Un second alliage, NiCrSi, contenant 2% massique de silicium a également été élaboré dans le but d'étudier les mécanismes de formation des couches de silice lors de l'oxydation à haute température. Le but est alors de déterminer si cette couche de silice pourrait être une bonne candidate pour améliorer la résistance à la carburation des alliages chrominoformeurs [190].

Ce chapitre porte donc sur l'oxydation des alliages NiCr et NiCrSi sous différentes atmosphères et à différentes températures, en vue d'obtenir une couche protectrice susceptible d'améliorer leur résistance à la carburation.

### III.2.2. Oxydation des alliages NiCr et NiCrSi

#### III.2.2.1. Cinétiques de l'oxydation isotherme

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les alliages NiCr et NiCrSi aux deux températures d'oxydation (900 et 950 °C) et dans deux atmosphères différentes (air et  $N_2-5\%H_2$ ).

##### III.2.2.1.1. Oxydation à 900 °C

A 900 °C, les variations de masse par unité de surface ( $\Delta m/S$ ) mesurées en fonction du temps sont reportées sur la Figure III.2.1.

Comme dans le chapitre précédent, dédié aux alliages ferritiques, l'oxydation sous air sera étudiée en premier. Elle servira de référence pour déterminer l'influence de la faible proportion d'oxygène (15 ppmv) présente dans le mélange  $N_2-5\%H_2$ .

##### Résultats cinétiques à 900 °C sous air

Sur les courbes cinétiques, les prises de masse ont une allure linéaire dans les premières heures d'oxydation. Cette étape initiale dure le temps qu'une fine couche recouvre la surface. La courbe de prise de masse prend alors une allure parabolique [12], [13], [56], [72], [82], [221], [232]. La cinétique est contrôlée par la diffusion des éléments à travers une couche d'oxyde d'épaisseur croissante. Une modélisation faite à partir d'une loi parabolique, permet de calculer les constantes de vitesse  $k_p$  (cf. Chapitre II.2.2.1). La loi parabolique a été validée par la linéarité des courbes  $\Delta m/S = f(\sqrt{t})$ . Les valeurs des  $k_p$  sont répertoriées dans le Tableau III.2.1.

La présence de 2% massique de silicium dans notre alliage NiCrSi améliore la résistance à l'oxydation en diminuant la prise de masse par rapport à l'alliage NiCr.

##### Résultats cinétiques à 900 °C sous $N_2-5\%H_2$

Il y a suffisamment d'oxygène dans le mélange  $N_2-5\%H_2$  (15 ppmv) pour qu'un gain de masse sur les substrats soit enregistré sur les courbes cinétiques. Cependant, le comportement entièrement parabolique, n'est pas validé par la linéarité du tracé  $\Delta m/S = f(\sqrt{t})$ . Il n'a donc pas été possible de calculer les constantes de vitesses paraboliques. La prise de masse obtenue sous  $N_2-5\%H_2$  après 70 heures d'oxydation de l'alliage NiCr, est cependant beaucoup moins importante que celle observée lors d'une oxydation sous air.

La présence de 2% de silicium dans l'alliage NiCrSi augmente nettement la résistance à l'oxydation à 900 °C par rapport à l'alliage NiCr (cf. Figure III.2.1).

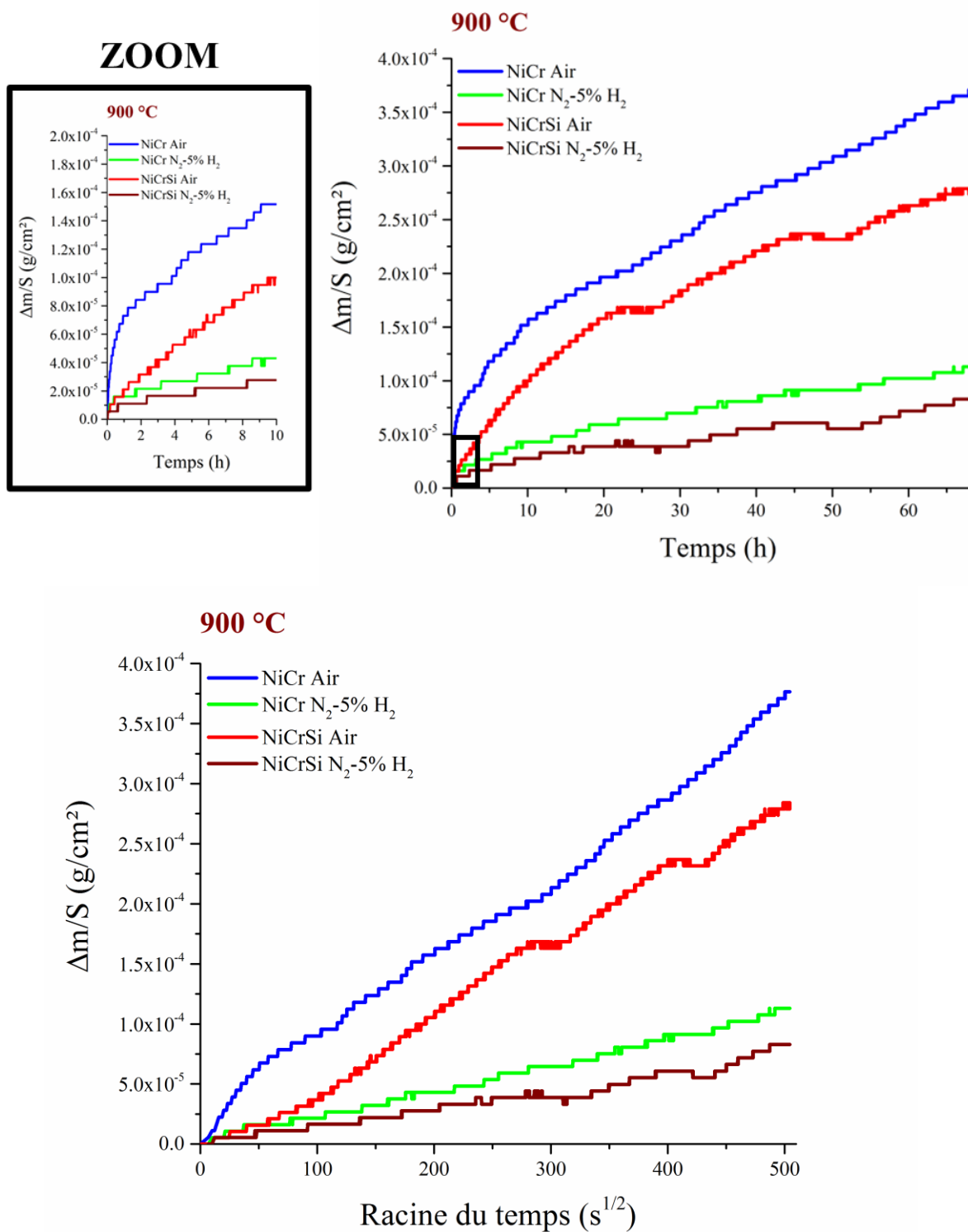


Figure III.2.1 : Courbes de prise de masse en fonction du temps au cours de l'oxydation isotherme des alliages modèles NiCr et NiCrSi sous air ou sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> à 900 °C et les courbes de transformées linéaires correspondantes. Le graphique de gauche correspond à un zoom sur le début des courbes de prise de masse.

Tableau III.2.1 : Constantes de vitesse parabolique calculées avec les transformées linéaires pour des alliages NiCr et NiCrSi oxydés à 900 °C sous air. L'incertitude sur  $k_p$  est de  $\pm 0.1 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ .

	NiCr	NiCrSi
Atmosphère	$k_p \text{ (g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$k_p \text{ (g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
Air	$5.35 \times 10^{-13}$	$3.14 \times 10^{-13}$

Pour compléter cette analyse cinétique, les échantillons récupérés à la suite de l'oxydation ont été pesés à l'aide d'une balance analytique. Si la couche s'est décollée pendant le refroidissement, la masse pesée sera alors plus faible que celle enregistrée pendant l'analyse thermogravimétrique.

Si celle-ci est supérieure à celle enregistrée cela pourrait être due à la poursuite de l'oxydation pendant le refroidissement lorsque le four était encore très chaud. Cette variation de masse n'est pas enregistrée parce elle est trop perturbée par la variation de poussée d'Archimède au refroidissement.

La comparaison des pesées est donnée dans le Tableau III.2.2. La masse finale pesée est plus faible que celle enregistrée par ATG uniquement dans le cas de l'oxydation sous air de l'alliage NiCrSi. Ceci correspond bien aux décollements observés visuellement après récupération des échantillons. Ce résultat montre que le silicium provoque le décollement de la couche d'oxyde obtenue sous air. Cependant, l'adhérence est maintenue pour le substrat à forte teneur en silicium, lorsque l'oxydation a lieu sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$ .

Tableau III.2.2 : Gains de masse mesurés à la balance analytique après refroidissement comparées à celles enregistrées en ATG après 70h d'oxydation à 900 °C des alliages NiCr et NiCrSi. Les valeurs sont données à  $\pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$ .

Atmosphère	Air		$\text{N}_2\text{-5\%H}_2$	
	NiCr	NiCrSi	NiCr	NiCrSi
$\Delta m/S$ balance analytique ( $\text{mg/cm}^2$ )	0.37	<b>0.03</b>	0.13	0.15
$\Delta m/S$ obtenue en ATG ( $\text{mg/cm}^2$ )	0.36	0.28	0.11	0.14

### III.2.2.1.2. Oxydation à 950 °C

À 950 °C, les variations de masse par unité de surface ( $\Delta m/S$ ) en fonction du temps, sont reportées sur la Figure III.2.2.

#### Cinétique d'oxydation à 950 °C sous air

Les courbes obtenues sous air montrent que la prise de masse prend d'abord une allure linéaire puis une allure parabolique. La partie initiale de la courbe correspond à la période nécessaire à la formation d'une fine couche d'oxyde continue. Ensuite, la prise de masse suit une allure parabolique caractéristique d'une cinétique d'oxydation contrôlée par la diffusion des éléments à travers la couche d'oxyde d'épaisseur croissante [12], [13], [56], [72], [82], [221], [232]. Cependant, à 950 °C, une modélisation selon une loi parabolique simple n'est pas satisfaisante car elle ne tient pas compte de l'évaporation de la couche de chromine à 950 °C [12], [13], [23]–[27], [55], [81]–[84], [137]. Dans ce cas, une loi parabolique complète dans laquelle intervient une constante de volatilisation  $k_v$  a été utilisée (cf. Chapitre II.2.2.1). Les valeurs des constantes  $k_p$  et  $k_v$  obtenues sont reportées dans le Tableau III.2.3.

À 950 °C, la présence de 2% de silicium dans notre alliage NiCrSi ne réduit pas la vitesse d'oxydation sous air par rapport à l'alliage NiCr. Les valeurs de  $k_p$  calculées pour NiCr et NiCrSi sont similaires et la prise de masse finale est supérieure pour l'alliage NiCrSi.

#### Cinétique d'oxydation à 950 °C sous N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>

Dans l'environnement gazeux N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>, l'observation des courbes de prise de masse conduit aux mêmes observations qu'à 900 °C. Les courbes obtenues avec l'alliage NiCr ne sont pas entièrement paraboliques et les prises de masse sont moins importantes que pour une oxydation sous air.

Les 2% de silicium présents dans notre alliage NiCrSi conduisent à une prise de masse plus importante que pour l'oxydation de l'alliage NiCr après 70h à 950 °C. Pour une prise de masse finale identique, la cinétique d'oxydation de l'alliage NiCrSi a un comportement beaucoup plus linéaire sous N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub> que sous air.

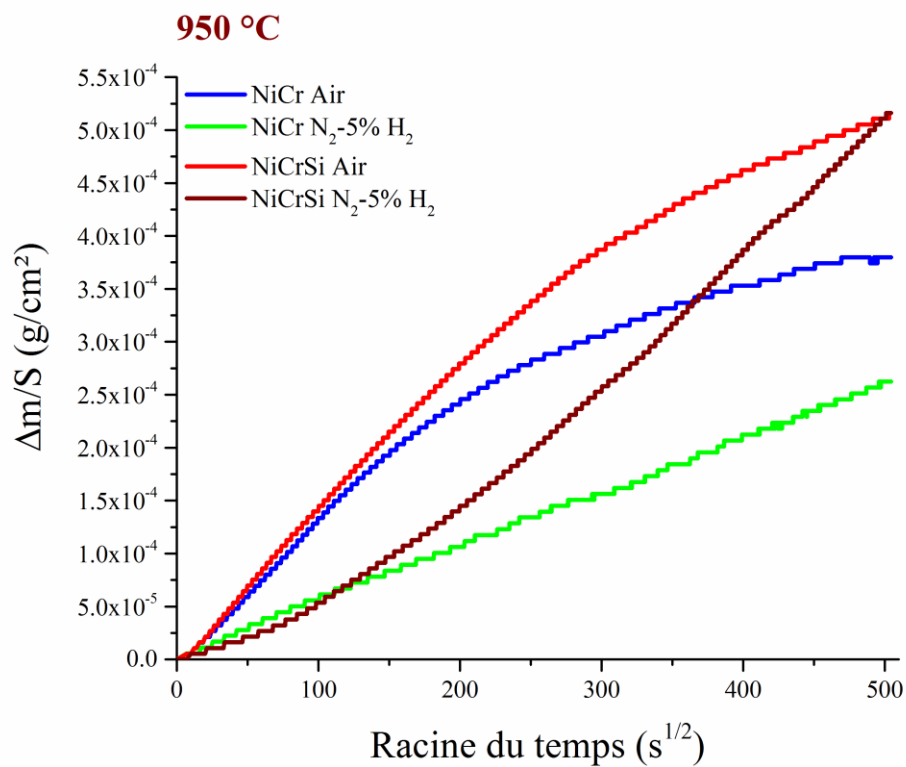
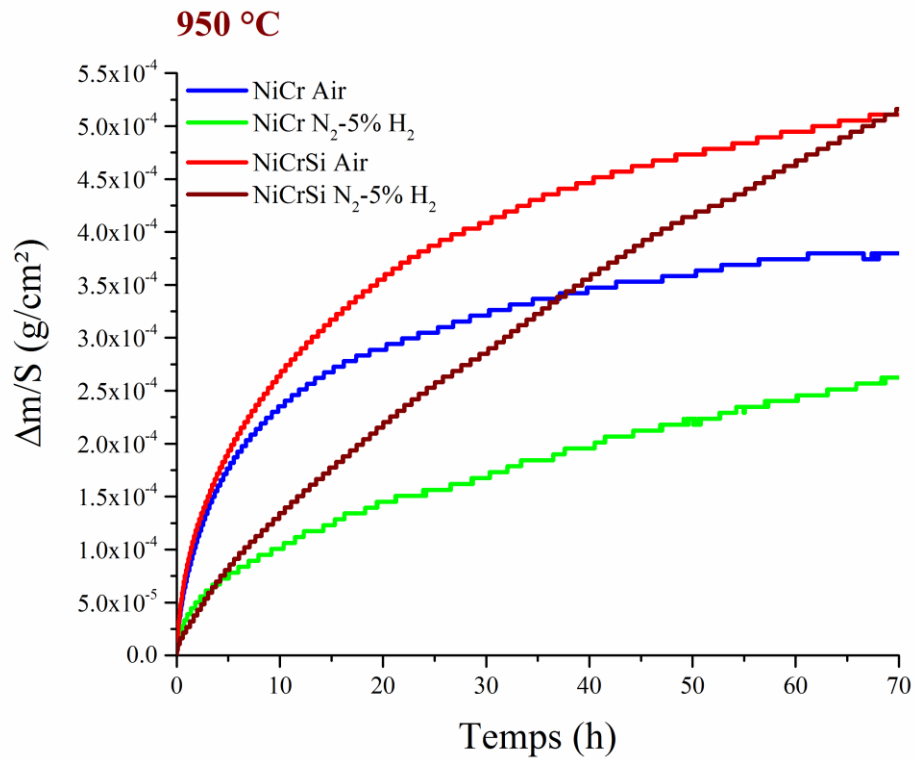


Figure III.2.2 : Courbes de prise de masse en fonction du temps au cours de l'oxydation isotherme des alliages modèles NiCr et NiCrSi sous air ou sous  $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$  à 950 °C et les courbes de transformées linéaires correspondantes.



Adhérence des couches

À 950 °C, les pesées des échantillons sur balance analytique ont permis d'évaluer la présence de décollements de la couche lors du refroidissement dans les deux types de gaz. Les résultats de ces pesées sont présentés dans le Tableau III.2.4. Comme à 900 °C, les décollements sont détectés uniquement lors d'une oxydation sous air de l'alliage NiCrSi. L'ajout de 2% massique de silicium ne favorise donc pas l'adhérence de la couche d'oxyde obtenue sous air. En revanche, cette adhérence est totalement préservée sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>.

*Tableau III.2.3 : Constantes de vitesse parabolique et constantes de volatilisation calculées avec les transformées linéaires pour des alliages NiCr et NiCrSi oxydés à 950 °C sous air. L'incertitude sur le  $k_p$  est de  $\pm 0.1 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ .*

Atmosphère	NiCr		NiCrSi	
	$k_p$ (g <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_v$ (g.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_p$ (g <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_v$ (g.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Air	$2,13 \times 10^{-12}$	$1,42 \times 10^{-9}$	$2,72 \times 10^{-12}$	$1,25 \times 10^{-9}$

*Tableau III.2.4 : Prises de masse mesurées à la balance analytique, après refroidissement, comparées aux prises de masse enregistrées en ATG pour 70h d'oxydation à 950 °C des alliages NiCr et NiCrSi. Les valeurs sont données à  $\pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$ .*

Atmosphère	Air		N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub>	
	NiCr	NiCrSi	NiCr	NiCrSi
$\Delta m/S$ balance analytique (mg/cm <sup>2</sup> )	0.40	<b>0.09</b>	0.28	0.50
$\Delta m/S$ obtenue en ATG (mg/cm <sup>2</sup> )	0.38	0.51	0.26	0.50

### III.2.2.1.3. Comparaison des oxydations à 900 et 950 °C

Les résultats cinétiques obtenus à 900 °C sont différents de ceux enregistrés à 950 °C et conduisent à des conclusions distinctes sur l'influence des différents paramètres (atmosphère oxydante et composition de l'alliage).

Sur l'alliage NiCr, les prises de masse finales obtenues sous air à 900 °C et 950 °C sont assez similaires (comparer les courbes bleues de la Figure III.2.1 et la Figure III.2.2). Le phénomène de volatilisation envisageable à 950 °C peut alors expliquer que la prise de masse soit modérée par la perte liée à une volatilisation.

À 950 °C, la présence du silicium conduit à des prises de masse plus importantes, sous air et sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> par rapport à l'alliage NiCr. Ce résultat est différent de celui observé à 900 °C. Les valeurs de  $k_v$  montrent que la vitesse de volatilisation n'est pas dépendante de la présence du silicium dans l'alliage (cf. Tableau III.2.3). L'alliage NiCrSi oxydé 70 heures à 950 °C réalise une prise de masse finale identique sous air et sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> (courbes rouge et marron Figure III.2.2). Cependant, la cinétique est linéaire sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> alors que sous air, la cinétique est parabolique dès le début et la couche formée est beaucoup moins adhérente.

L'étude structurale qui suivra nous permettra d'apporter quelques explications aux comportements cinétiques atypiques que nous venons d'évoquer.

### III.2.2.2. Étude structurale

#### III.2.2.2.1. Analyses par DRX

Les analyses réalisées par diffraction des rayons X (DRX) ont pour but d'identifier les phases cristallines présentes après oxydation (sous air Figure III.2.3 et sous  $N_2-5\%H_2$  Figure III.2.4).

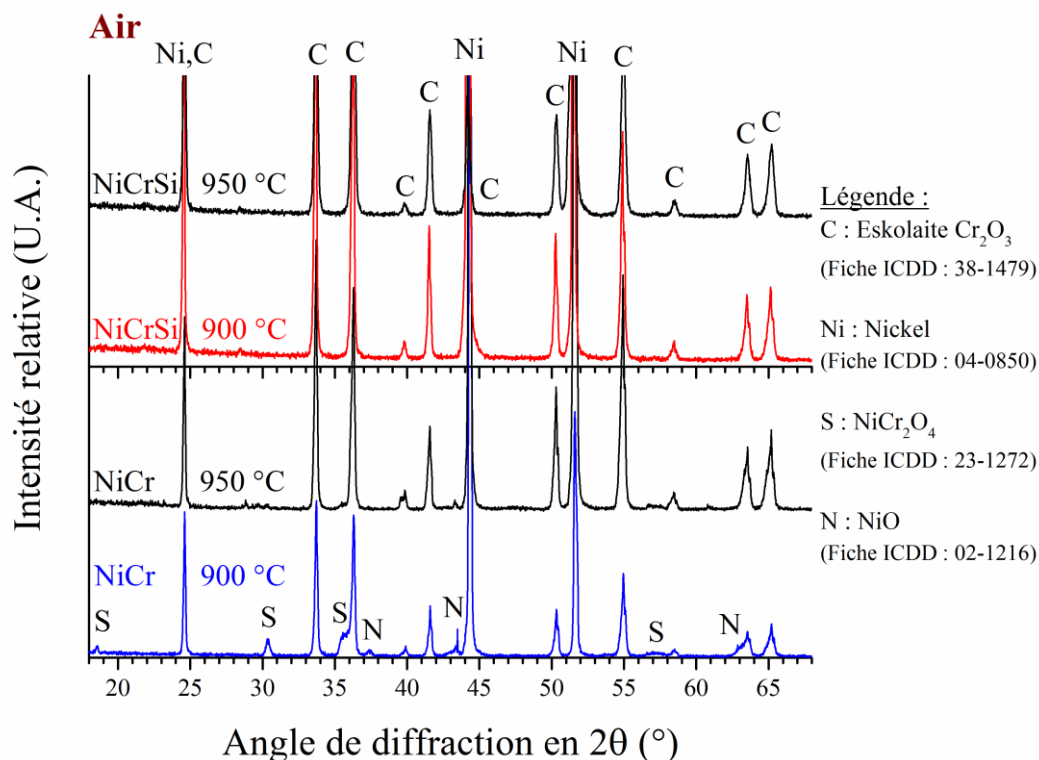


Figure III.2.3 : Diffractogrammes obtenus sur les alliages NiCr et NiCrSi oxydés sous air à 900 °C et 950 °C.

Quelle que soit la température d'oxydation et la composition de l'alliage, les diffractogrammes obtenus (cf. Figure III.2.3) montrent que les couches formées sous air sont constituées de chromine (ICDD 38-1479). Les couches d'oxyde formées sur l'alliage NiCr présentent également la phase spinelle  $NiCr_2O_4$  (ICDD 23-1272) et l'oxyde NiO (ICDD 02-1046). Les pics de ces deux dernières phases sont plus visibles à 900 °C qu'à 950 °C. La matrice austénitique (ICDD 04-0850) est détectée dans tous les cas. Ceci indique que toute l'épaisseur de la couche d'oxyde est analysée.

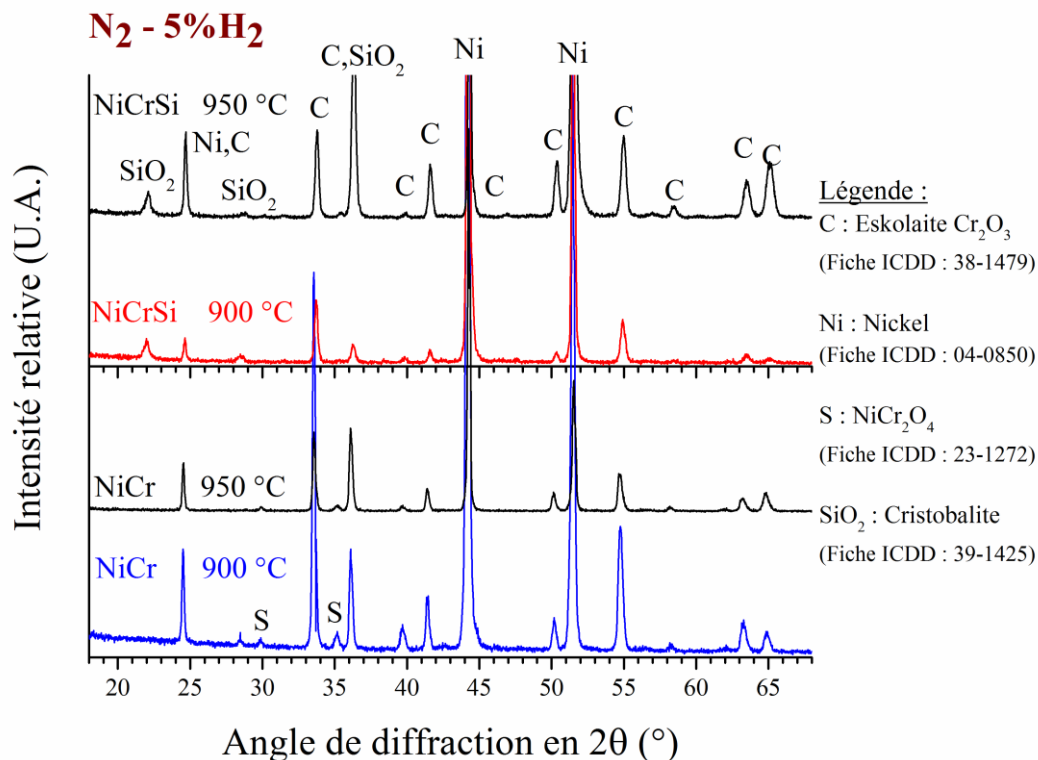


Figure III.2.4 : Diffractogrammes obtenus sur les alliages NiCr et NiCrSi oxydés sous  $\text{N}_2\text{-5}\%\text{H}_2$  à 900  $^{\circ}\text{C}$  et à 950  $^{\circ}\text{C}$ .

Sous  $\text{N}_2\text{-5}\%\text{H}_2$  (cf. Figure III.2.4), tous les diffractogrammes permettent l'identification de la chromine. La phase  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  est encore détectable à la surface de l'alliage NiCr mais pas sur l'alliage NiCrSi. Les pics correspondant au substrat métallique sont également visibles sur toutes les analyses. Toute l'épaisseur de la couche a donc été analysée.

Une différence notable apparaît après une oxydation de l'alliage NiCrSi sous  $\text{N}_2\text{-5}\%\text{H}_2$ . Dans ce cas, la silice cristallisée de structure  $\alpha$ -cristobalite (ICDD 39-1425) a été identifiée à la suite des oxydations à 900 et 950  $^{\circ}\text{C}$ .

### III.2.2.2.2. Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles déterminées dans les couches et dans les alliages après refroidissement des échantillons ont été calculées grâce à la méthode décrite dans la partie « Chapitre II.3.4.2 ». Les résultats sont présentés Tableau III.2.5. Les contraintes résiduelles déterminées sont désignées par «  $\sigma_{\text{res Ni}}$  » dans l'alliage et par «  $\sigma_{\text{res Cr}_2\text{O}_3}$  » dans la couche de chromine.

Tableau III.2.5 : Contraintes résiduelles déterminées après oxydation des alliages modèles NiCr et NiCrSi oxydés sous air et sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$  à 900 °C et à 950 °C.

		<b>NiCr</b>	
Atmosphère	Température	$\sigma_{\text{res Ni}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{res Cr}_2\text{O}_3}$ (MPa)
Air	900 °C	-700 +/- 100	-1630 +/- 80
Air	950 °C	-150 +/- 40	-850 +/- 70
$\text{N}_2\text{-5\%H}_2$	900 °C	-80 +/- 40	-1330 +/- 90
$\text{N}_2\text{-5\%H}_2$	950 °C	-230 +/- 80	-530 +/- 70

		<b>NiCrSi</b>	
Atmosphère	Température	$\sigma_{\text{res Ni}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{res Cr}_2\text{O}_3}$ (MPa)
Air	900 °C	-180 +/- 60	-260 +/- 60
Air	950 °C	-80 +/- 50	-2120 +/- 80
$\text{N}_2\text{-5\%H}_2$	900 °C	90 +/- 80	-1220 +/- 50
$\text{N}_2\text{-5\%H}_2$	950 °C	-520 +/- 80	-490 +/- 50

Les contraintes résiduelles calculées sur les alliages base nickel sont globalement plutôt faibles. Quel que soit l'environnement gazeux utilisé, la couche de chromine est toujours plus contrainte que le métal. Les valeurs négatives obtenues montrent que nous sommes en présence de contraintes de compression. Sous air et sur l'alliage NiCr, les contraintes calculées diminuent avec l'augmentation de la température.

Sous air, nous n'avons pas constaté de tendance claire concernant l'influence de la température d'oxydation sur les contraintes résiduelles obtenues sur NiCr et NiCrSi.

Sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$ , nous ne notons pas d'influence marquée de la présence du silicium sur les valeurs des contraintes, après oxydation. Les couches sont adhérentes et l'augmentation de la température conduit à des couches d'oxyde moins contraintes. Cependant, dans cette atmosphère, ce sont les contraintes de l'alliage qui augmentent avec la température.

### III.2.2.3. Morphologie des couches d'oxyde

#### III.2.2.3.1. Morphologie des surfaces

Les micrographies obtenues au MEB permettent de visualiser la topographie de surface des couches d'oxyde formées (cf. Figure III.2.5 et Figure III.2.6).

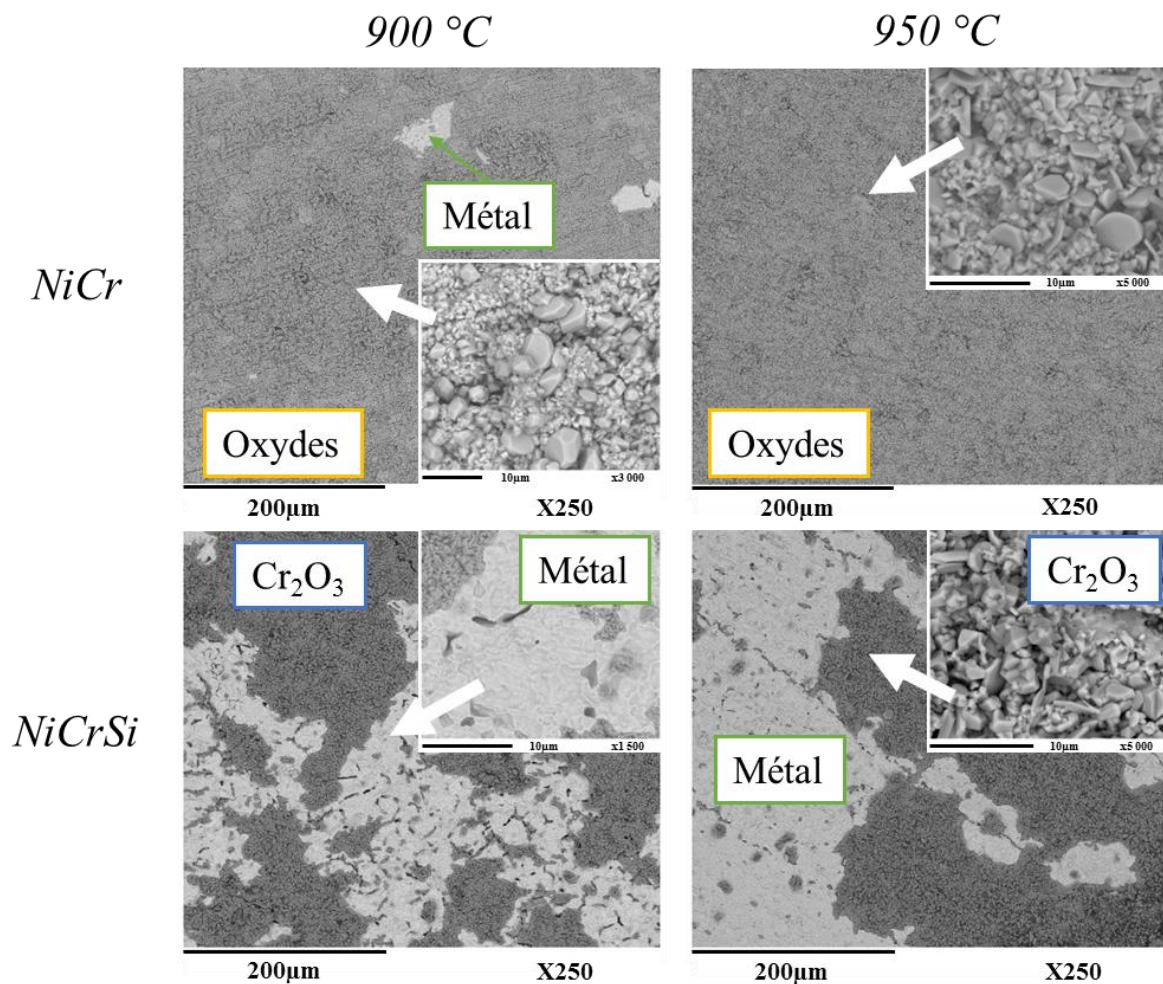


Figure III.2.5 : Images en composition (BSE) de la topographie de surface des alliages NiCr et NiCrSi oxydés sous air à 900 et à 950 °C pendant 70 heures.

Après oxydation sous air, la surface de l'alliage NiCr montre que la couche est plutôt adhérente même si quelques zones de décollement sont visibles à 900 °C. La taille des cristaux n'est pas homogène. De gros cristaux sont présents au milieu de nombreux cristaux plus petits. Les surfaces occupées par les deux types de cristaux sont sensiblement équivalentes. Lors d'une oxydation à 950 °C, les petits cristaux qui composent la couche d'oxyde ont une taille supérieure à celle rencontrée à 900 °C.

Avec l'alliage NiCrSi, la morphologie de la couche d'oxyde qui est restée à la surface ressemble à celle de la couche formée sur l'alliage NiCr oxydé sous air. En revanche, la présence du silicium provoque des décollements importants de la couche d'oxyde.

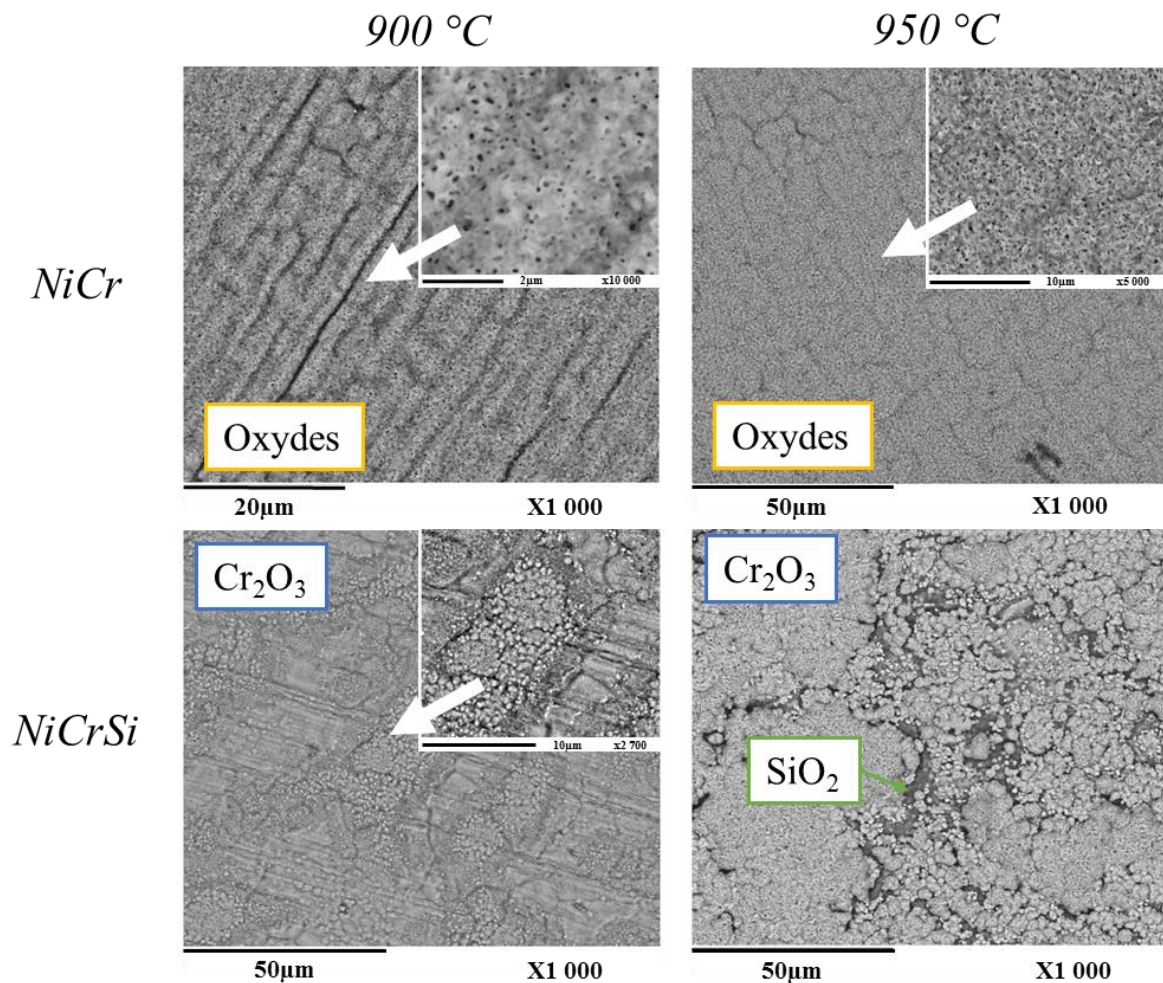


Figure III.2.6 : Images en composition (BSE) de la topographie de surface des alliages NiCr et NiCrSi oxydés sous  $N_2-5\%H_2$  à 900 °C et à 950 °C pendant 70 heures.

Lors d'une oxydation sous  $N_2-5\%H_2$ , la morphologie de la couche est très différente de celle obtenue sous air (cf. Figure III.2.6). Les couches ne présentent aucun décollement comme cela était indiqué par les comparaisons des pesées reportées dans le Tableau III.2.2 et le Tableau III.2.4.

Sur l'alliage NiCr, la morphologie de la couche d'oxyde obtenue à 900 °C montre une structure poreuse et dépourvue de gros cristaux. Des ondulations sont visibles sur la surface. À 950 °C, la structure est identique. Le nombre de pores semble toutefois plus important.

En présence de silicium (NiCrSi), la morphologie de la couche a changé. La surface laisse entrevoir des zones plus sombres. Sur ces images en composition, la coloration foncée est attribuée à la présence du silicium sous forme de  $SiO_2$ . Le reste de la surface paraît plus claire et recouvre partiellement la sous-couche sombre. À 900 °C, les joints de grains du métal restent apparents car l'épaisseur de l'oxyde est faible. À 950 °C, les zones sombres riches en silicium sont plus faciles à observer car la couche externe ne recouvre pas toute la surface. Ceci explique d'ailleurs le fait que la couche de chromine soit moins contrainte dans ces conditions (cf. Tableau III.2.5).

### III.2.2.3.2. Morphologie des coupes transversales

Les coupes transversales des échantillons oxydés sont présentées de la Figure III.2.7 à la Figure III.2.14.

#### Observations des coupes transversales après oxydation sous air

Après oxydation de l'alliage **NiCr** à 900 °C (cf. Figure III.2.7), l'analyse montre une couche d'oxyde épaisse (environ 17 µm).

Cette couche d'oxyde comporte trois sous-couches :

- Une couche sombre d'une épaisseur 6 µm se situe à l'interface métal/oxyde. La cartographie X permet l'identification de la chromine.
- Une couche gris clair de 7 µm située à l'interface externe de l'oxyde. La détection des éléments Cr, Ni et O indique que les phases  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et/ou  $\text{NiO}$  sont présentes dans cette zone. Le nickel étant un élément plus lourd que le chrome, cette zone apparaît donc plus claire que dans le cas de la chromine pure.
- Une dernière couche très claire de 4 µm se trouve au milieu des deux autres couches. Il y a très peu d'oxygène dans cette zone. Il semble que le nickel issu de l'alliage se trouve piégé entre les deux sous-couches. Ce nickel semble issu de la réaction entre le spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et le chrome :  $3 \text{NiCr}_2\text{O}_4 + 2 \text{Cr} = 3 \text{Ni} + 4 \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Dans cette zone, il n'y a pas de chrome mais on note la présence de cavités. La localisation de cette couche correspond sans doute la surface initiale de l'alliage.

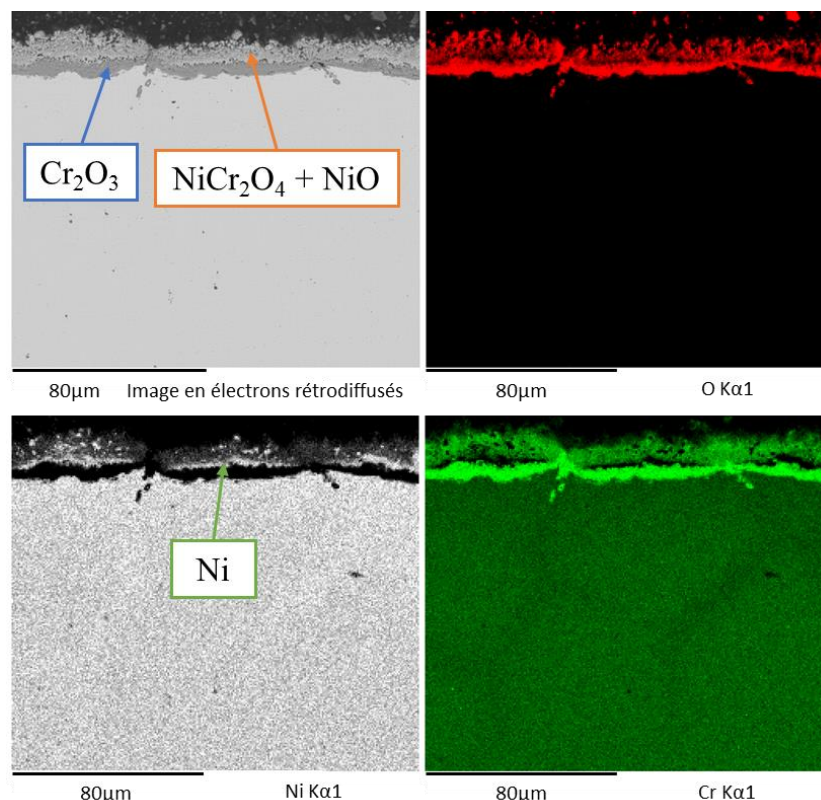


Figure III.2.7 : Cartographie X élémentaire de la coupe transversale de l'alliage NiCr oxydé sous air à 900 °C pendant 70 heures, au grandissement x350.

Enfin, une oxydation interne sous forme de points d'ancrage à l'intérieur de l'alliage métallique est observée. L'orientation de ces points d'ancrage de la chromine laisse penser qu'ils se sont formés le long des joints de grains de l'alliage.

Ces points d'ancrage sont connus pour améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde sur le substrat métallique. La pénétration moyenne des points d'ancrage est de 10  $\mu\text{m}$ . Il faut également noter que les joints de grains de l'alliage sont appauvris en chrome.

À 950 °C, l'oxydation de l'alliage NiCr conduit à des observations légèrement différentes (cf. Figure III.2.8). La couche est séparée en deux zones. À l'interface métal/oxyde, la couche de chromine est poreuse. Des cristaux situés à la surface ont un diamètre moyen de 12  $\mu\text{m}$  et présentent un contraste en composition légèrement plus clair. L'analyse élémentaire conduit à une composition proche de NiO. Cette figure permet aussi d'observer la formation de points d'ancrage de l'oxyde dans la matrice. La pénétration moyenne des points d'ancrage est de 13  $\mu\text{m}$ . L'oxyde  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  n'est pas détecté sur cette coupe transversale.

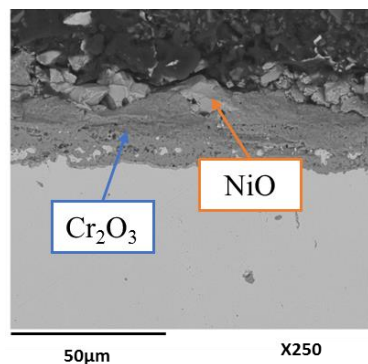


Figure III.2.8 : Image en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage NiCr oxydé sous air à 950 °C pendant 70 heures.

La morphologie de la couche est différente avec l'alliage NiCrSi oxydé à 900 °C (cf. Figure III.2.9). La couche externe grise correspond à la chromine. Une fine sous couche noire apparaît entre la couche grise et la matrice métallique. Les analyses élémentaires montrent qu'il s'agit d'une couche de silice. L'épaisseur totale des couches est comprise entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ .

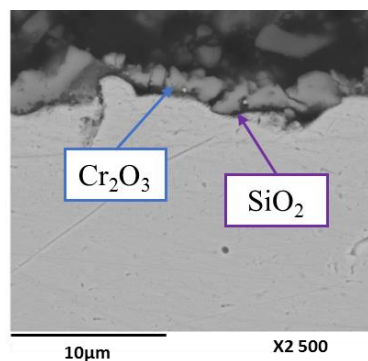


Figure III.2.9 : Image en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage NiCrSi oxydé sous air à 900 °C pendant 70 heures.



À 950 °C, les observations sont similaires (cf. Figure III.2.10). Un fin liseré noir de silice est bien visible et semble plus continu qu'à 900 °C. D'autres précipités gris clair sont visibles plus en profondeur dans la matrice métallique (à partir de 40 µm sous la couche). L'analyse semi-quantitative de ces derniers a montré qu'il s'agit de la phase  $\text{Cr}_3\text{Si}$ . Ces précipités sont absents à proximité des couches d'oxyde car le silicium et le chrome ont été consommés.

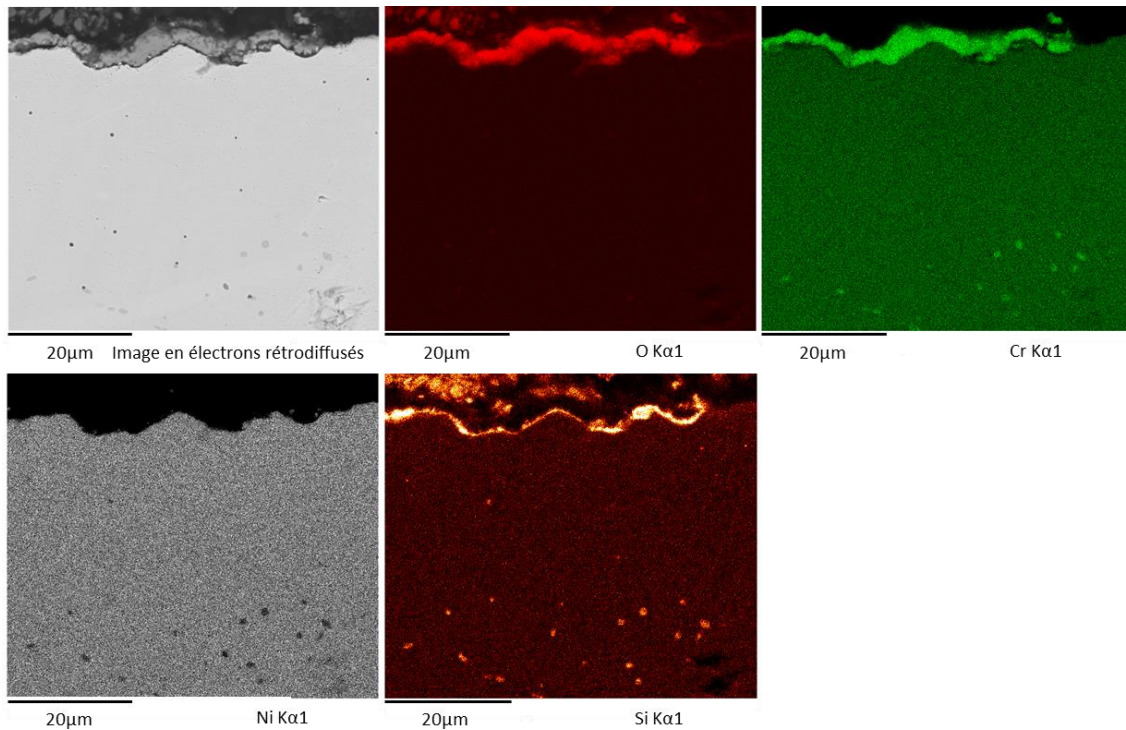


Figure III.2.10 : Cartographie X élémentaire de la coupe transversale de l'alliage NiCrSi oxydé sous air à 950 °C pendant 70 heures, au grandissement  $\times 1000$ .

#### Observation des coupes transversales après oxydation sous $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$

Après oxydation de l'alliage NiCr sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$ , à 900 °C, une couche d'oxyde gris foncé est visible (cf. Figure III.2.11). Cet oxyde est moins poreux à proximité du métal qu'au voisinage de l'interface externe. Des protubérances métalliques traversent la couche d'oxyde. Sous cette zone métallique, des traces d'oxyde laissent supposer qu'une oxydation interne a eu lieu le long des joints de grains de l'alliage. L'analyse élémentaire montre que la composition de la couche d'oxyde et des précipités correspondent à celle de la chromine. Elle a aussi révélé la présence de nickel dans sa composition.

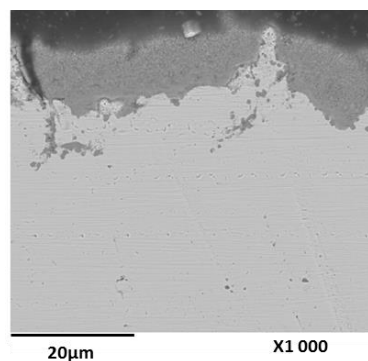


Figure III.2.11 : Image en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage NiCr oxydé sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$ , à 900 °C, pendant 70 heures au grandissement  $\times 1000$ .

À 950 °C, la couche obtenue sur l'alliage NiCr a une épaisseur d'environ 1  $\mu\text{m}$  à certains endroits mais mesure plus de 10  $\mu\text{m}$  à d'autres (cf. Figure III.2.12). La couche fine est fissurée perpendiculairement à l'interface oxyde/métal. Dans la couche épaisse, la partie compacte de couleur gris homogène est composée de chromine.

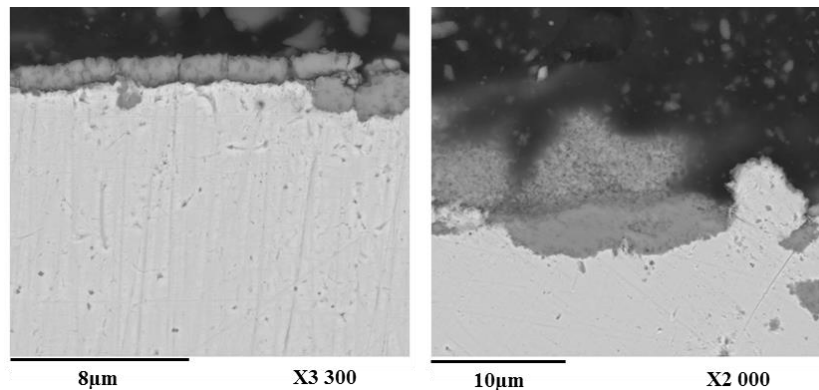


Figure III.2.12 : Image en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'alliage NiCr oxydé sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$  à 950 °C pendant 70 heures.

Avec l'alliage NiCrSi, on note la présence de précipités riches en silicium dans l'alliage. Après oxydation à 900 °C (cf. Figure III.2.13), ces précipités se situent en profondeur (20  $\mu\text{m}$  sous la couche d'oxyde). Les analyses élémentaires ont permis l'identification de la phase  $\text{Cr}_3\text{Si}$ . À 950 °C (cf. Figure III.2.14), ces précipités semblent plus gros. Tous les précipités formés à cette température semblent s'aligner le long des joints de grains du métal.

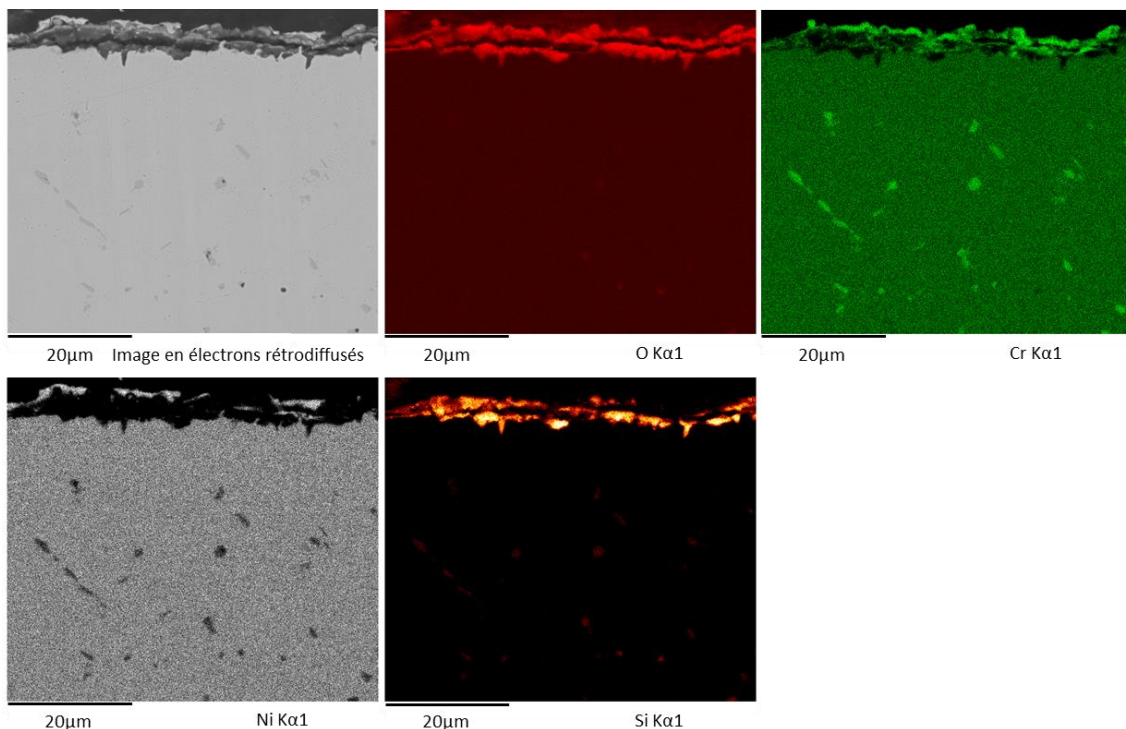


Figure III.2.13 : Cartographie X élémentaire de la coupe transversale de l'alliage NiCrSi oxydé sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$  à 900 °C, pendant 70 heures, au grandissement  $\times 1000$ .

À 900 °C, la couche d'oxyde formée sur l'alliage NiCrSi sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$  semble composée de deux parties (cf. Figure III.2.11). La couche la plus épaisse (environ 4  $\mu\text{m}$ ) est constituée de  $\alpha$ -cristobalite.

Elle apparaît sous la forme d'une couche continue de couleur noir, en contact avec le métal. Par endroit, elle pénètre profondément dans la matrice sous la forme de points d'ancrage. Cette couche continue semble s'être fissurée parallèlement à la surface de l'échantillon. L'absence d'oxyde à l'intérieur indique que cette fissuration a eu lieu lors du refroidissement, ou lors du polissage de l'échantillon.

Au-dessus de la couche de silice, on observe une fine couche grise de chromine, non continue. Son épaisseur est faible comparativement à celle de la silice.

Enfin, des cristaux gris clair sont visibles à la surface externe de la couche. Les analyses élémentaires ont montré qu'ils renferment du nickel ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ).

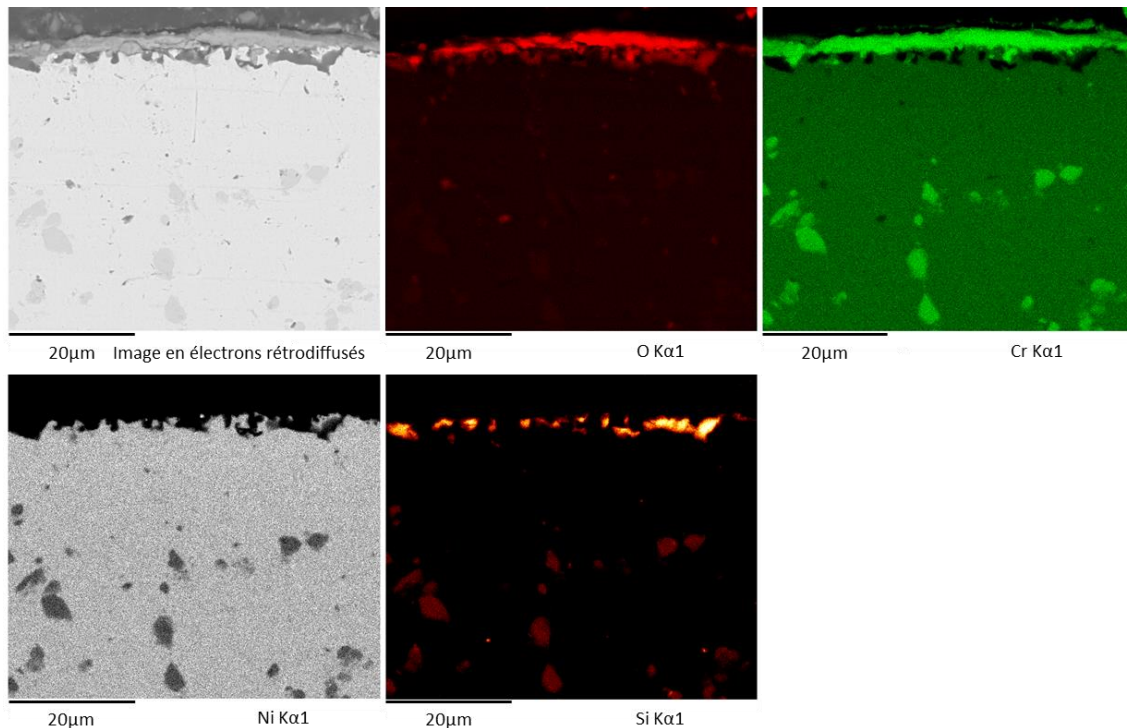


Figure III.2.14 : Cartographie X de la coupe transversale de l'alliage NiCrSi oxydé sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$  à  $950\text{ °C}$  pendant 70 heures, au grandissement  $\times 1000$ .

À  $950\text{ °C}$ , la  $\alpha$ -cristobalite ne forme plus une couche continue et les grains de silice sont inscrits plus profondément dans la matrice métallique (cf. Figure III.2.12). Les oxydes contenant du nickel ne sont pas observés. La couche de chromine formée à  $950\text{ °C}$  sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$  n'est pas fissurée et ne montre pas de décollement.

### III.2.2.3.3. Résumé de l'étude morphologiques

L'oxydation des alliages base nickel NiCr (sans silicium) conduit à la formation d'une couche de chromine située en-dessous d'une couche d'oxyde contenant du chrome et du nickel. Une zone métallique résiduelle riche en nickel semble marquer l'interface initiale. La présence du nickel est moins importante dans les couches formées à  $950\text{ °C}$ . Les épaisseurs des couches sont généralement plus faibles après une oxydation sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$ .

Quand le silicium est présent dans l'alliage (NiCrSi), l'épaisseur de la couche de chromine formée sous air est relativement faible et une fine couche de silice amorphe apparaît. En revanche, sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$ , l'épaisseur de la couche de  $\alpha$ -cristobalite est significativement plus grande que celle de la chromine à  $900\text{ °C}$ . À  $950\text{ °C}$ , la  $\alpha$ -cristobalite ne forme plus une couche continue et la couche de chromine devient plus épaisse.

### III.2.3. Discussions sur l'étude de l'oxydation des alliages NiCr et NiCrSi

Sur un alliage modèle Ni-26Cr, la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est l'oxyde protecteur attendu quelle que soit la température imposée [14], [78], [91], [92], [94]. Ceci est vérifié par nos analyses DRX (cf. Figure III.2.3 et Figure III.2.4). Les cinétiques d'oxydation, tout comme la taille des grains sont plus faibles à 900 °C qu'à 950 °C (cf. Figure III.2.1, Figure III.2.2 et Figure III.2.6). Comme proposé dans la littérature, les 2% de silicium contenus dans l'alliage NiCrSi permettent de former une couche de silice [30]–[32], [35]–[39], [42]–[44], [182], [213]. Cependant, les observations faites montrent des comportements différents en fonction de l'atmosphère oxydante. Les résultats obtenus seront donc discutés à partir des essais d'oxydation sous air puis ils seront comparés à ceux obtenus lors d'une oxydation sous  $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$ .

#### III.2.3.1. Oxydation des alliages NiCr sous air

##### Oxydation à 900 °C

À 900 °C, la courbe de prise de masse suit une loi parabolique. Le processus est régi par la diffusion des espèces dans la couche d'oxyde d'épaisseur croissante [12]–[14], [17], [18], [56], [67], [72], [82], [121], [247]. Cette couche est composée de chromine, de NiO et de spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (cf. Figure III.2.3). Leur localisation est précisée par l'examen micrographique de la Figure III.2.7. La couche de chromine est au contact de l'alliage. Les oxydes contenant le nickel (NiO et  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ) sont situés à l'interface externe. Il existe un liseré métallique riche en nickel au milieu de ces deux couches. Ceci marque l'interface initiale de l'alliage avant oxydation.

Selon la littérature et le diagramme d'Ellingham (cf. Figure III.1.18), les premiers germes d'oxyde formés sur l'alliage NiCr seraient composés de NiO à proximité des arêtes de l'échantillon [14], [17], [18], [109]–[111], [115], [120]. Ces germes initiaux se développent ensuite vers le centre de la surface de l'échantillon [17], [18], [110], [115], [120] jusqu'à former une couche continue. Cette couche externe s'établirait avant la couche protectrice de chromine. Calvarin [116] confirme bien que cette première étape conduit à la formation de NiO par diffusion externe du nickel vers l'extérieur (cf. Figure III.2.15). Cette couche permet la diffusion de l'oxygène en direction de l'interface NiO/alliage [65]. D'après Wood et al. [14], l'alliage s'oxyde à nouveau pour donner une couche stratifiée comprenant une couche externe compacte de NiO et une couche interne poreuse contenant des oxydes riches en nickel et en chrome. L'oxydation interne du chrome conduit à la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui a réagi partiellement avec NiO pour former  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  [14], [47], [56], [65] suivant la réaction  $\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

Toujours selon Calvarin [116], la seconde étape implique la croissance de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cette couche se construit par un mécanisme de diffusion interne majoritaire de l'oxygène. En effet, la diffusion des lacunes cationiques dans la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est alors diminuée à la suite du dopage de la chromine par les ions  $\text{Ni}^{2+}$ . Ce dopage conduit à une diminution du nombre de lacunes cationiques à cause des compensations de charge liées à la présence d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  de valence inférieure à  $\text{Cr}^{3+}$  [119], [236], [17], [117]. Ceci a également été observé par Wood [14] qui propose que l'oxygène diffuse à travers la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dopée aux ions nickel car l'oxydation interne est observée quel que soit l'alliage base nickel étudié. Suivant les conditions d'oxydation et de température, les alliages Ni20Cr forment des couches continues de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et s'oxydent lentement [14], [17], [18], [121]. La loi parabolique est alors uniquement attribuée à la croissance de cette couche protectrice [12], [13], [56], [72], [82]. D'après l'étude bibliographique [17], [62], [75], [78]–[81], [247], la croissance par diffusion cationique externe du chrome est faible. Elle croît donc principalement par la diffusion via les lacunes d'oxygène dans le volume et les joints de grains de la chromine [17], [62], [65], [110], [117], [118].

La couche externe de NiO n'est pas toujours observée. Elle a tendance à se décoller car elle ne croît plus quand la couche de chromine est complètement établie. Elle peut aussi totalement réagir avec  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour donner  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . De plus, l'alliage étudié ici contient plus de chrome (26% massique) que celui étudié par Calvarin (20% massique). Cela permet d'envisager une croissance plus rapide de la couche de chromine et donc une présence plus faible de NiO.

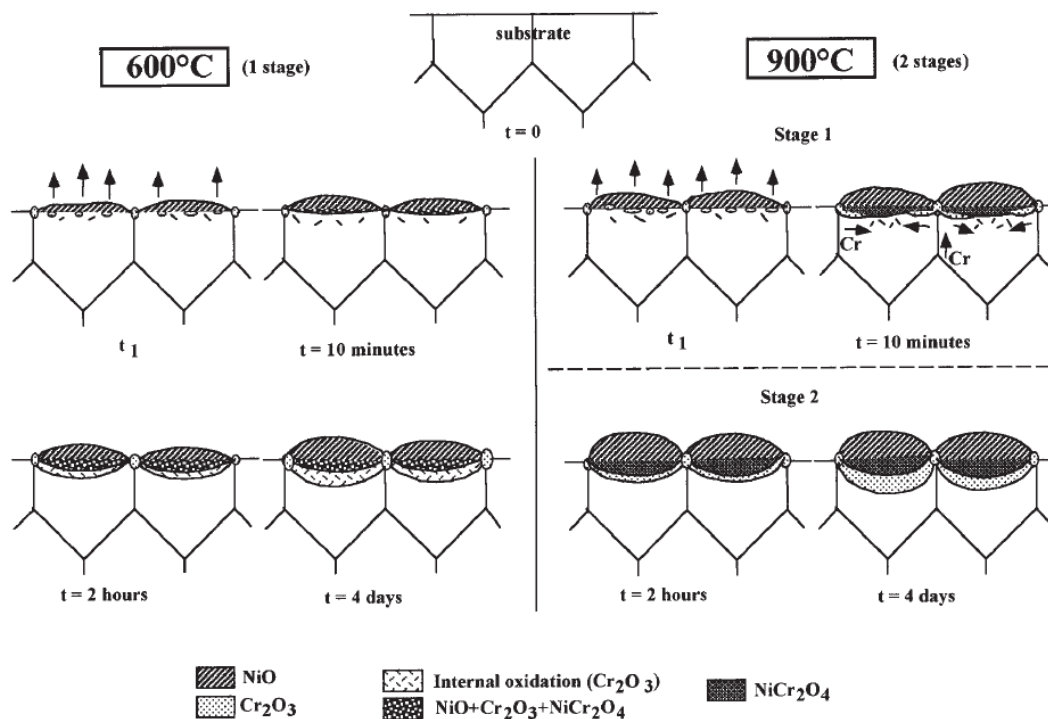


Figure III.2.15 : Schéma montrant les différentes étapes de la formation de la couche d'oxyde sur un alliage base nickel [116].

Lors du refroidissement, la couche de chromine présente de fortes contraintes résiduelles de compression : -1630 GPa (cf. Tableau III.2.5) [17], [77], [84], [97], [126], [127], [237]. Nous pouvons considérer que la contribution des contraintes de croissance à ces contraintes résiduelles est une conséquence de la croissance interne de la chromine et de l'expansion volumique de l'oxyde formé par rapport au métal consommé [123], [125], [235]. Les valeurs relativement élevées des contraintes résiduelles sont également liées à la bonne adhérence de la couche de chromine. En effet, nous avons observé que la couche de chromine forme des points d'ancrage à l'aplomb des joints de grains de l'alliage (cf. Figure III.2.7). La croissance interne de l'oxyde de chrome et la présence de points d'ancrage favorisent son adhérence.

#### Oxydation à 950 °C

Lors d'une oxydation sous air à 950 °C, nous observons l'accroissement de l'épaisseur de la couche d'oxyde et de la taille des cristaux à sa surface sur l'alliage NiCr. Cette température conduit à une augmentation de la pénétration des points d'ancrage (cf. Figure III.2.8) et les valeurs des constantes paraboliques (cf. Tableau III.2.3). L'interprétation du diffractogramme (cf. Figure III.2.3) montre la présence des mêmes oxydes qu'à 900 °C. Nous retrouvons les pics de la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , et avec moins d'intensité, les pics associés à NiO et  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Le mécanisme de croissance des couches reste le même qu'à 900 °C. L'échantillon présenté sur les micrographies a malheureusement subi une oxydation anormale par rapport aux autres échantillons de ce lot. Cet échantillon ne peut être considéré comme représentatif d'une oxydation sous air à cette température. Il permet néanmoins de situer NiO à l'interface externe d'une couche d'oxyde (cf. Figure III.2.8).

Il est plus probable qu'en augmentant la température, la chromine se forme plus rapidement. Dans ce cas, cela ralentirait la formation de NiO et de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Avec l'alliage NiCr, les valeurs des prises de masse sont très similaires après 70 heures d'oxydation à 900 °C et à 950 °C. Ceci est dû au fait qu'à 950 °C, nous pouvons aussi tenir compte de la volatilisation de la chromine (cf. Figure III.2.16).

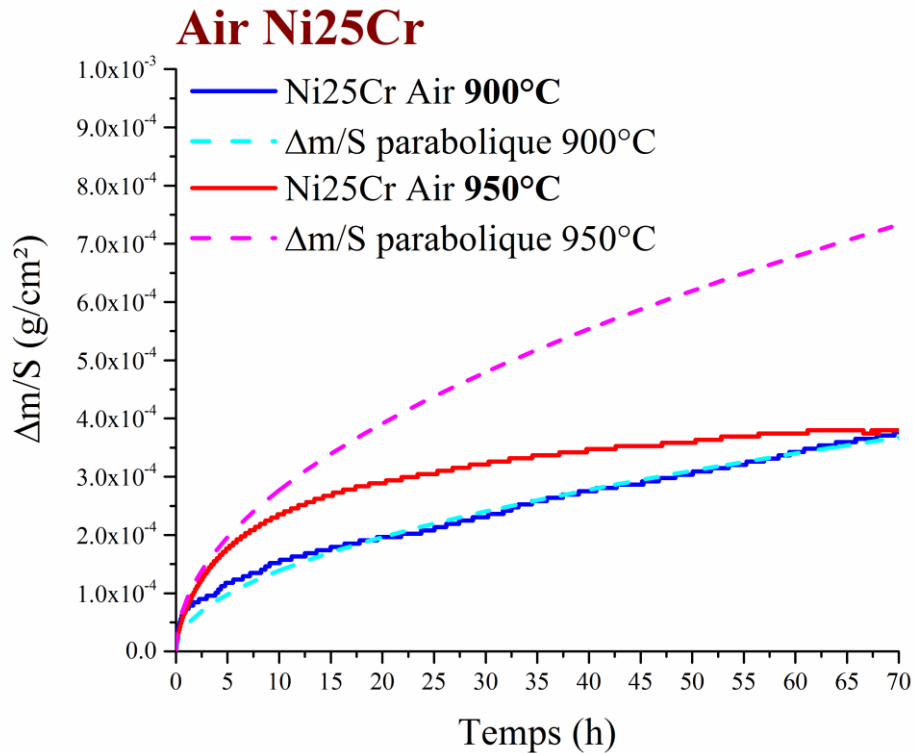


Figure III.2.16 : Courbes de prise de masse en fonction du temps pendant l'oxydation isotherme de l'alliage modèles NiCr sous air à 900 et 950 °C. Les courbes en pointillés représentent les modélisations paraboliques théoriques ne prenant pas en compte la volatilisation.

On pourrait envisager que la couche externe composée de NiO et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> limite cette volatilisation de la chromine mais ces phases sont très peu présentes à 950 °C.

La morphologie des grains de chromine est aussi influencée par la température d'oxydation [118], [119]. Sur les micrographies obtenues au MEB (cf. Figure III.2.5), des cristaux en forme de plaquettes sont apparents à 950 °C et sont le résultat du grossissement des grains.

Les contraintes résiduelles dans l'alliage et dans la chromine (cf. Tableau III.2.5) sont plus faibles lorsque la température est plus élevée. Dans ce cas, les faibles contraintes relevées dans la couche de chromine sont attribuées à son caractère poreux et à une ductilité augmentée. (cf. Figure III.2.8).

D'un point de vue cinétique, les résultats que nous avons obtenus sur l'alliage NiCr oxydé sous air à 900 et 950 °C sont en accord avec ceux de la littérature (cf. Figure III.2.17).

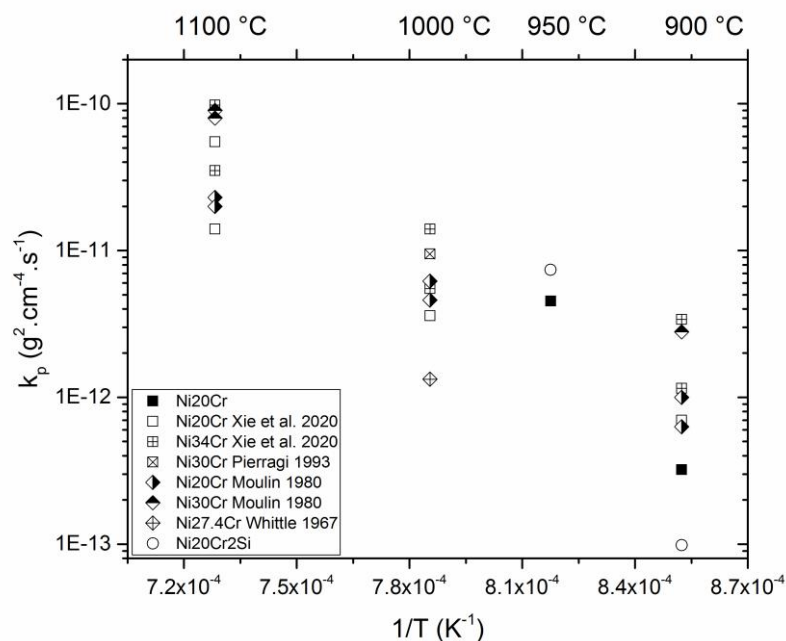


Figure III.2.17 : Comparaison des constantes de vitesse parabolique pour les alliages NiCr et NiCrSi oxydés sous air [30], [57], [98], [233], [239].

### III.2.3.2. Oxydation des alliages NiCrSi sous air

La présence de 2% de silicium dans l'alliage NiCrSi entraîne des conséquences sur la structure des couches d'oxyde. Nous observons également une nouvelle phase  $\text{Cr}_3\text{Si}$ , dispersée à l'intérieur de l'alliage après oxydation (cf. Figure III.2.10). L'ajout du silicium, élément alphasène, aux alliages NiCr entraîne un affaiblissement global des liaisons métalliques et une augmentation du paramètre maille de l'alliage NiCr. Ainsi, il augmente le nombre de joints de grains qui représentent des chemins de diffusion privilégiés et permettent un apport rapide en chrome vers l'extérieur de l'alliage [17], [64], [110], [112]–[116]. Ceci contribue à une augmentation du coefficient de diffusion du chrome dans l'alliage.

Cette diffusion permet un apport à l'interface oxyde/métal suffisant pour compenser la consommation de chrome due à la formation de la couche de chromine. L'appauvrissement en chrome de la matrice qui était observé sur les alliages sans silicium n'apparaît plus dans ce cas (cf. Figure III.2.7). Ce phénomène faciliterait également la cicatrization des couches de chromine et améliorerait la résistance à l'oxydation [28], [29], [190], [229]. La diffusion du chrome dans l'alliage étant accélérée, les oxydes formés ne sont plus les mêmes que sur l'alliage NiCr. La seule phase identifiée par DRX (cf. Figure III.2.3) est désormais la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La formation d'une couche de chromine continue serait maintenant assez rapide pour se développer avant l'apparition de NiO. Comme NiO ne se forme plus,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ne peut pas se former non plus.

Les micrographies ont aussi permis de montrer clairement la présence de la silice  $\text{SiO}_2$  (cf. Figure III.2.9 et Figure III.2.10). Après oxydation sous air, cette silice est amorphe car elle n'apparaît pas sur les diffractogrammes de rayons X. Cette couche se trouve située entre l'alliage et la couche externe de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Sur les coupes transversales, la phase  $\text{Cr}_3\text{Si}$  est absente à l'intérieur de l'alliage dans les 20 premiers microns situés sous la couche d'oxyde. Cela indique que le silicium et le chrome de cette phase ont été consommés pour former la silice et la chromine.

D'après la littérature, la diffusion du chrome au travers de la couche de  $\text{SiO}_2$  est généralement très lente [52], [53], [68], [71], [171], [185], [189], [192], [193]. Cela a pour effet de diminuer les vitesses d'oxydation et de conduire à une couche externe de chromine plus fine. Les constantes paraboliques que nous avons obtenues à 900 °C sont effectivement plus faibles avec l'alliage NiCrSi ( $3.14 \times 10^{-13} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ ) que pour l'alliage NiCr ( $5.35 \times 10^{-13} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ ). Certains auteurs indiquent que le silicium permet aussi de diminuer la teneur en chrome de l'alliage nécessaire à la formation de la chromine [28], [29]. Les couches d'oxyde formées contiennent alors beaucoup moins de porosités. **Sous air**, la croissance de la chromine, située au contact de l'air se fait par un mécanisme de diffusion cationique externe et conduit à une accumulation de lacunes entre la chromine et la silice.

Ceci se confirme dans notre étude, la couche de silice formée sous air, sur l'alliage NiCrSi a un effet néfaste sur l'adhérence de la couche de chromine (cf. Figure III.2.5). La formation de fissures à l'intérieur de la chromine est aussi favorisée par l'augmentation de l'épaisseur de la couche de silice amorphe [54]. Ceci conduit à une augmentation significative des pertes d'adhérence [32], [33], [36], [47], [62], [75], [77], [81], [97], [112], [122], [128], [173], [190], [205], [208], [237], [248], [249].

Les décollements ne se traduisent pas par des pertes de masse en cours d'oxydation. Ces dernières ont eu lieu lors du refroidissement à cause des contraintes thermiques et de la grande différence de coefficient d'expansion thermique entre la chromine et la silice amorphe [123], [125]. Le coefficient d'expansion thermique de la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est  $\text{CET}_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  alors que celui de la silice amorphe est très faible,  $\text{CET}_{\text{SiO}_2} = 0.55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Des contraintes résiduelles élevées sont généralement observées dans les couches d'oxyde restées adhérentes alors que dans les couches peu adhérentes, les contraintes sont généralement plus faibles [126]. Dans notre étude, la proportion de couche de chromine qui a quitté la surface analysée est conséquente. Ceci peut conduire à des valeurs surprenantes pour les contraintes déterminées sur les alliages NiCrSi après oxydation sous air :  $\sigma_{\text{res}} \text{Cr}_2\text{O}_3 = -260 \pm 60 \text{ MPa}$  à 900 °C et  $\sigma_{\text{res}} \text{Cr}_2\text{O}_3 = -2120 \pm 80 \text{ MPa}$  à 950 °C (cf. Tableau III.2.5). Afin d'expliquer ces valeurs, nous pouvons considérer que l'analyse des contraintes est évidemment impossible dans les portions de couche de chromine qui se sont dissociées. Les contraintes de compression correspondent en fait à celles déterminées dans les seuls morceaux de couche de chromine conservés sur la surface après refroidissement.

Néanmoins, certains de ces morceaux de couche peuvent être réellement adhérents au métal et contrairement à d'autres. La détermination des contraintes dans la chromine semble donc peu fiable dans ces conditions.

A 950 °C, le mécanisme d'oxydation sous air reste le même qu'à 900 °C. La prise de masse enregistrée en ATG est plus élevée qu'à 900 °C (cf. Figure III.2.2). Ceci est dû à la formation locale de nodules d'oxyde qui augmentent la prise de masse globale. Toutefois, sur les alliages NiCrSi, les morceaux de couche de chromine observés sur les coupes transversales semblent moins épais que sur les alliages NiCr. Afin d'expliquer ce phénomène, nous pouvons noter qu'une très grande partie de la couche de chromine s'est décollée au refroidissement (cf. Figure III.2.5 et Tableau III.2.4). D'autre part, la silice n'est pas susceptible de se volatiliser lors de l'oxydation sous air puisque la formation de  $\text{SiO}_{(\text{g})}$  volatil demande une très faible activité en oxygène ( $p(\text{O}_2) = 10^{-30} \text{ atm}$ ) [32], [33], [48], [55], [61], [182].



### Résumé :

Nous pouvons conclure que sous air, la présence du silicium dans l'alliage NiCrSi conduit à la formation d'une couche de silice amorphe à l'interface interne. La vitesse d'oxydation est alors plus faible que pour l'alliage NiCr car la diffusion du chrome au travers de la couche de SiO<sub>2</sub> est très lente. La formation de la couche de chromine est largement favorisée sur l'alliage NiCrSi au détriment des oxydes contenant du nickel. Sous air, la chromine semble croître par un mécanisme de diffusion cationique externe et conduire à une accumulation de lacunes entre la chromine et la silice.

De plus, la grande différence de coefficients d'expansion thermique entre la chromine et la silice amorphe induit des décollements importants de la chromine au cours du refroidissement. La détermination des contraintes résiduelles, sur les surfaces présentant des décollements importants devient alors difficile à interpréter.

### III.2.3.3. Oxydation des alliages NiCr sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>

Le faible taux d'oxygène mesuré dans N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> (15 ppmv de O<sub>2</sub>), permet généralement d'oxyder le chrome des alliages (cf. Figure III.1.18) [31]. D'autres études proposent que la nitruration des alliages dans des atmosphères comme le N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> puisse devenir significative au-dessus de 900 °C [23], [84], [136], [137], [139], [140]. L'azote est un élément soluble dans la chromine sous forme d'interstitiels [136]. Il peut ensuite pénétrer dans le métal suite à sa fissuration et sa fragilisation [76], [84], [137]–[139] mais aussi par un processus de diffusion [23], [84], [137]. La formation de nitrure de chrome ne se produit qu'à l'occasion des gains de masse rapides [73]. Sur le chrome pur, il est connu que la mauvaise adhérence de la couche de chromine est liée à la présence des nitrures de chrome [81], [96], [101]. Aucun nitrure n'a été révélé au cours de nos analyses car le nickel réduit la solubilité de l'azote et sa vitesse de diffusion dans les alliages [142]. Cette absence de nitrures contribue ainsi à la bonne adhérence des couches de chromine que nous avons observée dans cet environnement gazeux.

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'oxydation est beaucoup plus faible sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>, que sous air à 900 °C. Ceci est dû à la faible quantité d'oxygène disponible à la surface [111], [135]. Sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>, le comportement linéaire initial enregistré en ATG est très court (cf. Figure III.2.2). Sur un plan structural, l'oxyde de nickel NiO ne s'est pas formé en quantité détectable (cf. Figure III.2.11 à Figure III.2.14). Toutefois la présence de spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> laisse supposer que NiO s'est formé initialement et a ensuite réagi avec la chromine. La faible pression partielle d'oxygène semble être un facteur favorable à la formation de la couche de chromine au détriment des autres oxydes. À 950 °C la chromine est très majoritaire (cf. Figure III.2.4). Le processus d'oxydation de l'alliage NiCr à 900 °C ne semble pas être limité par la diffusion des éléments dans la couche d'oxyde. Dans ce cas, l'étape d'adsorption de l'oxygène semble être le facteur limitant.

La présence d'oxyde de chrome dans les joints de grains du métal permet de confirmer que la diffusion interne est favorisée sous une atmosphère contenant une faible pression partielle d'oxygène.

Nos résultats montrent également que l'adhérence des couches est très satisfaisante lors de l'oxydation sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>; quelle que soit la température. Ceci peut être expliqué par leur plus grande finesse et par la capacité accrue de la couche de chromine à se déformer plastiquement sous faible p(O<sub>2</sub>) [13]. À 900 °C, les contraintes résiduelles sont de -1330 MPa dans la chromine et de -80 MPa dans le métal (cf. Tableau III.2.5). À 950 °C, les contraintes relevées dans la chromine sont plus faibles (-530 MPa) car la couche est plus ondulée. Les contraintes déterminées dans l'alliage augmentent légèrement (-230 MPa). Ceci semble en accord avec un processus de croissance interne de l'oxyde associé à des contraintes qui augmentent dans l'alliage lorsque le front de l'oxydation avance.

Il a été proposé par certains auteurs que la morphologie de l'oxyde présent à la surface puisse varier en fonction de la pression d'oxygène [135]. Nos échantillons de NiCr oxydés sous  $N_2-5\%H_2$  montrent une surface poreuse et l'absence de gros cristaux (cf. Figure III.2.6). Les coupes transversales indiquent que la porosité ne concerne que la partie externe de la couche. Cette morphologie est très différente de celle observée sous air.

Dans le cas d'une oxydation sous  $N_2-5\%H_2$ , l'augmentation de la température de 900 à 950 °C ne modifie pas le mécanisme d'oxydation (cf. Figure III.2.2). Par ailleurs, il faut noter que, les prises de masse restent plus faibles que lors d'une oxydation sous air. Ceci s'explique par la faible teneur en oxygène de l'environnement gazeux. Les pertes de masses par volatilisation ne sont pas envisagées sous  $N_2-5\%H_2$ .

#### III.2.3.4. Oxydation des alliages NiCrSi sous $N_2-5\%H_2$

Les couches obtenues sur les alliages NiCrSi après une oxydation sous  $N_2-5\%H_2$  sont composées de chromine et de silice. La silice se situe à l'interface métal/chromine. Étant donné que  $SiO_2$  est stable à une pression partielle d'oxygène inférieure à celle de  $Cr_2O_3$ , la silice se forme préférentiellement à l'interface alliage/oxyde et au sein même de l'alliage. Les oxydes contenant du nickel ne sont plus observés ni en DRX (cf. Figure III.2.4), ni sur les micrographies (cf. Figure III.2.13 et Figure III.2.14). Ce résultat est en accord avec les observations précédentes réalisées sur l'alliage NiCr. Une atmosphère pauvre en oxygène est favorable à la constitution d'une couche de chromine par diffusion anionique. Il est désormais possible d'ajouter que ces conditions favorisent aussi la croissance de la couche de silice puisqu'elle est plus épaisse sous  $N_2-5\%H_2$  (4  $\mu m$ ) que sous air (1 à 2  $\mu m$ ).

Cette silice présente une structure cristalline différente de celle obtenue sous air. En effet, si elle est amorphe lorsqu'elle se forme sous air, elle est cristallisée quand elle se forme sous  $N_2-5\%H_2$ . La structure  $\alpha$ -cristobalite est alors bien identifiée par DRX à 900 et 950 °C. Il est généralement assez difficile d'expliquer les raisons de la cristallisation de la silice sous forme de  $\alpha$ -cristobalite. La bibliographie montre essentiellement des résultats pour lesquels la silice formée lors de l'oxydation est amorphe. De plus, un nombre réduit d'études traitent de l'oxydation dans l'environnement gazeux  $N_2-5\%H_2$ . Afin d'expliquer la formation de la  $\alpha$ -cristobalite à partir de la silice, Bettermann a publié un article traitant de la transformation d'une silice amorphe en une silice cristallisée en milieu hydrothermal [197].

Cet article n'est pas directement comparable aux conditions d'oxydation de cette thèse mais ces auteurs montrent que la formation de la  $\alpha$ -cristobalite peut avoir lieu à une température relativement basse si le système contient de l'eau. Nous pouvons donc envisager que l'hydrogène présent dans  $N_2-5\%H_2$  puisse jouer un rôle dans cette transformation. Sur les alliages base nickel, l'hydrogène peut réagir avec une partie des oxydes et former de l'eau (NiO est moins stable que  $H_2O$ ). Ces molécules d'eau entrent ensuite dans la structure de la silice et provoquent sa cristallisation. Sur les alliages base fer, FeO est plus stable que  $H_2O$ , la formation de la  $\alpha$ -cristobalite n'est alors pas observée.

Dans cet environnement gazeux, la diffusion de l'azote vers l'intérieur du substrat pourrait être envisagée. Toutefois, aucun nitrure n'a été détecté par analyse élémentaire ou par DRX. Ceci est dû à la présence du silicium qui empêche la formation du nitrure  $Cr_2N$  dans le substrat et permet la formation de la phase intermétallique  $Cr_3Si$  empêchant la diffusion de l'azote [23], [86], [138].

La formation des nitrures de chrome est donc très nettement empêchée par la présence du nickel et du silicium [86], [194]. Sur l'alliage NiCrSi, la phase  $Cr_3Si$  est effectivement bien visible sur les micrographies des coupes transversales (cf. Figure III.2.13 et Figure III.2.14). En revanche, elle n'apparaît pas dans les 20  $\mu m$  de l'alliage situés sous la couche de silice. L'explication est que cette phase a été consommée lors de la formation de la couche de silice et de la chromine.

L'effet du silicium est bénéfique sur la cinétique d'oxydation à 900 °C. Le  $k_p$  n'a pas été calculé après oxydation sous  $N_2-5\%H_2$ , car la cinétique n'est pas parabolique sur toute la durée, mais la prise de masse finale est très faible. Elle est plus faible que dans le cas de l'alliage NiCr. À 900 °C la présence d'une sous couche de  $\alpha$ -cristobalite épaisse et continue donne de meilleures propriétés de barrière contre l'oxydation que le fait la chromine seule (cf. Figure III.2.13).

À 900 °C, la diffusion des éléments dans la couche d'oxyde est donc très lente. Ce n'est pas le cas à 950 °C. En effet, la prise de masse finale enregistrée en ATG sur l'alliage NiCrSi est aussi élevée que pour un échantillon oxydé sous air à 950 °C. Afin d'expliquer ce phénomène, nous avons relevé qu'à 950 °C la  $\alpha$ -cristobalite forme plutôt des îlots isolés à l'interface interne (cf. Figure III.2.14). Elle ne constitue alors pas une barrière de diffusion vis-à-vis du chrome. Dans ce cas, nous avons observé que la prise de masse correspond à la formation d'une couche de chromine plus épaisse.

Les couches d'oxyde obtenues sous  $N_2-5\%H_2$  sont très adhérentes (cf. Figure III.2.6). Cette particularité est dû à la présence de la  $\alpha$ -cristobalite qui favorise l'adhérence de la chromine [52], [53], [68], [71], [171], [185], [189], [192], [193]. La présence de points d'ancrage de la silice à l'interface métal/oxyde, améliore également l'adhérence de la couche d'oxyde [15], [16], [23], [35], [58]. L'adhérence entre la chromine et la  $\alpha$ -cristobalite est très satisfaisante car le coefficient d'expansion thermique de la chromine ( $CET = 9,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) est très proche de celui de la  $\alpha$ -cristobalite ( $CET = 7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) [31].

Après oxydation à 900 °C, les contraintes résiduelles montrent que la couche de chromine est en compression (-1220 MPa) alors que l'alliage ne l'est que très peu. À 950 °C, la contrainte déterminée dans la chromine est plus faible (-490 MPa) et celle de l'alliage augmente (-520 MPa). Cette observation semble cohérente avec un processus de croissance interne dans lequel les contraintes augmentent dans l'alliage lorsque le front de l'oxydation se propage vers l'intérieur.

### III.2.4. Conclusions sur l'étude de l'oxydation des alliages NiCr et NiCrSi

Deux alliages modèles (NiCr et NiCrSi) ont été oxydés dans deux atmosphères différentes (air et  $N_2-5\%H_2$ ), à 900 et 950 °C. Une oxydation à 950 °C conduit généralement à l'augmentation de la vitesse d'oxydation.

#### Oxydation sous air

- L'alliage NiCr, oxydé sous air, conduit à la formation d'une couche de chromine recouverte des oxydes NiO et  $NiCr_2O_4$ . La croissance de l'ensemble correspond à des cinétiques d'oxydation relativement rapides. Le processus d'oxydation implique la formation initiale d'une couche de NiO.  $NiCr_2O_4$  se forme par réaction entre NiO et  $Cr_2O_3$ . La couche de chromine croît ensuite par diffusion anionique interne sous la couche initialement formée correspond au modèle proposé par Calvarin [116].
- Sur l'alliage NiCrSi, oxydé sous air, la couche d'oxyde est constituée de chromine et de silice amorphe à l'interface interne. La croissance de la chromine, située en contact avec l'air, se fait par un mécanisme de diffusion cationique externe.

Les oxydes contenant du nickel ne se forment pas grâce à la présence du silicium qui favorise l'apport en chrome depuis l'alliage dans la phase de germination. À 900 °C, le ralentissement de la vitesse d'oxydation provient de la présence de la silice amorphe qui limite l'apport chrome à l'interface silice/chromine. En revanche, cette couche de silice provoque une perte d'adhérence de la chromine au refroidissement à cause du très faible coefficient d'expansion thermique de la silice amorphe ( $0,55 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ). L'accumulation de lacunes entre la chromine et la silice, suite à la diffusion externe du chrome, joue alors un rôle néfaste. Les décollements importants de la chromine ne permettent pas de déterminer précisément le niveau des contraintes résiduelles dans la couche après refroidissement.

#### Oxydation sous $N_2-5\%H_2$

- L'alliage NiCr, oxydé sous  $N_2-5\%H_2$ , se recouvre d'une couche de chromine associée à très peu de  $NiCr_2O_4$ . Un processus de croissance de la couche en faveur d'une diffusion mixte ou anionique est envisagé. Cette couche présente quelques ondulations et son adhérence est améliorée par rapport ce qui est rencontré lors de l'oxydation sous air. Dans l'oxyde de chrome, les contraintes résiduelles sont alors légèrement plus faibles que celles relevées après une oxydation sous air.
- L'alliage NiCrSi, oxydé sous  $N_2-5\%H_2$ , conduit à la formation de deux sous-couches. À 900 °C, on observe alors une couche de chromine poreuse en surface et une couche continue et épaisse de  $\alpha$ -cristobalite à l'interface interne. La  $\alpha$ -cristobalite a un coefficient d'expansion thermique proche de celui de la chromine (et du métal), l'adhérence de la couche d'oxyde est alors très bonne. La cristallisation de la silice semble provenir de la présence de l'hydrogène dans le mélange gazeux. Celui-ci conduit la formation d'eau connue pour être favorable à la cristallisation de la silice.

Les oxydes contenant du nickel ne sont pas observés, car l'apport en chrome est largement favorisé par la présence du silicium dans l'alliage. Les résultats obtenus dans les conditions envisagées ci-dessus montrent que l'alliage NiCrSi, oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  donne naissance à une couche protectrice. Nous notons que l'oxydation de ce substrat à 950 °C, conduit à des îlots de  $\alpha$ -cristobalite isolés. La cinétique de formation de la chromine s'en trouve augmentée.

## **Chapitre III.3 :**

# **Comparaison entre l'oxydation des alliages FeCr-FeCrSi et NiCr-NiCrSi**

### **Table des matières du chapitre III.3**

III.3.1. Introduction .....	101
III.3.2. Rappels sur l'étude de l'oxydation .....	101
III.3.2.1. Rappels concernant l'oxydation des alliages FeCr et FeCrSi.....	101
III.3.2.2. Rappels concernant l'oxydation des alliages NiCr et NiCrSi.....	102
III.3.3. Comparaison entre les deux familles d'alliage .....	104
III.3.3.1. Comportement cinétique des alliages ferritiques et austénitiques .....	105
III.3.3.2. Mécanismes d'oxydation des alliages ferritiques et austénitiques .....	106
III.3.3.3. Formation de la silice.....	106
III.3.3.4. Adhérence des couches .....	107
III.3.3.5. Détermination des contraintes .....	107
III.3.4. Condition de pré-oxydation potentiellement efficace contre la carburation.....	108

### III.3.1. Introduction

Les Chapitres III.1 et III.2 ont abordé respectivement l'oxydation des alliages FeCr/FeCrSi et NiCr/NiCrSi. Ces études ont été réalisées en faisant varier les conditions expérimentales telles que l'environnement gazeux et la température d'oxydation. À noter que les alliages FeCrSi et NiCrSi contiennent 2% massique de silicium.

Comme indiqué dans leur formule d'origine (Fe26Cr, Fe26Cr2Si, Ni25Cr et Ni25Cr2Si), ces alliages modèles ont été élaborés dans le but de comparer le comportement des alliages en fonction de leur structure métallurgique.

Ce chapitre III.3 rappellera brièvement les résultats obtenus lors de l'oxydation de tous les alliages afin de comparer le comportement des alliages ferritiques par rapport aux alliages austénitiques.

### III.3.2. Rappels sur l'étude de l'oxydation

#### III.3.2.1. Rappels concernant l'oxydation des alliages FeCr et FeCrSi

Les alliages modèles (FeCr et FeCrSi) ont été oxydés sous deux atmosphères différentes (air et  $N_2-5\%H_2$ ) à 900 et 950 °C. La Figure III.3.1 montre qu'une oxydation à 950 °C conduit généralement à l'augmentation de la vitesse d'oxydation.

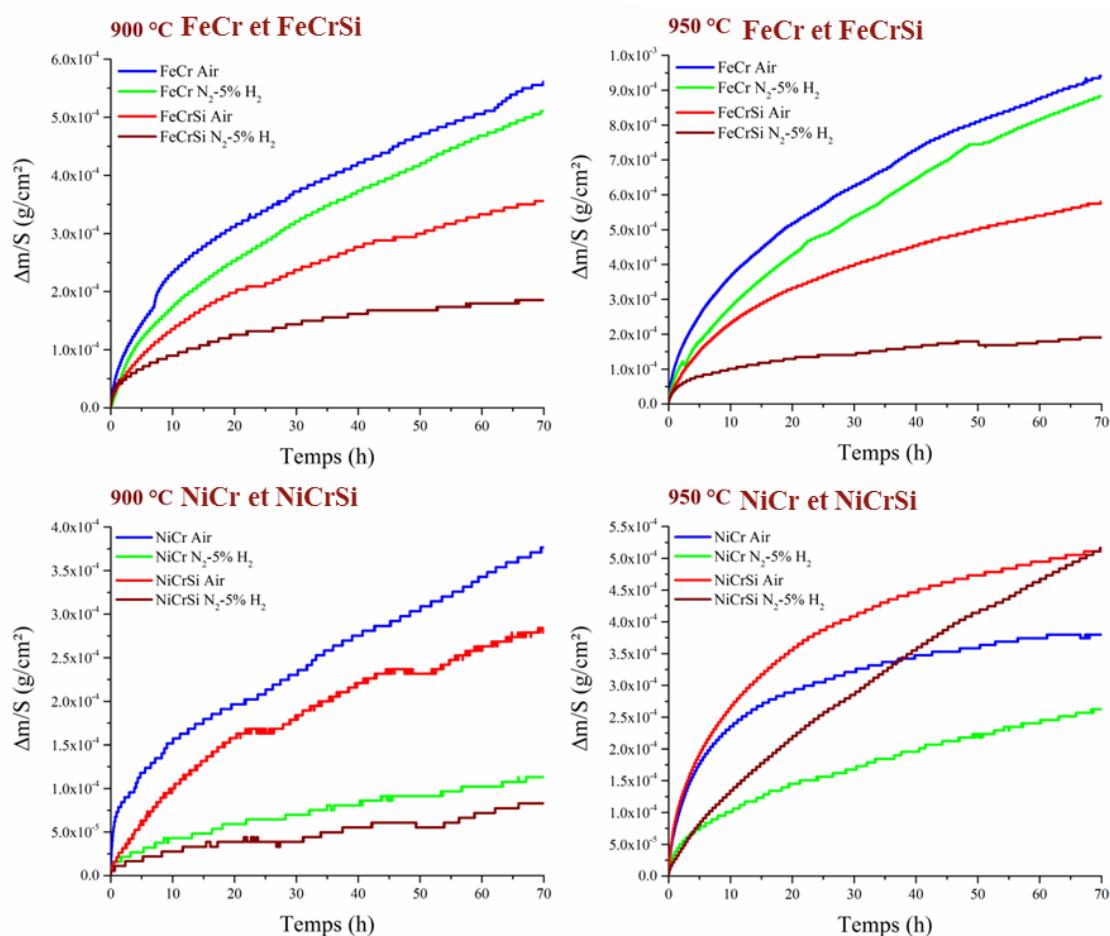


Figure III.3.1: Courbes de prise de masse en fonction du temps pendant l'oxydation isotherme des alliages modèles FeCr, FeCrSi, NiCr et NiCrSi sous air sec et sous  $N_2-5\%H_2$  à 900 et 950 °C.

#### Oxydation des alliages FeCr et FeCrSi sous air

L'oxydation de l'alliage FeCr, conduit à la formation d'une couche de chromine suivant une cinétique d'oxydation rapide. La couche d'oxyde présente des ondulations et des cavités à l'interface oxyde/métal. Le processus d'oxydation implique plutôt une diffusion cationique externe du chrome.

Sur l'alliage FeCrSi, oxydé sous air, la couche de chromine présente aussi des ondulations et des cavités à l'interface oxyde/métal. Le processus d'oxydation implique également la diffusion cationique externe du chrome. Des îlots de silice sont présents à l'interface interne. Ils ralentissent un peu la vitesse d'oxydation mais ne permettent pas de contribuer à une bonne adhérence de la chromine. Ces décollements conduisent à des contraintes résiduelles plutôt faibles dans l'oxyde.

#### Oxydation des alliages FeCr et FeCrSi sous N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>

L'alliage FeCr, oxydé sous N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>, se recouvre d'une couche de chromine d'aspect poreux en surface. Cette couche ne présente pas d'ondulations et de cavités à l'interface oxyde/métal. Son adhérence est bonne par rapport à une oxydation sous air. Une modification du processus de croissance de la couche d'oxyde en faveur d'une diffusion anionique est envisagée. Les contraintes résiduelles dans l'oxyde sont alors relativement plus élevées que celles déterminées après une oxydation sous air.

L'alliage FeCrSi, oxydé sous N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub>, conduit à la formation de deux sous-couches. Une couche de chromine d'aspect poreux et une couche de silice amorphe à l'interface interne sont alors observées. L'ensemble montre une bonne adhérence grâce à la vitesse de croissance lente et un processus de diffusion anionique qui empêche l'accumulation des lacunes à l'interface interne.

### III.3.2.2 Rappels concernant l'oxydation des alliages NiCr et NiCrSi

La Figure III.3.1 montre que la corrosion des alliages base nickel est généralement plus lente que celle des alliages base fer. Une température à 950 °C conduit aussi à une augmentation de la prise de masse.

#### Oxydation des alliages NiCr et NiCrSi sous air

L'alliage NiCr oxydé sous air implique la formation initiale d'une couche de NiO. La chromine réagit avec NiO pour former NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ensuite une couche de chromine se forme sous la couche initiale riche en nickel. Cette couche de chromine croît par diffusion anionique.

Sur l'alliage NiCrSi, oxydé sous air, la couche d'oxyde est constituée de chromine et de silice amorphe à l'interface interne. Les oxydes contenant du nickel ne se forment pas grâce à la présence du silicium qui favorise l'apport en chrome depuis l'alliage.

À 900 °C, la présence de la silice amorphe conduit à un ralentissement de la vitesse d'oxydation en limitant les processus de diffusion. En revanche, cette silice épaisse, étant donné son coefficient d'expansion thermique très faible ( $0,55 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ), provoque une perte d'adhérence de la chromine lors du refroidissement. Ces décollements sont aussi dus au mode de croissance de la chromine. Située au contact de l'air, la couche croît par un mécanisme de diffusion cationique qui conduit à une accumulation de lacunes entre la chromine et la silice.

Les décollements importants de la chromine ne permettent pas de déterminer précisément le niveau des contraintes résiduelles dans la couche après refroidissement.



Oxydation des alliages NiCr et NiCrSi sous  $N_2-5\%H_2$ 

L'alliage NiCr, oxydé sous  $N_2-5\%H_2$ , se recouvre d'une couche de chromine associée à très peu de  $NiCr_2O_4$ . Un processus de croissance de la couche en faveur d'une diffusion mixte ou anionique est envisagé dans la chromine car la pression partielle en oxygène imposée est très faible. Cette couche présente quelques ondulations. Son adhérence est améliorée par rapport à une oxydation sous air. Dans l'oxyde de chrome, les contraintes résiduelles sont alors légèrement plus faibles que celles relevées après une oxydation sous air.

L'alliage NiCrSi, oxydé sous  $N_2-5\%H_2$ , conduit à la formation de deux sous-couches. À 900 °C, une couche de chromine poreuse en surface et une épaisse couche continue de  $\alpha$ -cristobalite à l'interface interne sont alors observées.

La  $\alpha$ -cristobalite a un coefficient d'expansion thermique proche de celui de la chromine, l'adhérence de la couche d'oxyde est alors très bonne. La cristallisation de la silice semble pouvoir être expliquée par la présence de l'hydrogène dans le mélange gazeux. Celui-ci conduit la formation d'eau connue pour être favorable à la cristallisation de la silice.

Les oxydes contenant du nickel ne sont pas observés sur cet alliage car l'apport en chrome est largement favorisé par la présence du silicium. Ces conditions expérimentales montrent que l'alliage NiCrSi, oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  donne naissance à une couche protectrice. Toutefois, à 950 °C, la couche de  $\alpha$ -cristobalite n'a pas un caractère continu et la cinétique de croissance de la chromine est plus rapide.

### III.3.3. Comparaison entre les deux familles d'alliage

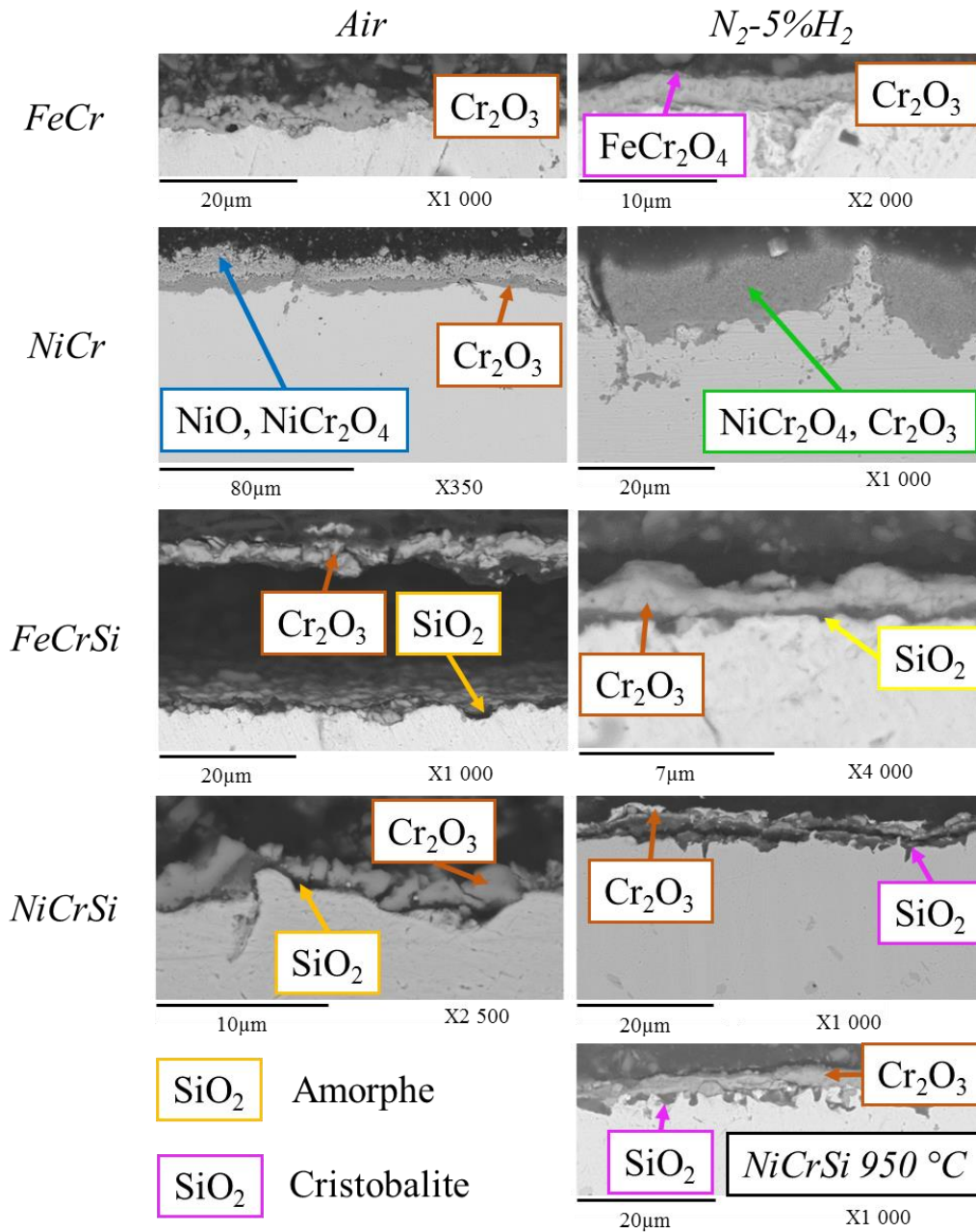


Figure III.3.2: Comparaison des images en composition obtenues sur les coupes transversales des alliages FeCr, FeCrSi, NiCr et NiCrSi oxydés sous air sec ou N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>, à 900 °C, pendant 70 heures.

### III.3.3.1. Comportement cinétique des alliages ferritiques et austénitiques

Les prises de masse sont généralement plus faibles lors de l'oxydation des alliages base nickel par rapport aux alliages base fer (cf. Figure III.3.3) [12], [143], [246].

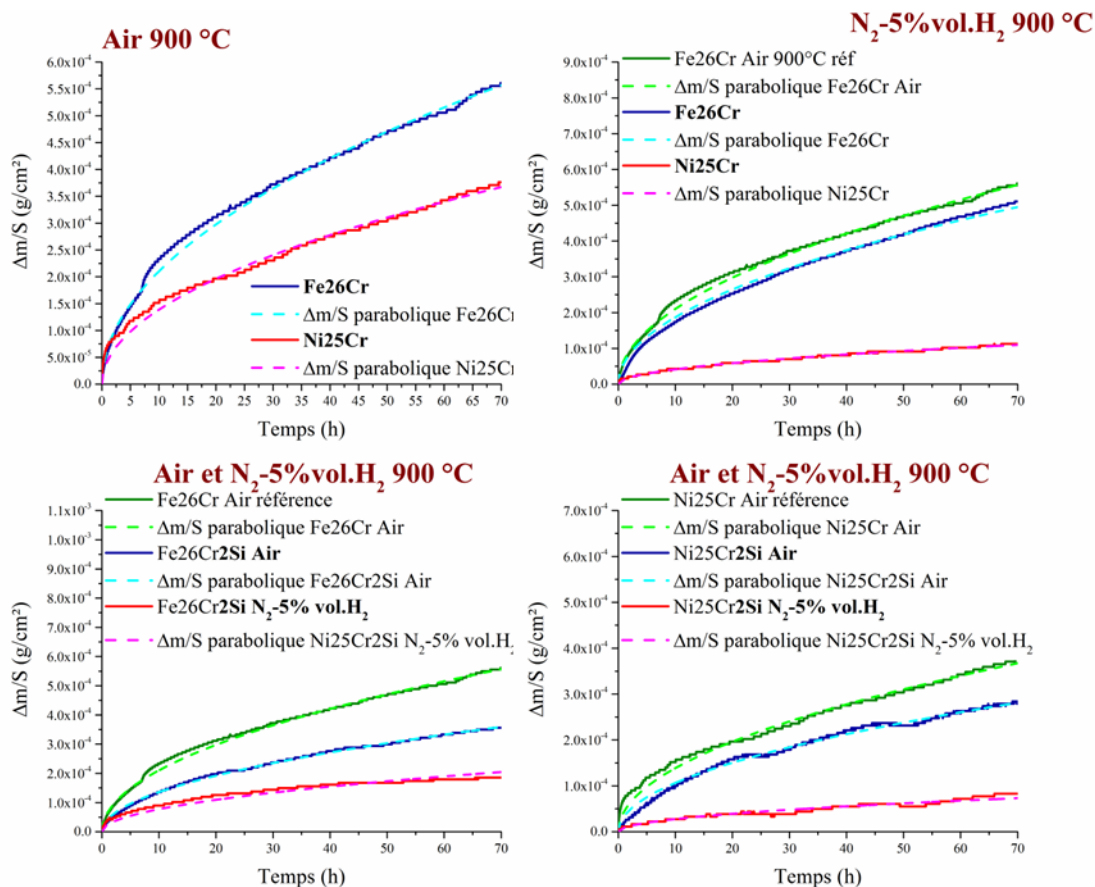


Figure III.3.3 : Courbes de prise de masse en fonction du temps pendant l'oxydation isotherme des alliages modèles FeCr, FeCrSi, NiCr et NiCrSi sous air sec et sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> à 900 et 950 °C. Les courbes en pointillés représentent les modélisations paraboliques théoriques ne prenant pas en compte la volatilisation.

Concernant la volatilisation observée à 950 °C, les valeurs sont plus élevées pour les alliages nickel. Ce qui n'est pas en accord avec la littérature [14]. Les alliages contenant du silicium s'oxydent moins vite dans le cas où une couche de silice se forme à l'interface interne [185]–[187]. Quand la couche de silice  $\alpha$ -cristobalite n'est pas continue (NiCrSi oxydé à 950 °C, sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>), la prise de masse est anormalement grande.

### III.3.3.2. Mécanismes d'oxydation des alliages ferritiques et austénitiques

Avec les alliages ferritiques (FeCr et FeCrSi), la croissance de la chromine se fait par diffusion cationique sous air et plutôt par diffusion anionique sous  $N_2-5\%H_2$ . Quand la silice est présente (FeCrSi) la croissance de la couche est ralentie parce que l'apport en chrome à travers la silice est très lent [52], [53], [68], [71], [171], [189], [193] (cf. Figure III.3.2).

Sur l'alliage austénitique NiCr oxydé sous air, le mécanisme implique la formation initiale de NiO et  $NiCr_2O_4$  [14]. La croissance de la chromine se fait ensuite par diffusion anionique car elle est située sous la couche initiale. Le dopage de la couche par les ions  $Ni^{2+}$  réduit le nombre de lacunes cationiques et la diffusion du chrome [17], [117].

Avec l'alliage austénitique NiCrSi, la formation des oxydes contenant du nickel n'est pas observée. La diffusion du chrome depuis l'alliage semble favorisée par la présence du silicium [28], [29]. La chromine se forme alors préférentiellement par rapport aux oxydes contenant le nickel. Sous air, la chromine semble croître par un mécanisme de diffusion cationique car elle est en contact direct avec l'oxygène de l'air au-dessus de la silice. La cinétique est tout de même ralentie par la lente diffusion externe du chrome au travers de la silice [52], [53], [68], [71], [171], [189], [193]. Sous  $N_2-5\%H_2$ , la croissance de la chromine semble se faire par diffusion anionique au contact de l'atmosphère pauvre en oxygène.

### III.3.3.3. Formation de la silice

Tableau III.3.1 : Type de silice formée sur les différents alliages en fonction de l'environnement gazeux oxydant. Propriétés d'adhérence associées.

Alliage - environnement gazeux	FeCrSi oxydé sous air	FeCrSi oxydé sous $N_2-5\%H_2$	NiCrSi oxydé sous air	NiCrSi oxydé sous $N_2-5\%H_2$
Type de silice formée	Silice amorphe à l'interface interne	Couche fine de silice amorphe	Couche de silice amorphe	Couche de $\alpha$ -cristobalite épaisse à 900 °C Nodules de $\alpha$ -cristobalite isolés à 950 °C
Adhérence	Décollements	Couche adhérente	Décollements	Couche adhérente

L'alliage austénitique (NiCrSi) conduit plus facilement à la formation de la couche de silice que l'alliage ferritique FeCrSi (cf. Figure III.3.2 et Tableau III.3.1). Une réaction du type  $(Si + 2 NiO = SiO_2 + 2 Ni)$  favorise la formation d'un film de silice limitant l'oxydation sur les alliages base nickel [117], [119], [205]–[207].

Il apparaît que la formation d'une couche continue de silice cristallisée favorisant l'adhérence de la chromine nécessite de réaliser une oxydation sous  $N_2-5\%H_2$  (quand la diffusion est anionique dans la chromine).

La formation de la  $\alpha$ -cristobalite nécessite une oxydation sous  $N_2-5\%H_2$  [38], [48], [197] et un alliage contenant du nickel [47]. L'alliage FeCrSi conduit uniquement à la formation de la silice amorphe [32], [33], [37] (cf. Figure III.3.4).

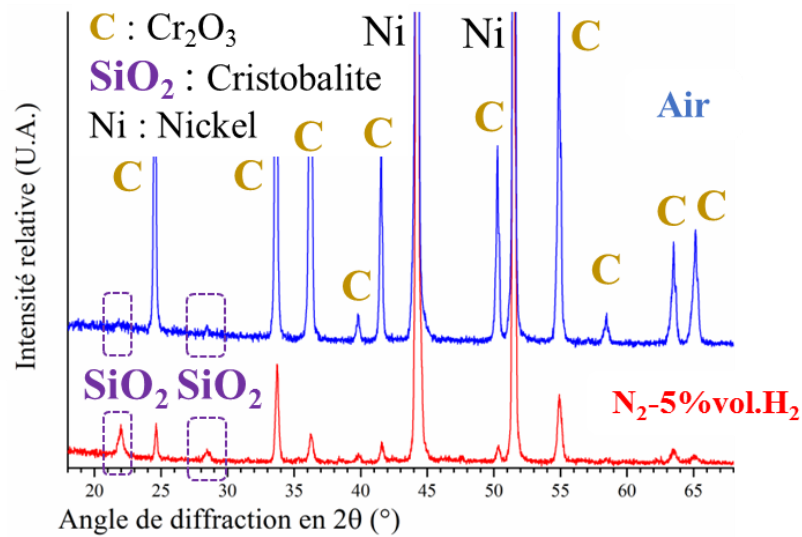


Figure III.3.4 : Diffractogrammes obtenus sur l'alliage FeCrSi oxydés sous air et sous  $N_2-5H_2$  à  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### III.3.3.4. Adhérence des couches

Sur les alliages exempts de silicium (FeCr et NiCr), l'adhérence des couches de chromine est assurée quand le processus de diffusion est anionique [14], donc préférentiellement lors de l'oxydation sous  $N_2-5\%H_2$  (cf. Figure III.3.2).

Sur les alliages FeCrSi et NiCrSi l'adhérence de la couche d'oxyde est aussi très bonne sous  $N_2-5\%H_2$ . La silice amorphe formée sur l'alliage FeCrSi, ne nuit pas à l'adhérence parce que le processus d'oxydation est anionique. En revanche, les oxydations sous air conduisent à des décollements de la chromine à cause de l'accumulation des lacunes à l'interface chromine/silice [52]–[54].

Sur l'alliage NiCrSi, oxydé sous  $N_2-5\%H_2$ , la présence de la  $\alpha$ -cristobalite renforce un peu plus l'adhérence de la couche car son coefficient d'expansion thermique est proche de celui de la chromine.

#### III.3.3.5. Détermination des contraintes

Les alliages ferritiques et austénitiques conduisent globalement à des interprétations semblables. Comme attendu, les contraintes résiduelles dans la chromine, sont généralement plus fortes dans les couches restées adhérentes et pour les cas où la diffusion anionique prédomine [81], [120], [125]. Sur les surfaces ayant subies des décollements, les contraintes sont souvent plus faibles [126]. Cependant, quand les décollements sont très importants, il faut être conscient que la détermination des contraintes dans les lambeaux de couche encore présents sur la surface devient assez aléatoire.

### III.3.4. Condition d'oxydation potentiellement efficace contre la carburation

Une bonne protection contre la carburation peut être assurée quand la couche d'oxyde joue le rôle de barrière de diffusion [146] et quand elle est parfaitement adhérente [144]–[146], [148].

Sur l'alliage ferritique FeCr, oxydé sous air, les couches épaisses de chromine peuvent apporter une bonne protection en retardant la transformation de celle-ci en carbures de chrome et en empêchant ensuite la carburation du métal oxydé [154], [173]. Cependant, les couches épaisses sont issues d'un processus de diffusion cationique externe. L'adhérence de ces couches n'est alors pas garantie et peut laisser diffuser les espèces carburantes.

Sur les alliages FeCrSi et NiCrSi, la formation simultanée des couches de chromine et de silice est supposée apporter une meilleure protection contre la carburation [52]–[54], [66], [68], [71], [148], [167], [170], [170], [183], [191]. L'adhérence des couches est bonne quand celles-ci sont formées sous  $N_2-5\%H_2$  et si possible en présence de  $\alpha$ -cristobalite (sur NiCrSi). À noter que les couches de chromine obtenues sous  $N_2-5\%H_2$  sont généralement plus fines. Leur protection contre la carburation pourrait alors être limitée dans le temps si elles sont transformées en carbures [154], [173].

Sous air, la silice amorphe conduit à des décollements de la couche au refroidissement (processus de diffusion cationique externe dans la chromine). Cette situation n'est pas favorable à la protection contre la carburation.

Il semble que l'oxydation à 950 °C, de NiCrSi, sous  $N_2-5\%H_2$ , conduise à la fois à une couche épaisse et adhérente composée de chromine et de  $\alpha$ -cristobalite. Dans ce cas, la couche possède les caractéristiques permettant d'envisager une bonne protection contre la carburation. Une inconnue subsiste quand même concernant le fait que la  $\alpha$ -cristobalite ne forme pas une couche continue.

Nous pouvons donc conclure que le comportement des couches d'oxyde face à la carburation n'est pas directement prévisible à partir de la structure et du mode de croissance des couches d'oxyde préalablement formées. Tous les échantillons ayant subi une oxydation décrite dans ce chapitre feront donc l'objet d'études sur leurs capacités à résister à la carburation.

# Chapitre IV : Étude de la carburation des alliages modèles

## Table des matières du chapitre IV

Chapitre IV.1 : Carburation des alliages non oxydés .....	110
Chapitre IV.2 : Carburation des alliages base fer pré-oxydés .....	125
Chapitre IV.3 : Carburation des alliages base nickel pré-oxydés .....	147

# **Chapitre IV.1 :**

## **Carburation des alliages non pré-oxydés**

### **Table des matières du chapitre IV.1**

IV.1.1.Introduction .....	111
IV.1.2.Résultats de la carburation des alliages non oxydés.....	111
IV.1.2.1. Variation de masse .....	111
IV.1.2.2. Résultat de l'analyse structurale.....	111
IV.1.2.3. Morphologie des couches .....	113
IV.1.2.3.1. Morphologie des surfaces .....	113
IV.1.2.3.2. Morphologie des coupes transversales .....	114
IV.1.2.3.3. Profondeur de pénétration de la carburation.....	117
IV.1.3.Discussion sur la carburation des alliages bruts .....	120
IV.1.3.1. Généralités sur la carburation des alliages modèles .....	120
IV.1.3.1.1. Carburation de l'alliage FeCr .....	121
IV.1.3.1.2. Carburation de l'alliage FeCrSi .....	121
IV.1.3.1.3. Carburation des alliages NiCr et NiCrSi.....	122
IV.1.4.Conclusions de l'étude de la carburation des alliages non pré-oxydés .....	123



### IV.1.1. Introduction

L'exposition de matériaux métalliques à des gaz carburants peut entraîner une carburation à haute température, un "metal dusting" ou une cokéfaction [19], [62], [143].

Ce chapitre traite du comportement des alliages modèles non pré-oxydés contre la carburation à haute température. Les tests de carburation ont tous été réalisés à 900 °C, sous un flux d'Ar-10%CH<sub>4</sub>, pendant 24h.

### IV.1.2. Résultats de la carburation des alliages non oxydés

#### IV.1.2.1. Variation de masse

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les alliages FeCr et FeCrSi à deux températures (900 et 950 °C). Chaque spécimen a été carburé dans un four tubulaire. Les gains de masse par unité de surface sont présentés dans le Tableau IV.1.1.

*Tableau IV.1.1 : Gain de masse par unité de surface après carburation des alliages FeCr, FeCrSi, NiCr et NiCrSi. Valeurs données à +/- 0.01 mg/cm<sup>2</sup>.*

Alliage non pré-oxydé	FeCr	FeCrSi	NiCr	NiCrSi
$\Delta m/S$ après refroidissement (mg/cm <sup>2</sup> )	1.72	0.30	2.82	2.22

Les résultats montrent que c'est l'alliage ferritique contenant du silicium (FeCrSi) qui prend le moins de masse. L'alliage austénitique contenant le silicium NiCrSi se carbure un peu moins que l'alliage NiCr. Les alliages austénitiques résistent moins bien à la carburation que les alliages ferritiques.

#### IV.1.2.2. Résultats de l'analyse structurale

Les analyses par diffraction des rayons X ont pour but d'identifier les phases cristallines situées à la surface du métal après carburation (cf. Figure IV.1.1).

Le carbure de chrome Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> et le carbone graphite sont détectés sur l'alliage FeCr. Le diffractogramme Figure IV.1.1 montre aussi la présence de l'oxyde de chrome. Sur l'alliage FeCrSi le carbone graphite est toujours observé en compagnie des carbures Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. L'oxyde de chrome n'est pas détecté dans ce cas.

Les alliages base nickel (NiCr et NiCrSi) conduisent à la formation du carbure de chrome Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> et du carbone graphite. Sur l'alliage NiCrSi, le pic du graphite est très faible. La silice n'a pas été identifiée par analyses DRX parce qu'elle est peu présente.

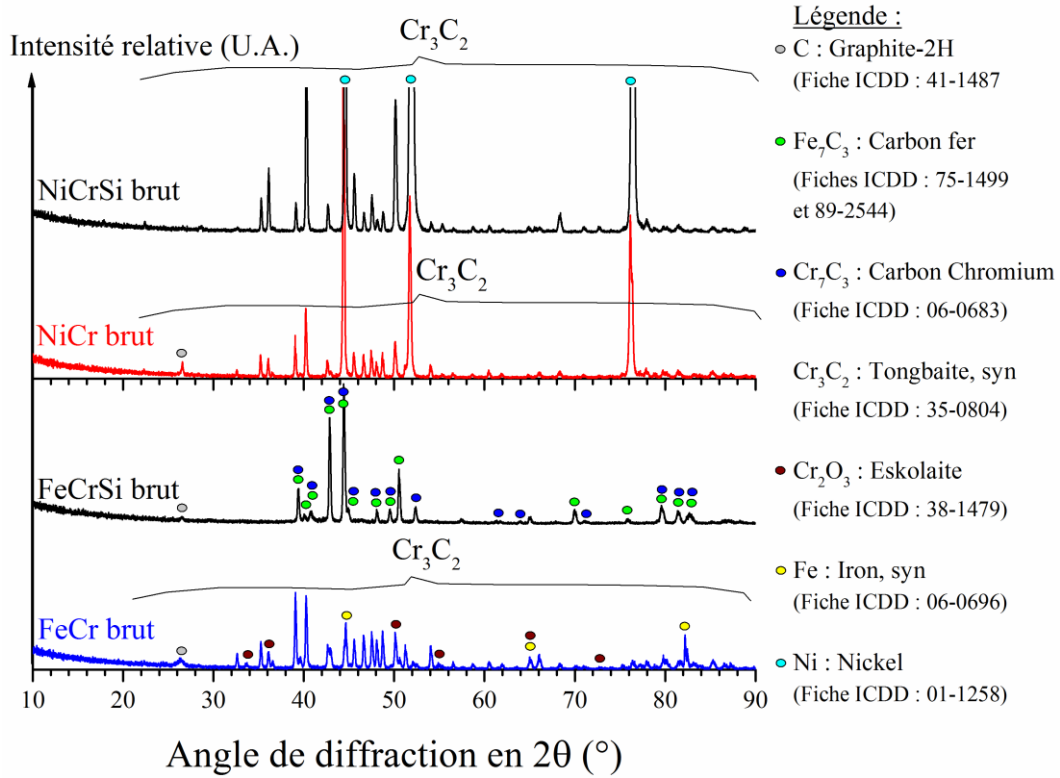


Figure IV.1.1 : Diffractogrammes obtenus sur les alliages FeCr, FeCrSi, NiCr et NiCrSi non pré-oxydés, carburés.

Le Tableau IV.1.2 présente un résumé des phases détectées par DRX après la carburation des 4 alliages.

Tableau IV.1.2 : Synthèse des résultats de l'identification des phases cristallines par DRX pour les alliages FeCr, FeCrSi, NiCr et NiCrSi.

Fiches ICDD	FeCr	FeCrSi	NiCr	NiCrSi
Fe (ICDD 54-331)	X	X		
Ni (ICDD 01-1258)			X	X
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 38-1479)	X			
C <sub>graphite</sub> (ICDD 89-8487)	X	X	X	X
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (ICDD 35-804)	X		X	X
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (ICDD 06-683)		X		
Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (ICDD 75-1499)		X		

### IV.1.2.3. Morphologie des couches

#### IV.1.2.3.1. Morphologie des surfaces

Les micrographies des surfaces des alliages non pré-oxydés carburés sont présentées Figure IV.1.2 et Figure IV.1.4.

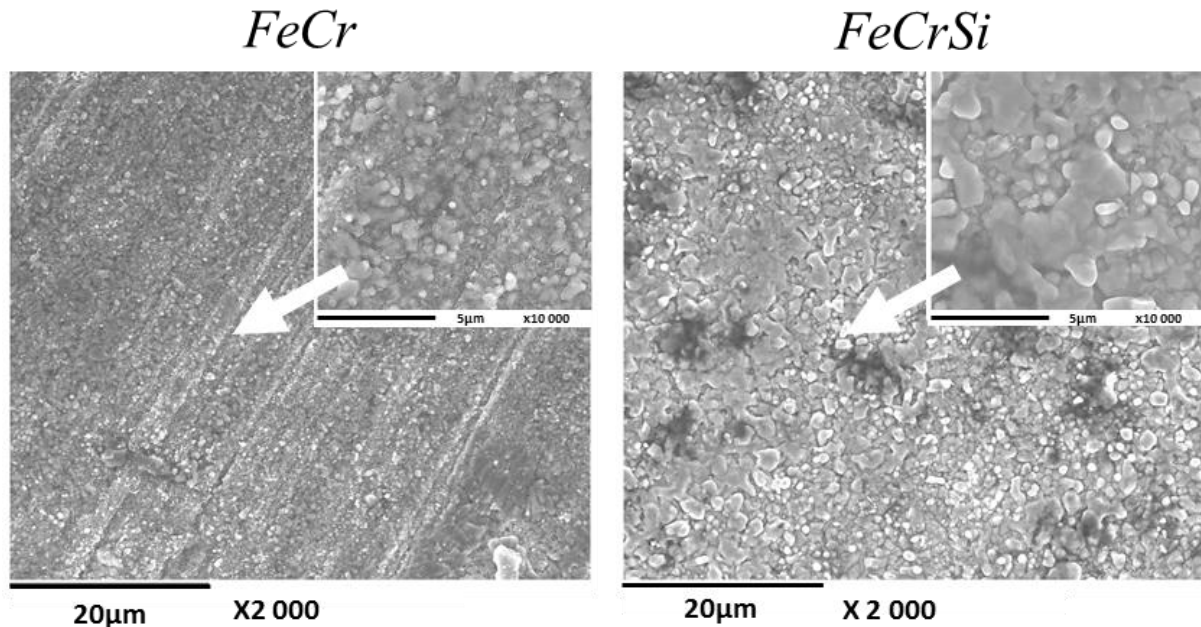


Figure IV.1.2 : Micrographies des surfaces des alliages FeCr et FeCrSi carburés 24 h sous Ar-10%CH<sub>4</sub>. Les images sont le résultat de la combinaison des électrons secondaires et rétrodiffusés.

L'alliage FeCr carburé présente des grains de carbure de faible taille (moins d'1 μm) qui recouvrent entièrement la surface de l'alliage. L'image agrandie de ces grains montre qu'ils sont entourés d'une fine couche sombre. L'élément carbone est identifié par analyse EDX alors que les surfaces n'ont pas été métallisées pour l'observation. La surbrillance à la surface des grains met en évidence les arêtes aiguës des grains. La Figure IV.1.3 donne une représentation schématique des observations.

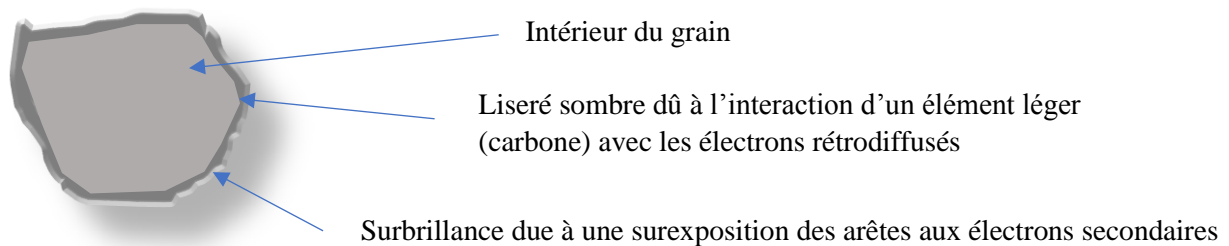


Figure IV.1.3 : Représentation schématique des grains observés sur les alliages.

La morphologie de la surface observée sur l'alliage FeCrSi est identique à celle obtenue sur l'alliage FeCr. Les grains observés ont un diamètre supérieur (environ 1 μm) mais ils ne sont pas très épais car l'analyse EDX montre une plus grande détection des éléments de l'alliage sous-jacent.

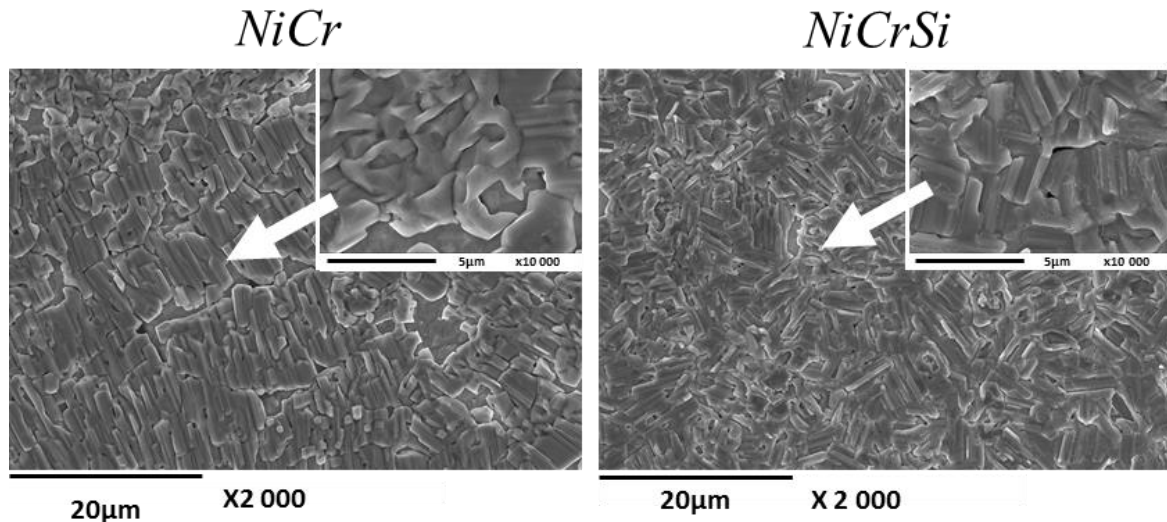


Figure IV.1.4 : Micrographie des surfaces des alliages NiCr et NiCrSi carburés 24 h sous Ar-10%CH<sub>4</sub>. Elles sont obtenues par un mélange d'électrons secondaires et rétrodiffusés.

Après carburation, la morphologie de la surface des alliages base nickel est différente de celle des alliages base fer. Les grains observés Figure IV.1.4 sont de forme rectangulaire. Dans le cas de l'alliage NiCr, ils sont tous orientés dans le même sens. Avec l'alliage NiCrSi, les grains rectangulaires semblent légèrement plus petits et ne sont pas orientés sur la surface de l'alliage.

#### IV.1.2.3.2. Morphologie des coupes transversales

Les cartographies X élémentaires ont été effectuées sur les coupes transversales afin d'identifier les carbures et leur composition élémentaire (cf. Figure IV.1.5 à Figure IV.1.8).

##### Morphologie de l'alliage FeCr carburé

La coupe transversale de l'alliage FeCr carburé montre une double couche d'environ 7 μm à la surface du métal. La partie extérieure est composée de carbure de chrome Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, tandis que la partie interne est composée d'une fine couche d'oxyde de chrome. Sous la couche, l'alliage est sévèrement appauvri en chrome sur une profondeur d'environ 8 μm. Cette zone ne contient ni carbures, ni oxydes de chrome. Plus profondément, des carbures de chrome sont détectés le long des joints de grains et à l'intérieur des grains. Les carbures de chrome situés à l'intérieur des grains n'occupent pas tout l'espace et sont plus fins quand on s'éloigne de la surface. La cartographie X du fer indique que cet élément n'est pas présent dans les carbures situés dans l'alliage.

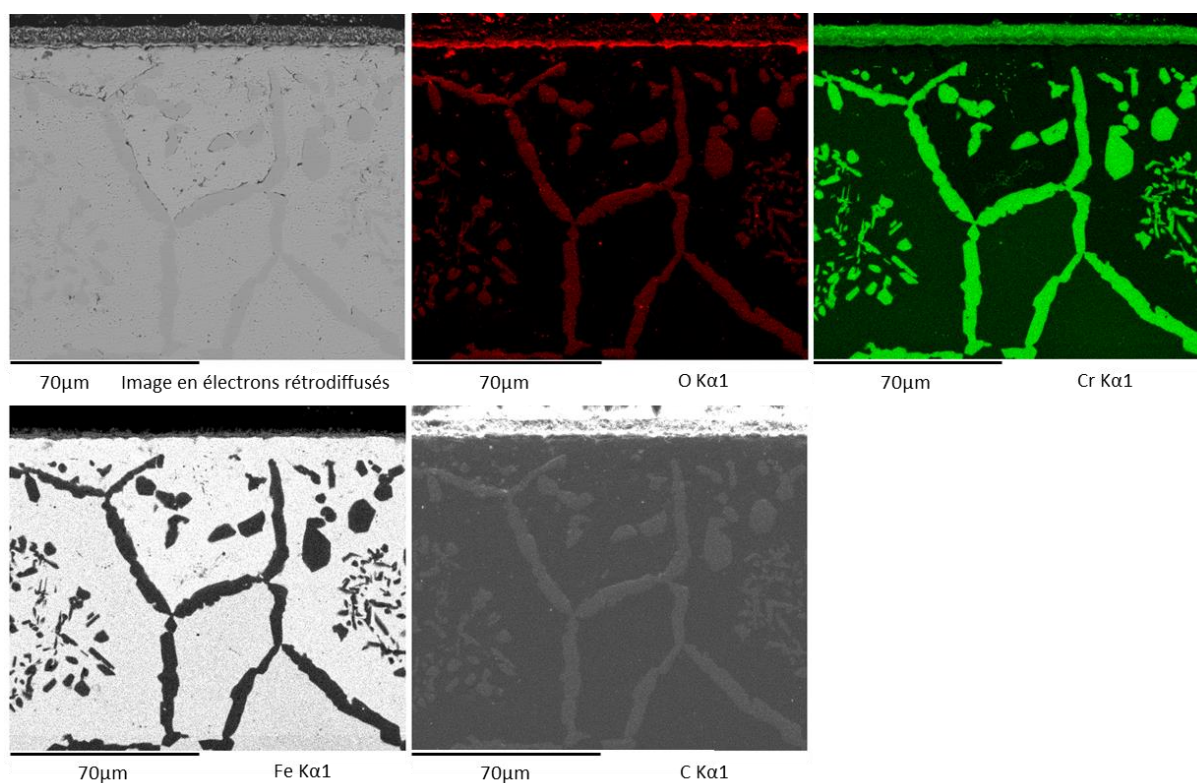


Figure IV.1.5 : Cartographie X élémentaire de la coupe transversale de l'alliage FeCr carburé (grandissement  $\times 400$ ).

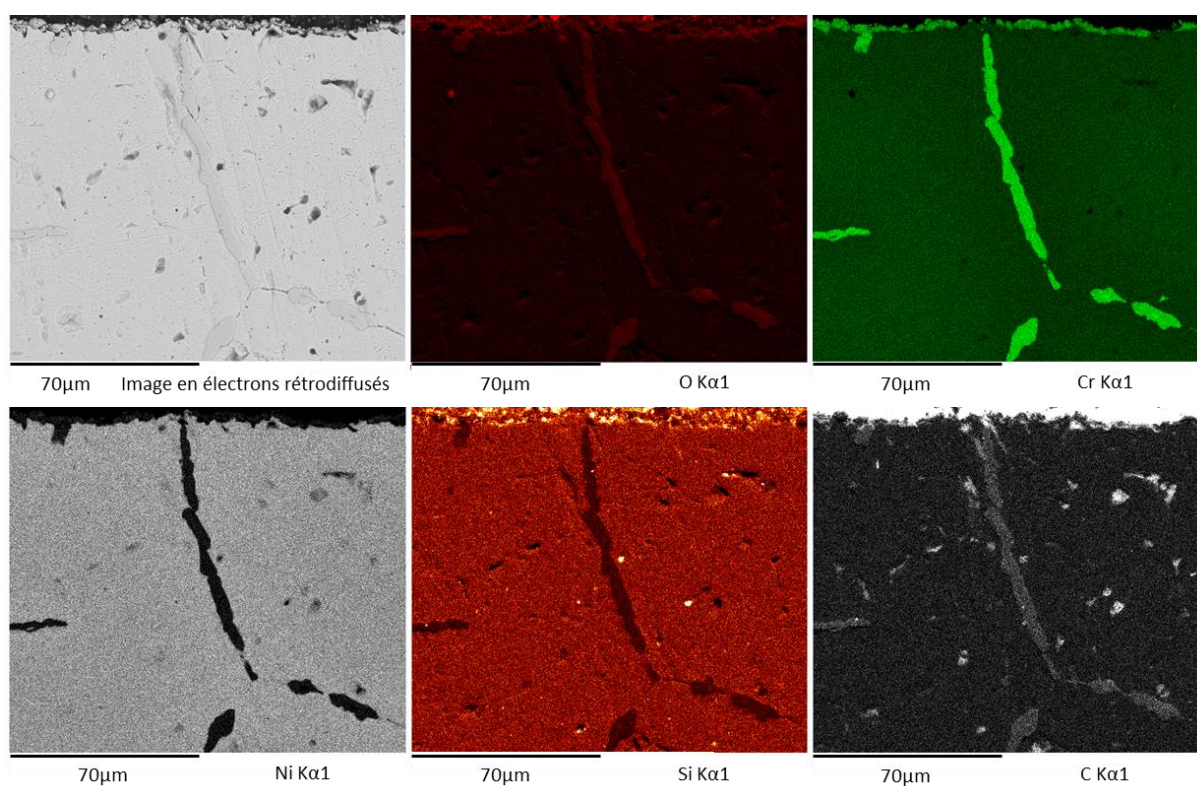


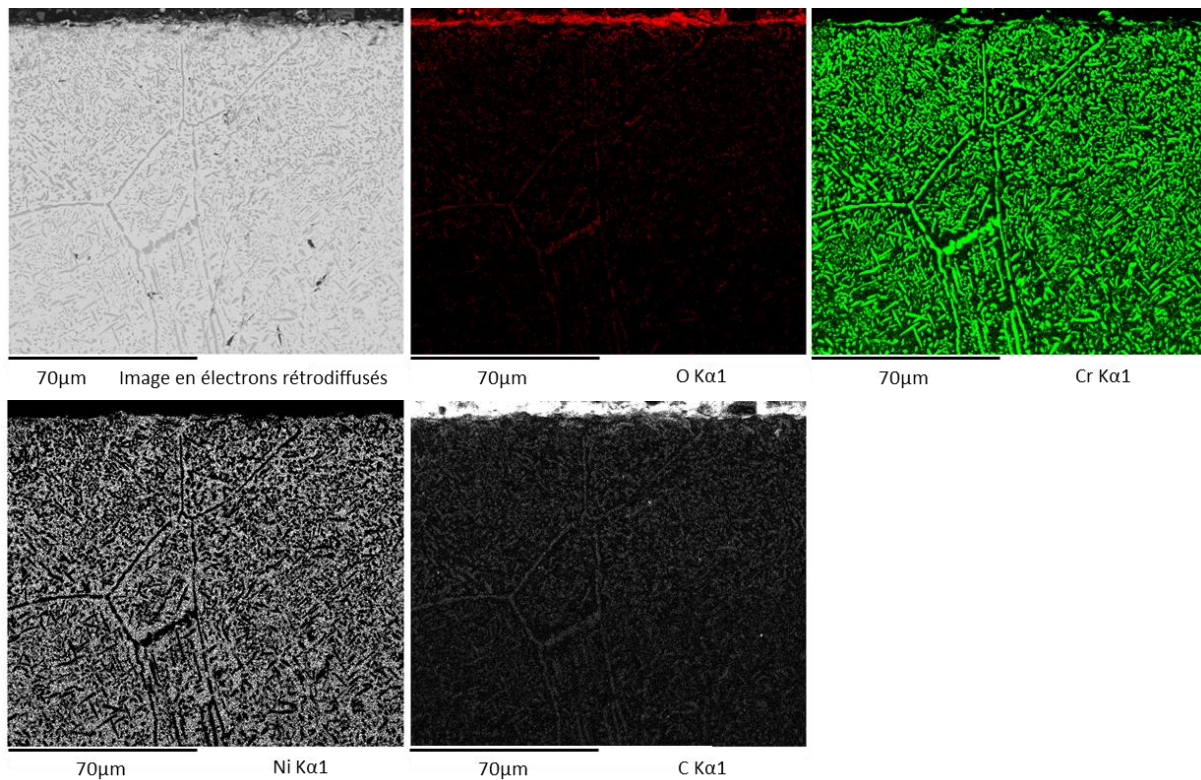
Figure IV.1.6 : Cartographie X élémentaire de la coupe transversale de l'alliage FeCrSi carburé (grandissement  $\times 400$ ).

### Morphologie de l'alliage FeCrSi carburé

La coupe transversale de l'alliage FeCrSi carburé montre une couche non continue à la surface de l'échantillon (cf. Figure IV.1.6). Dans ce cas, le diffractogramme (cf. Figure IV.1.1) montre que le carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  a été détecté. Finalement, une fine couche de silice amorphe est observée entre la couche de carbure et l'alliage.

A l'intérieur de cet alliage, les cartographies X indiquent que les joints de grains sont composés de carbure de chrome. Cette carburation débute dès l'interface couche/alliage. Contrairement à l'alliage FeCr, l'alliage FeCrSi ne montre pas de zone appauvrie en chrome sous la couche externe. Il n'y a pas non plus de précipités de carbures à l'intérieur des grains métalliques.

Les cartographies X des alliages base nickel carburés sont présentées Figure IV.1.7 et Figure IV.1.8.



*Figure IV.1.7 : Cartographie X élémentaire de la coupe transversale de l'alliage NiCr carburé (grandissement  $\times 400$ ).*

### Morphologie de l'alliage NiCr carburé

L'observation de la coupe de l'alliage NiCr montre que des carbures de chrome sont présents à l'intérieur des grains et dans les joints de grains (cf. Figure IV.1.7). Dans les grains, les carbures sont fins et nombreux. La carburation est continue le long des joints de grains dans cette matrice austénitique. La densité des carbures semble diminuer en s'éloignant de la surface. Une fine couche externe contenant du chrome est présente à la surface de l'alliage. L'alliage se trouve appauvri en chrome sous cette couche externe. Le carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  est la seule phase présente sur le diffractogramme. La chromine n'est pas détectée dans ce cas.

### Morphologie de l'alliage NiCrSi carburé

Pour cet alliage, une couche continue est présente à la surface de l'alliage (cf. Figure IV.1.8). Cette couche est composée de carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  dans sa partie externe. Le silicium est retrouvé très localement à l'interface interne. Le métal situé à proximité de cette couche externe est appauvri en chrome.

A l'intérieur de l'alliage les carbures de chrome sont bien présents dans les joints de grains et à l'intérieur des grains. La carburation intragranulaire concerne la totalité du volume des grains. Leur densité est un peu moins forte en direction du cœur de l'alliage.

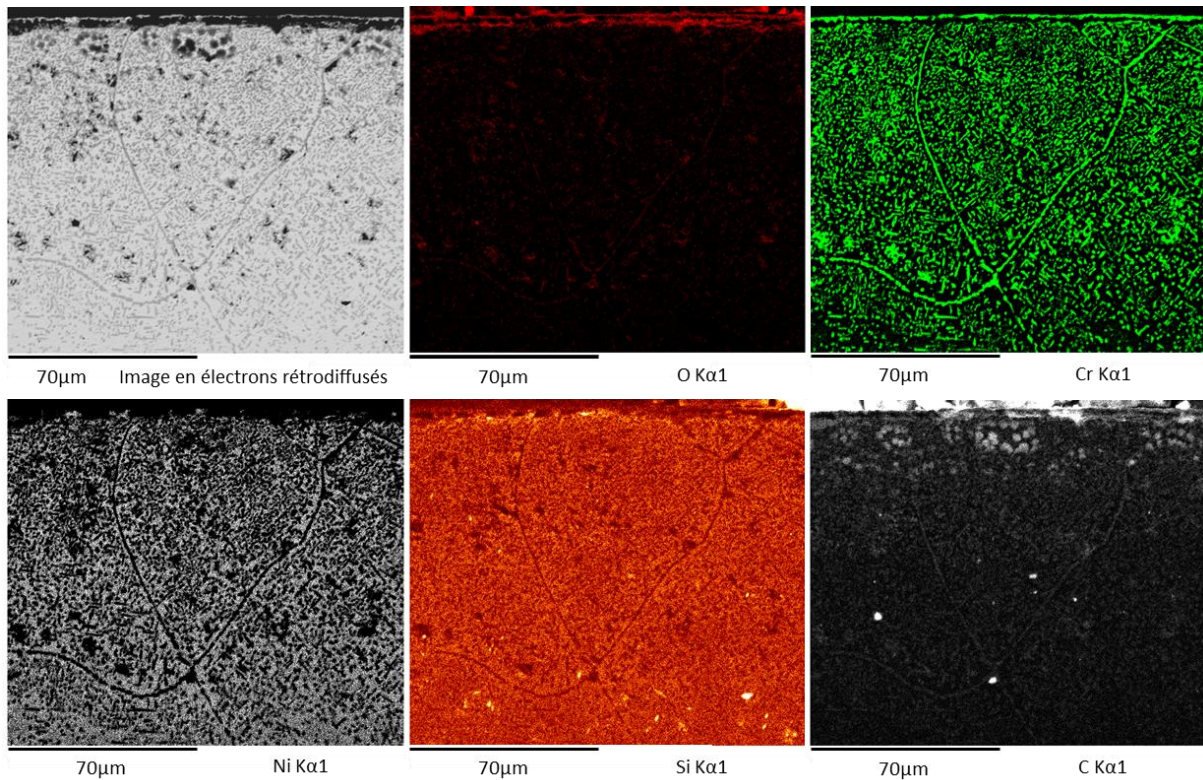


Figure IV.1.8 : Cartographie X élémentaire de la coupe transversale de l'alliage NiCrSi carburé (grandissement  $\times 400$ ).

#### IV.1.2.3.3. Profondeur de pénétration de la carburation

Des mesures de micro-dureté HV0.01 ont été effectuées à l'aide d'un micro-duromètre pour mesurer la profondeur de pénétration de la carburation. La présence de carbures entraîne toujours une augmentation de la dureté. Les profils de dureté sont tracés en fonction de la distance à partir de la surface de l'alliage. Ces mesures ont été effectuées après 24 heures de carburation à 900 °C (cf. Figure IV.1.9).

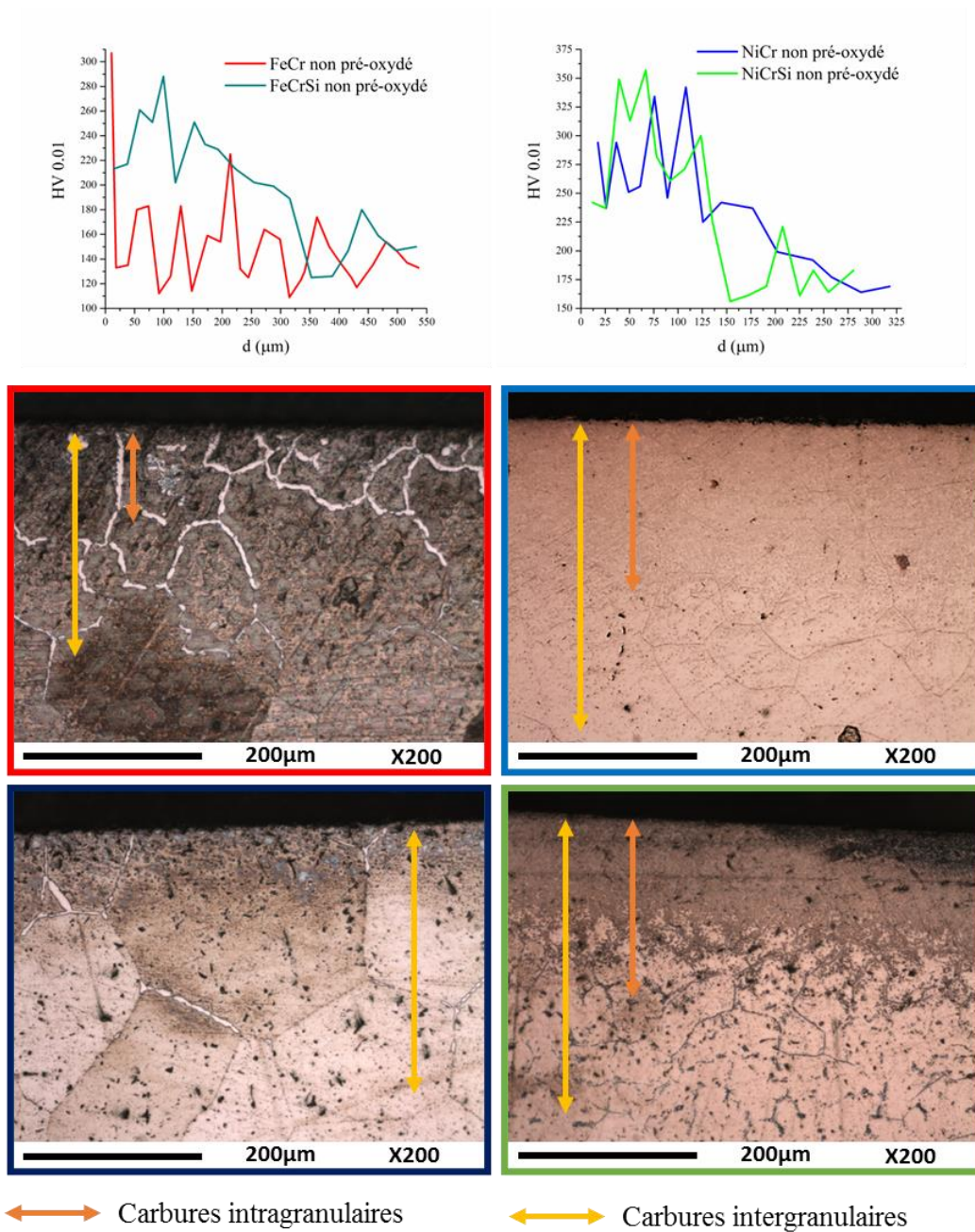


Figure IV.1.9 : Profils de dureté HV0.01 (grandissement  $\times 50$ ) en fonction de la profondeur avec une incertitude de  $\pm 30$ . Micrographies obtenues après révélation des carbures présents dans les alliages non pré-oxydés FeCr, FeCrSi, NiCr et NiCrSi (grandissement  $\times 200$ ). Les attaques sont décrites dans le Chapitre II : Techniques expérimentales.



Le profil de micro-dureté de l'alliage FeCr carburé montre que la dureté est très élevée près de la surface :  $HV_{0.01} = 310$ . Cependant, à 50  $\mu\text{m}$  de profondeur, la dureté mesurée est similaire à celle de l'alliage non carburé,  $HV_{0.01} = 130$ . Elle atteint  $HV_{0.01} = 220$  à 200  $\mu\text{m}$  de profondeur. La dureté mesurée dans une zone carburée est très grande, sinon elle correspond à la dureté du métal. Étant donné que la carburation n'est pas homogène dans tout l'alliage, des micrographies optiques complémentaires ont permis de déterminer les différentes profondeurs de pénétration des carbures. Pour l'alliage FeCr, la carburation est estimée à 200-250  $\mu\text{m}$  le long des joints de grains. La carburation intragranulaire ne concerne que les 100 premiers microns.

Le profil de dureté mesuré sur l'alliage FeCrSi carburé montre la même variabilité. De 0 à 325  $\mu\text{m}$  la dureté moyenne est plus élevée que celle de l'alliage,  $HV_{0.01} = 210$ . Plus profondément, la dureté mesurée est souvent identique à celle de l'alliage ( $HV_{0.01} = 130$ ). L'observation micrographique montre une pénétration des carbures sur 200 à 300  $\mu\text{m}$  mais les carbures sont uniquement situés aux joints de grains et sont moins étendus que ceux observés sur l'alliage FeCr.

Les profils de micro-dureté obtenus sur les alliages base nickel (NiCr et NiCrSi) montrent que la répartition des carbures est beaucoup plus homogène. Ils sont dispersés dans la totalité des grains et des joints de grains. Une dureté, comprise entre 250 et 350, est relevée jusqu'à une profondeur d'environ 150  $\mu\text{m}$ . Au-delà de cette profondeur, la dureté reste proche de 180. Les résultats sont identiques pour les deux alliages NiCr et NiCrSi. Les micrographies optiques confirment la profondeur de pénétration des carbures qui a été estimée avec les profils de dureté.

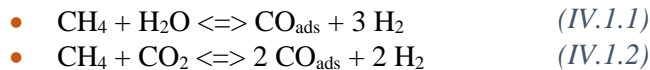
### IV.1.3. Discussion sur la carburation des alliages non pré-oxydés

L'exposition de matériaux métalliques à des gaz carburants peut entraîner une carburation à haute température et provoquer des pertes de cohésion au sein même de l'alliage (cf. Figure IV.1.5 à Figure IV.1.8) [19], [62], [143]. La carburation dépend principalement de l'atmosphère gazeuse et de la composition de l'alliage [68]. Sa sévérité augmente avec la température [250].

L'atmosphère carburante que nous avons utilisée est un mélange gazeux Ar-10%CH<sub>4</sub>. Il contient de l'oxygène résiduel (500 ppmv mesuré) qui peut conduire à une oxydation des alliages. Expérimentalement nous avons fait en sorte que cet oxygène soit consommé en amont du tube réactionnel de carburation (voir chapitre II). Ceci a été réalisé grâce à la réaction de combustion de cet oxygène avec une partie du CH<sub>4</sub>. Cette réaction a été catalysée sur des plaques de fer et du platine à 950 °C. La proportion d'oxygène restant dans le gaz carburant est alors mesurée autour de 15 ppmv. Dans toute cette étude, la température de carburation est de 900 °C et le débit total du gaz est de 40 Nml/mn.

Les résultats obtenus par DRX montrent que dans tous les cas, le carbone graphite est retrouvé à la surface des échantillons carburés (Tableau IV.1.2). L'activité du carbone est donc de 1 ( $a_c = 1$ ). Il est alors envisageable que les alliages subissent une forte carburation. D'après la littérature, on ne peut pas exclure, un phénomène de "metal dusting" qui correspond à une carburation catastrophique des alliages provoquant leur désintégration en fines particules métalliques et en graphite [116], [146], [147], [168]. Toutefois, les résultats obtenus lors de notre étude n'ont pas montré ce type de carburation.

A haute température, l'hydrocarbure CH<sub>4</sub> est favorable à la carburation [116]. Cependant des impuretés telles que la vapeur d'eau ou le CO<sub>2</sub> peuvent être rencontrées dans l'environnement gazeux. Les réactions qui ont lieu sur la surface peuvent conduire à la formation de CO<sub>ads</sub> :



A 900 °C, le CO<sub>ads</sub> peut ensuite se décomposer :  $\text{CO}_{\text{ads}} + \text{H}_2 = \text{C}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$  ; ou suivant l'équilibre de Boudouard :  $2 \text{CO}_{\text{ads}} = \text{C}_{\text{ads}} + \text{CO}_2$  [71], [106], [143], [149]–[151], [159], [251]. Le carbone formé peut alors carburer la surface. La présence d'oxygène peut aussi conduire à une oxydation de la surface [19], [62], [116], [143].

La discussion qui va suivre traite de l'influence de la composition des alliages modèles étudiés sur leur résistance à la carburation à 900 °C.

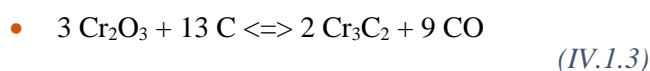
#### IV.1.3.1. Généralités sur la carburation des alliages modèles

Le chrome contenu dans nos alliages est susceptible de former des carbures Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Dans ce chapitre, les alliages n'ont pas été pré-oxydés. Nous nous attendons donc à une carburation des alliages dans des conditions où l'oxygène résiduel a été consommé en grande partie dans le premier four tubulaire. Les résultats obtenus montrent bien que la carburation a eu lieu sur tous nos alliages pour donner des carbures de chrome aux joints de grains et dans les grains des alliages (sauf pour FeCrSi). Dans cette étude, la teneur en chrome est la même dans tous nos alliages (26%). Ce chrome joue un rôle dans la diffusion du carbone dans le métal en conduisant à la formation de carbures stables [152].

#### IV.1.3.1.1. Carburation de l'alliage FeCr

L'alliage FeCr carburé est le seul sur lequel la chromine a été détectée par DRX (cf. Figure IV.1.1). La chromine est aussi observée sur la coupe transversale de l'échantillon, Figure IV.1.5. La présence d'oxygène résiduel (15 ppmv) et la diffusion rapide du chrome de l'alliage vers l'interface métal/gaz au début de l'essai peut expliquer la formation de cette chromine (cf. Figure III.1.18). Cet apport rapide en chrome correspond d'ailleurs à la zone appauvrie en chrome située sous cette couche.

Cependant, l'environnement est fortement carburant et le carbone a réagi à son tour. Ce carbone graphite a été identifié par DRX sur la surface des échantillons FeCr et FeCrSi (cf. Figure IV.1.1). L'analyse élémentaire par EDX montre également que les surfaces sont recouvertes de carbone (cf. Figure IV.1.2). La fine couche de graphite sert alors de source à la diffusion du carbone dans la matrice métallique. Dans un premier temps, il se dépose à la surface de la chromine avant de diffuser à l'intérieur. Le carbone conduit à la transformation d'une partie de la chromine sous forme de carbures suivant la réaction (IV.1.3) proposée par Mori et al. [252] :



Dans ce cas, le diffractogramme indique bien la présence du carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (cf. Figure IV.1.1). Les grains de carbure sont présents au-dessus de la chromine résiduelle (cf. Figure IV.1.5). Les cartographies X révèlent en effet une épaisse couche hétérogène composée majoritairement de chrome, de carbone (à l'extérieur), et une très petite quantité d'oxygène (à l'interface interne).

La réduction de la chromine par le carbone a pour effet de diminuer son caractère protecteur. La fine couche de chromine résiduelle n'est pas continue ni protectrice. Le carbone peut donc diffuser dans l'alliage. Quand le taux de carbone dans l'alliage est suffisamment important, des carbures précipitent.

Dans la matrice ferritique, nous observons ainsi la formation des carbures de chrome sous forme de précipités regroupés au centre des grains. D'autres précipités sont observés le long des joints de grains qui se révèlent être des chemins privilégiés pour la diffusion du carbone dans l'alliage. Ces observations sont accord avec les travaux de Young [253] sur un alliage Fe-28Cr carburé dans un mélange  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{SO}_2$  à 900 °C.

La nature des carbures observés en profondeur dans l'alliage n'est pas pleinement identifiée. L'analyse par DRX ne permet pas l'identification des carbures à l'intérieur du métal. Trois carbures de chrome sont attendus dans ces conditions :  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . La proportion de carbone analysée étant plus faible que dans le carbure présent à la surface, les carbures internes  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  semblent les plus probables.

Les mesures de dureté ont permis d'estimer la profondeur de pénétration des carbures (cf. Figure IV.1.9). Les grains de l'échantillon FeCr sont carburés jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  de profondeur et les joints de grains jusqu'à 250  $\mu\text{m}$ . Cet alliage montre une mauvaise résistance à la carburation avec une vitesse de diffusion du carbone rapide dans les joints de grains.

#### IV.1.3.1.2. Carburation de l'alliage FeCrSi

En présence de silicium, l'alliage FeCrSi carburé ne présente pas de chromine sur le diffractogramme ni sur la micrographie obtenue au MEB (cf. Figure IV.1.1 et Figure IV.1.2). Une fine couche de carbure est observée sur la surface. Les cartographies X montrent aussi l'absence de la zone appauvrie en chrome sous cette couche. La couche de chromine ne s'est apparemment pas formée et les carbures ne sont pas issus du produit de la réaction (IV.1.3) comme sur l'alliage FeCr.

A défaut d'observer la chromine, le silicium a bien été détecté à la surface de l'alliage. Les données thermodynamiques indiquent qu'une pression partielle d'oxygène  $p(\text{O}_2) = 10^{-30}$  atm est suffisante pour oxyder le silicium à 900 °C [48], [186] (cf. Figure III.1.18).

La teneur en oxygène résiduel de notre mélange gazeux ( $p(\text{O}_2) = 20 \cdot 10^{-6}$  atm) est donc suffisante pour oxyder le silicium. La détection du silicium et l'observation de précipités noirs localisés à l'interface alliage/couche (cf. Figure IV.1.6) révèlent donc la présence de la silice amorphe (cf. Figure IV.1.1)

Sur l'alliage FeCrSi, la présence de cette silice a probablement limité la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [13], [31], [39], [51], [190]. La formation des carbures a donc eu lieu par réaction directe du carbone avec le chrome de l'alliage, suivant la réaction (IV.1.4), ou suivant la succession des réactions (IV.1.5) et (IV.1.6) proposées par Young [253] :

- $7 \text{ Cr} + 3 \text{ C} \rightleftharpoons \text{Cr}_7\text{C}_3$  (%Cr=70%) (IV.1.4)
- $23 \text{ Cr} + 6 \text{ C} \rightleftharpoons \text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (IV.1.5)
- $7 \text{ Cr}_{23}\text{C}_6 + 27 \text{ C} \rightleftharpoons 23 \text{ Cr}_7\text{C}_3$  (IV.1.6)
- $3 \text{ Cr} + 2 \text{ C} \rightleftharpoons \text{Cr}_3\text{C}_2$  (%Cr=60%) (IV.1.7)

La réaction (IV.1.7) n'est pas envisagée sur notre alliage FeCrSi car c'est le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  qui a été identifié sur le diffractogramme.

Les carbures ont également précipité le long des joints de grains de l'alliage car la silice amorphe n'a pas formé une couche continue [32], [33], [37], [42], [55], [64], [200]. Cette couche ne peut pas jouer le rôle de barrière à la diffusion vis-à-vis des espèces carbonées vers l'intérieur du métal comme proposé par certains auteurs [53], [54], [167], [187]. Les diffractogrammes montrent que le principal carbure identifié est  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Le carbure  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  n'est pas détecté mais il peut être présent plus en profondeur dans l'alliage. Le carbure  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  peut aussi se transformer totalement en  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  quand la durée de carburation augmente [144], [177], [178].

Avec l'alliage FeCrSi, nous notons l'absence des carbures à l'intérieur des grains. Selon Young [71] ceci peut être dû au fait que le silicium diminue la solubilité et la diffusion du carbone dans l'alliage ferritique [148], [191]. Nos résultats sont en accord avec le fait que le silicium est connu pour améliorer la résistance à la carburation des alliages de type Fe-20Cr [68].

Le profil de micro-dureté indique une dureté élevée sur 300  $\mu\text{m}$  de profondeur. Cette valeur correspond uniquement à la présence des carbures aux joints de grains. Même si la profondeur de pénétration des carbures est sensiblement la même que pour un alliage FeCr, l'absence des carbures à l'intérieur des grains correspond au fait que la carburation est globalement moins forte en présence du silicium. Ceci est confirmé par la faible prise de masse enregistrée sur l'alliage FeCrSi carburé (cf. Tableau IV.1.1).

#### IV.1.3.1.3. Carburation des alliages NiCr et NiCrSi

La surface de l'alliage NiCr carburé montre la présence d'une couche très fine (cf. Figure IV.1.4). Les grains visibles à la surface sont de forme rectangulaire et tous orientés dans la même direction. Cette morphologie vient des relations d'épitaxie entre les carbures et le réseau cristallin de l'alliage NiCr d'origine (cf. étude de la microstructure des alliages Chapitre II). La présence de carbone graphite à la surface de l'alliage est confirmée par les analyses DRX (cf. Figure IV.1.1).

La coupe transversale de l'alliage NiCr montre une fine couche riche en chrome à la surface (cf. Figure IV.1.7). La chromine n'a pas été identifiée sur le diffractogramme (cf. Figure IV.1.1). Il est toutefois possible que cet oxyde se soit formé temporairement car un appauvrissement en chrome apparaît dans l'alliage situé sous cette couche. La chromine a ensuite pu être transformée en carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  suivant la réaction (IV.1.3).

L'alliage situé sous cette couche montre une carburation intergranulaire et une carburation intragranulaire généralisées. Young indique que le flux de carbone dans les nuances NiCr est élevé et que la diffusion du carbone conduit ainsi à la formation du carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  [254].

Les profils de micro-dureté montrent une profondeur de pénétration des carbures sur 150  $\mu\text{m}$  (cf. Figure IV.1.9). La pénétration des carbures le long des joints de grains est plus faible que pour les alliages base fer.

Les mesures de prise de masse indiquent que la résistance à la carburation est globalement moins bonne avec les alliages austénitiques (NiCr et NiCrSi). La densité des carbures dans les grains est tellement importante que la masse de carbone qui est incorporée est plus grande malgré une profondeur de pénétration moins importante (cf. Tableau IV.1.).

La carburation de l'alliage NiCrSi est similaire à celle de l'alliage NiCr. On retrouve le carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  sur la surface. La différence essentielle avec NiCr vient de la présence d'un peu de silice amorphe à la surface de la matrice métallique (cf. Figure III.1.18, Figure IV.1.8 et Figure IV.1.1). Ceci conduit, à une prise de masse légèrement plus faible. Le silicium n'a pas un effet positif marqué sur la résistance à la carburation dans le cas d'un alliage NiCrSi sur lequel la couche de silice n'a pas un caractère continu après seulement 24 heures de carburation à 900 °C.

#### IV.1.4. Conclusions de l'étude de la carburation des alliages non pré-oxydés

Les observations faites sur les différents échantillons peuvent être synthétisées de la façon suivante :

La carburation de l'alliage FeCr, a conduit à la présence de carbone graphite et à la formation du carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  sur la surface. Le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  est probablement celui qui a précipité à l'intérieur de l'alliage. La diffusion du carbone a lieu essentiellement aux joints de grains (sur 250  $\mu\text{m}$ ) et des carbures ont aussi été observés dans les grains sur une profondeur de 100  $\mu\text{m}$ .

La présence de silicium dans l'alliage FeCrSi n'a pas empêché la diffusion du carbone dans les joints de grains de l'alliage mais il a empêché la précipitation des carbures  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  à l'intérieur des grains. Cet alliage est celui qui a le mieux résisté à la carburation. Ces résultats sont en accord avec le fait que silicium est connu pour améliorer la résistance à la carburation des alliages base fer.

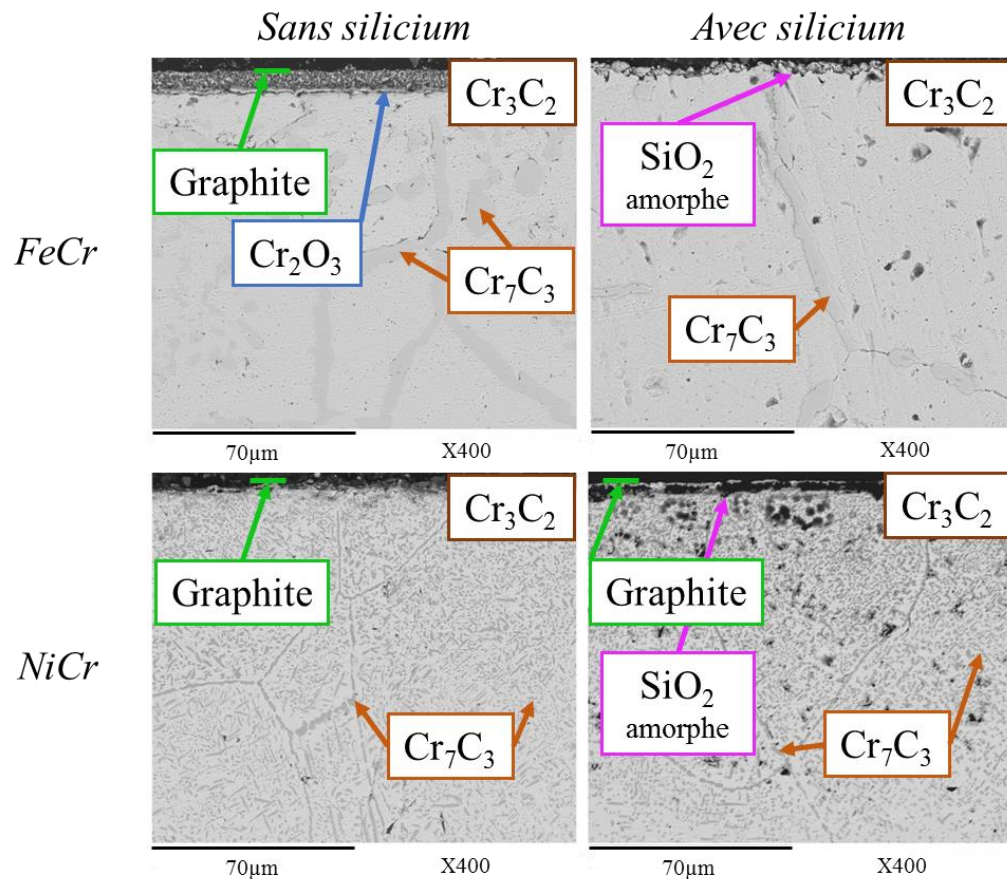


Figure IV.1.10: Récapitulatif des micrographies en composition obtenues sur les coupes transversales des alliages FeCr, FeCrSi, NiCr et NiCrSi carburés sous Ar-10%CH<sub>4</sub> pendant 24 heures.

Dans le cas des alliages base nickel les résultats sont similaires entre NiCr et NiCrSi. Le carbone graphite et le carbure Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> sont présents à la surface de l'alliage. La carburation de la matrice est très différente de celle des alliages ferritiques. Les carbures occupent les joints de grains et l'intérieur des grains métalliques sur une profondeur de 150 µm. Ce résultat confirme le fait que le flux de carbone dans les nuances NiCr est connu pour être élevé et que la diffusion du carbone conduit ainsi à la formation des carbures Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Ceci correspond finalement à une prise de masse importante de l'alliage. La présence du silicium dans l'alliage NiCrSi n'a pas permis de limiter la carburation car la silice n'a pas rencontré les conditions favorables à la formation d'une couche continue.

# **Chapitre IV.2 :**

## **Carburation des alliages**

### **base fer pré-oxydés**

#### **Table des matières du chapitre IV.2**

IV.2.1.Introduction .....	126
IV.2.2.Caractérisation structurale des couches de pré-oxydation.....	127
IV.2.3.Résultats de la carburation des alliages .....	129
IV.2.3.1. Pesées .....	130
IV.2.3.2. Analyses structurales .....	130
IV.2.3.3. Morphologies des couches.....	132
IV.2.3.3.1. Morphologie des surfaces .....	132
IV.2.3.3.2. Morphologie des coupes transversales .....	134
IV.2.3.4. Profondeur de pénétration de la carburation.....	140
IV.2.4.Discussion sur la carburation des alliages pré-oxydés .....	144
IV.2.4.1. Carburation des alliages FeCr pré-oxydés sous air.....	144
IV.2.4.2. Carburation des alliages FeCr pré-oxydés sous N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> .....	145
IV.2.4.3. Carburation des alliages FeCrSi pré-oxydés sous air .....	145
IV.2.4.4. Carburation des alliages FeCrSi pré-oxydés sous N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> .....	145
IV.2.5.Conclusions de l'étude de la carburation des alliages base fer pré-oxydés .....	146

### IV.2.1. Introduction

Les alliages chrominoformeurs sont généralement bien protégés contre la carburation grâce à une couche protectrice de chromine. Sa stabilité dépend de la pression partielle d'oxygène qui doit être supérieure à sa pression d'équilibre de dissociation. Une telle couche permet de lutter contre la carburation provoquée par la décomposition des gaz carburants, tels que le  $\text{CH}_4$ , suite à l'effet catalytique des alliages à base de fer ou de nickel [19], [62], [131], [146], [147], [153], [154]. Dans le cas des faibles  $p(\text{O}_2)$  rencontrées en milieu industriel, la carburation interne est fréquente car la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  protectrice ne peut pas être maintenue sur la surface [144].

La clé de la protection contre une carburation sévère est la prévention du processus catalytique de genèse du carbone ou le blocage du transport du carbone en direction du métal [146]. Ceci est donc lié à la capacité de l'alliage à former une couche d'oxyde barrière [19], [62], [131], [147], [153], [154]. Ainsi, une maîtrise de la conception des alliages et de la mise au point des conditions de pré-oxydation à haute température est très importante dans la lutte contre la carburation [146]. Le but est alors d'assurer la formation des couches d'oxyde imperméables au carbone [144], [145], [148].

Dans le cas d'un alliage FeCr soumis à la carburation, la teneur en carbone dans l'alliage diminue avec l'augmentation de la teneur en chrome pour atteindre un minimum dans le cas des alliages contenant 12,5 à 25% de chrome. Ceci est dû à la faible porosité et la bonne adhérence de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formée dans ces conditions [30], [52], [90], [131]. Une teneur supérieure à 14% en chrome conduit à l'oxydation sélective du chrome et stabilise une couche d'oxyde de chrome au détriment de la couche de  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  moins protectrice [52]. Nos alliages modèles Fe26Cr et Fe26Cr2Si sont donc de parfaits candidats pour la lutte contre la carburation. Cependant ils vont être soumis à une atmosphère carburante proche de celles rencontrées dans les milieux industriels. La faible pression partielle d'oxygène et la forte teneur en carbone peut alors conduire à la carburation des oxydes, puis du métal.

Le chapitre III.1 a présenté les résultats de l'étude de l'oxydation d'alliages ferritiques modèles FeCr et FeCrSi conduisant à des couches d'oxyde de différentes natures en fonction des conditions d'oxydation. La présence du silicium dans l'alliage a semblé particulièrement bénéfique. Le présent chapitre, a pour objectif de discuter les résultats des tests de carburation effectués sur les alliages FeCr et FeCrSi recouverts des couches d'oxyde.

### IV.2.2. Caractérisation structurale des couches de pré-oxydation

L'objectif de l'étude est de comparer la protection vis-à-vis de la carburation qu'offrirait une couche de chromine par rapport à une couche constituée à la fois de silice et de chromine.

La carburation par le méthane  $\text{CH}_4$  conduit à une transformation de la couche de chromine en carbures de chrome ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ). Afin de favoriser la protection contre la carburation par une pré-oxydation, la couche de chromine doit être assez épaisse pour ne pas être consommée trop rapidement. Elle ne doit pas subir de décollements lors du refroidissement après l'étape de pré-oxydation [154], [173].

Dans ce travail, nous avons choisi de focaliser l'étude de la résistance à la carburation en prenant en compte la composition de la couche d'oxyde préalable plutôt que son épaisseur. Dans cette étude l'épaisseur de la couche de pré-oxydation a donc été fixée à 1  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à une prise de masse de 0.1  $\text{mg}/\text{cm}^2$  (cf. Figure IV.2.1). Cette valeur a servi de référence sur les courbes cinétiques enregistrées pendant la pré-oxydation des alliages.



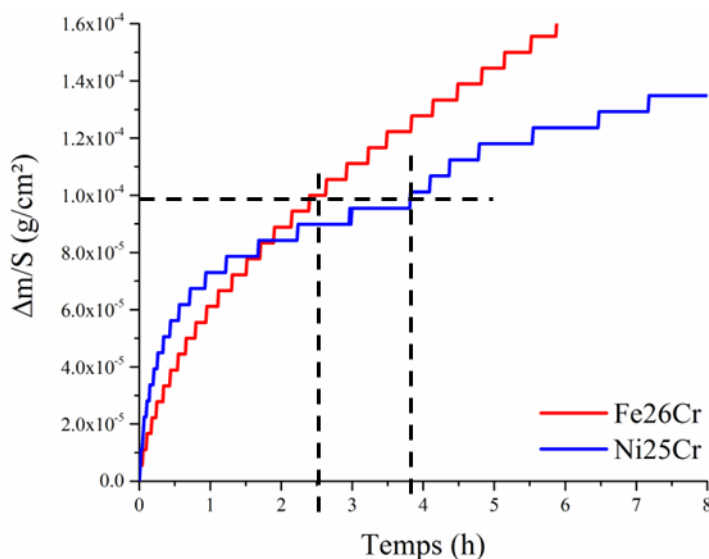


Figure IV.2.1 : Exemple de détermination du temps de pré-oxydation.

Le Tableau IV.2.1 répertorie les durées de pré-oxydation utilisées pour obtenir les  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  de prise de masse.

Tableau IV.2.1 : Durées de pré-oxydation imposées pour obtenir  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  de prise de masse des alliages FeCr et FeCrSi dans chaque atmosphère, à 900 et 950 °C.

Atmosphère	Air		N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub>	
	FeCr	FeCrSi	FeCr	FeCrSi
900 °C	3h24	5h55	5h57	23h16
950 °C	1h	2h41	1h	10h

Chaque alliage a été pré-oxydé de façon à obtenir les  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  en fixant la nature du gaz, la température et la durée de pré-oxydation. Ce tableau confirme certaines conclusions du chapitre III.1. La formation de  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  de couche d'oxyde sur les alliages étudiés demande :

- Plus de temps, si l'alliage contient du silicium.
- Moins de temps, si la température de pré-oxydation est de 950 °C.
- Globalement, plus de temps sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>.

Le Tableau IV.2.2 présente les variations de masse obtenues après la pré-oxydation des alliages suivant les conditions imposées.

Tableau IV.2.2 : Tableau présentant les variations de masse en  $\text{mg/cm}^2$  de chaque alliage FeCr et FeCrSi pré-oxydé dans l'air ou N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> ; à 900 ou 950 °C. Les valeurs sont données à  $\pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$ .

Atmosphère	Air		N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub>	
	FeCr	FeCrSi	FeCr	FeCrSi
900 °C	0.11	0.08	0.15	0.08
950 °C	0.10	0.09	0.12	0.09

Ce tableau met en évidence que le gain de masse des alliages lors de la pré-oxydation n'est pas uniforme et parfois légèrement différent de la valeur cible de  $0.1 \text{ mg/cm}^2$ .

Cet écart est justifié par l'inhomogénéité du matériau et par la technique de pré-oxydation choisie :

- Afin de préparer un nombre suffisant d'échantillons, ceux-ci ont été pré-oxydés au four tubulaire dont la montée en température est plus lente que pour l'Analyse Thermogravimétrique (ATG). Ainsi, il est possible que lors de la pré-oxydation des échantillons, la montée en température puisse conduire à la formation d'une quantité d'oxyde variable.
- Les échantillons sont posés dans une nacelle en alumine dans le four tubulaire, les deux surfaces de chaque échantillon ne sont pas exposées de la même façon au gaz oxydant.
- Le contrôle des paramètres de pré-oxydation, tels que : les risques de micro-fuite, le débit de gaz, le temps de pré-oxydation sont moins précis lors de l'utilisation d'un four tubulaire qu'avec l'analyse thermogravimétrique.
- Enfin, les mesures des prises de masse ont été faites sur une balance de précision, au centième de milligramme. Cette balance est un peu moins sensible que l'ATG.

Afin de caractériser la nature des oxydes obtenus et poursuivre par les tests de carburation, les échantillons pré-oxydés ont été analysés par diffraction des rayons X.

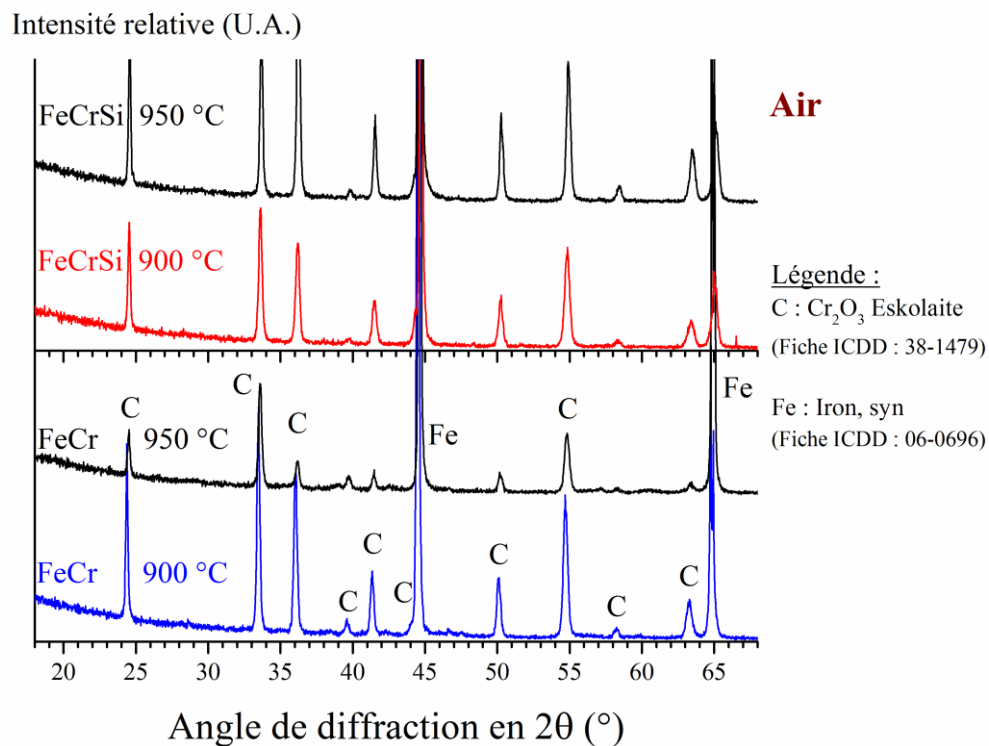


Figure IV.2.2 : Diffractogrammes obtenus sur les alliages FeCr et FeCrSi pré-oxydés jusqu'à  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  de gain de gain de masse *sous air* à 900 et 950 °C.

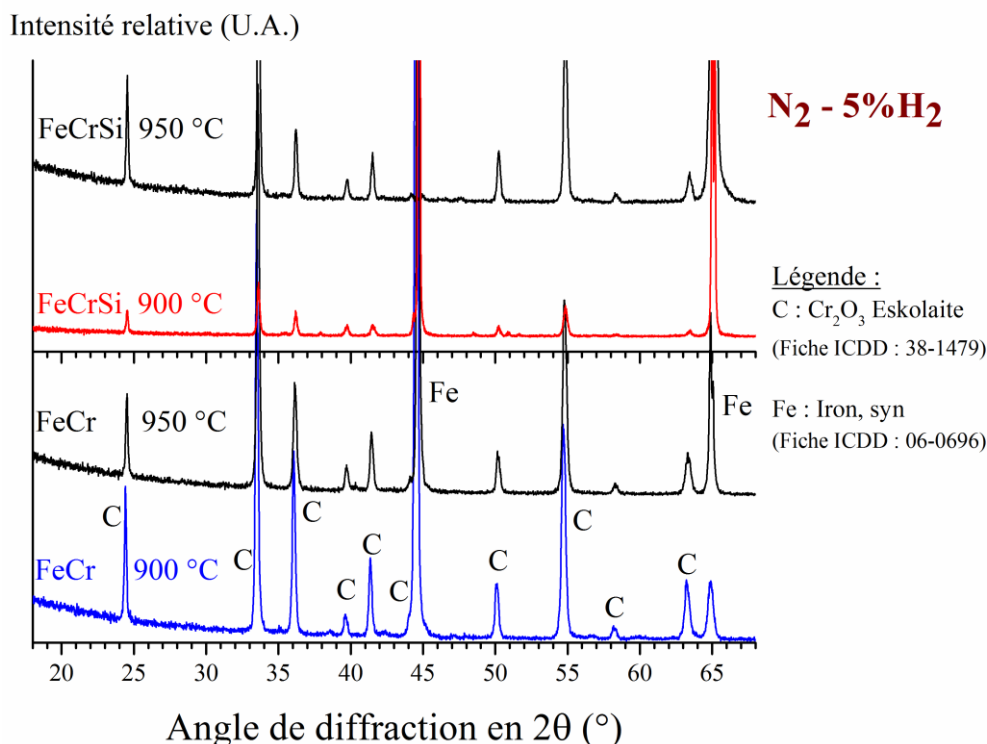


Figure IV.2.3 : Diffractogrammes obtenus sur les alliages FeCr et FeCrSi pré-oxydés jusqu'à 0.1 mg/cm<sup>2</sup> de gain de masse, sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>, à 900 et 950 °C.

#### Pré-oxydation sous air

D'après les diffractogrammes, les alliages FeCr et FeCrSi se couvrent de chromine, sous air, à 900 et 950 °C.

#### Pré-oxydation sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>

Les couches formées sur les alliages FeCr et FeCrSi sont majoritairement constituées de chromine. Le contexte sanitaire ne nous a pas permis de contrôler les microstructures des couches au MEB. C'est pourquoi, la vérification de la continuité de la couche d'oxyde et la présence de silice amorphe avant carburation n'a pas pu être confirmée.

Cependant, d'après le Tableau IV.2.1, il apparaît que la durée de pré-oxydation nécessaire pour former 0.1 mg/cm<sup>2</sup> de couche augmente avec la présence du silicium. En prenant en compte les observations faites au chapitre III.1 sur l'étude de l'oxydation des alliages dans les mêmes conditions, il est probable que la silice amorphe soit présente dans les couches formées sur les alliages FeCrSi.

### IV.2.3. Résultats de la carburation des alliages

Les alliages pré-oxydés ont tous été ramenés à température ambiante. Ils ont ensuite été carburés dans le mélange gazeux Ar-10%CH<sub>4</sub>, pendant 24 heures, à 900 °C. Les carbures formés sont identifiés grâce aux analyses par DRX. Dans l'alliage, la profondeur de pénétration des carbures et leurs morphologies sont déterminées grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie optique (MO), ainsi que par des mesures de microdureté.

### IV.2.3.1. Pesées

Le Tableau IV.2.3 ci-dessous répertorie le gain de masse des alliages après la carburation.

*Tableau IV.2.3 : Variation de masse par unité de surface (mg/cm<sup>2</sup>) pour chaque alliage FeCr et FeCrSi pré-oxydés et carburés. Rappel concernant la carburation des alliages non pré-oxydés. Les valeurs sont données à +/- 0.01 mg/cm<sup>2</sup>.*

Conditions de pré-oxydation	Air		N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub>		Sans	
	FeCr	FeCrSi	FeCr	FeCrSi	FeCr	FeCrSi
Sans					1.72	0.30
900 °C	1.46	0.11	1.25	0.28		
950 °C	1.62	0.27	1.30	0.30		

Sachant que nous n'avons pas observé de décollement après le test, le gain de masse est représentatif de la sévérité de la carburation. Le gain de masse dû à la carburation est plus élevé, lorsque les couches d'oxyde ont été préparées à 950 °C.

La présence du silicium dans l'alliage conduit à une diminution du gain de masse des échantillons carburés. La pré-oxydation à 900 °C, sous air, de l'alliage FeCrSi est la configuration la plus performante contre la carburation.

### IV.2.3.2. Analyses structurales

Les analyses par diffraction des rayons X ont permis d'identifier les phases cristallines présentes après la carburation.

#### Carburation des échantillons pré-oxydés sous air

Les diffractogrammes obtenus après carburation des échantillons pré-oxydés, sous air, sont présentés sur la Figure IV.2.4. Sur l'alliage FeCr pré-oxydé sous air, la présence des carbures de chrome Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (ICDD 06-0683), Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (ICDD 35-804) et du carbone graphite (ICDD 41-1487) sont notés. Une fine couche d'oxyde de chrome est aussi présente à 900 °C.

Sur l'alliage FeCrSi, seuls les carbures de chrome Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> sont identifiés, avec cette fois une présence plus importante du carbure Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Parce qu'elle est amorphe, la silice n'a pas été détectée par l'analyse DRX sur l'alliage FeCrSi pré-oxydé sous air puis carburé.

#### Carburation des échantillons pré-oxydés sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>

Les résultats de l'analyse des surfaces carburées après une pré-oxydation sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> sont présentés sur la Figure IV.2.5. Le diffractogramme obtenu sur l'alliage FeCr pré-oxydé sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> à 900 °C montre la présence majoritaire du carbure de chrome Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (ICDD 35-804). La chromine (ICDD 38-1479), le carbone graphite (ICDD 41-1487) et le carbure Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (ICDD 06-0683) sont aussi détectés dans une moindre proportion. Le diffractogramme obtenu sur l'échantillon pré-oxydé à 950 °C est similaire à celui obtenu lors d'une pré-oxydation à 900 °C.

Sur l'alliage FeCrSi, le carbure majoritaire est Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Le carbure de chrome Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> est présent en plus faible proportion. Le carbone graphite et la chromine n'ont pas été détectés. Après une pré-oxydation à 950 °C, l'analyse post-carburation donne les mêmes résultats que lors d'une pré-oxydation à 900 °C.

La silice cristallisée n'a pas été détectée sur le diffractogramme réalisé sur l'alliage FeCrSi pré-oxydé sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> puis carburé.

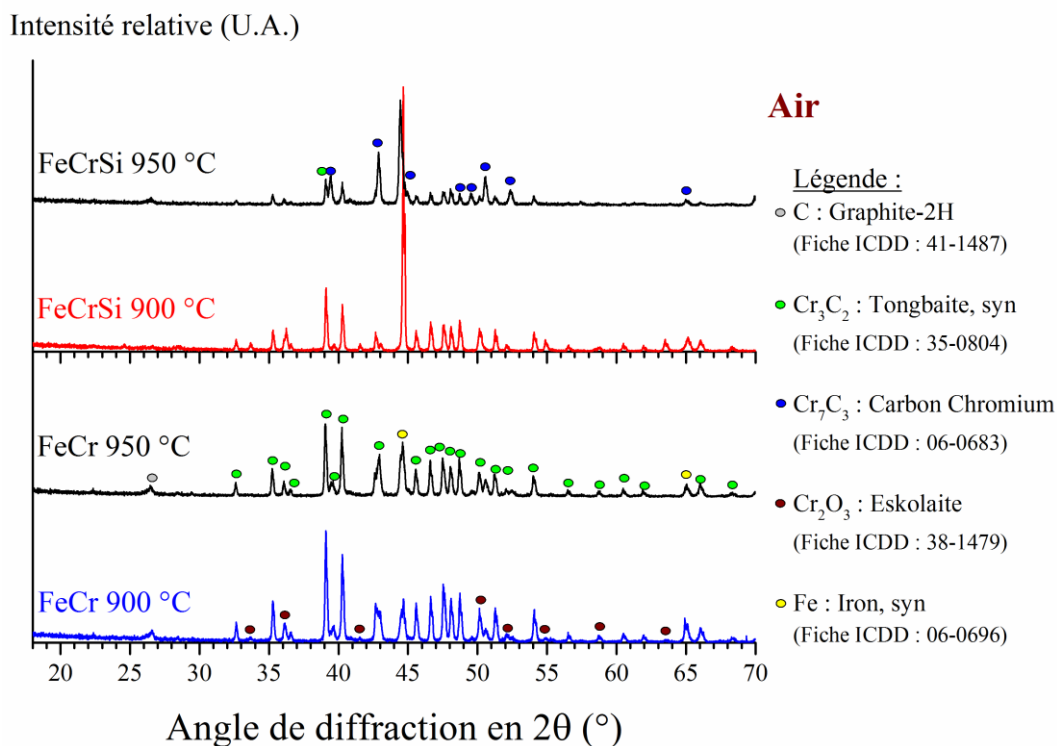


Figure IV.2.4 : Diffractogrammes obtenus sur les alliages FeCr et FeCrSi pré-oxydés sous air puis carburés.

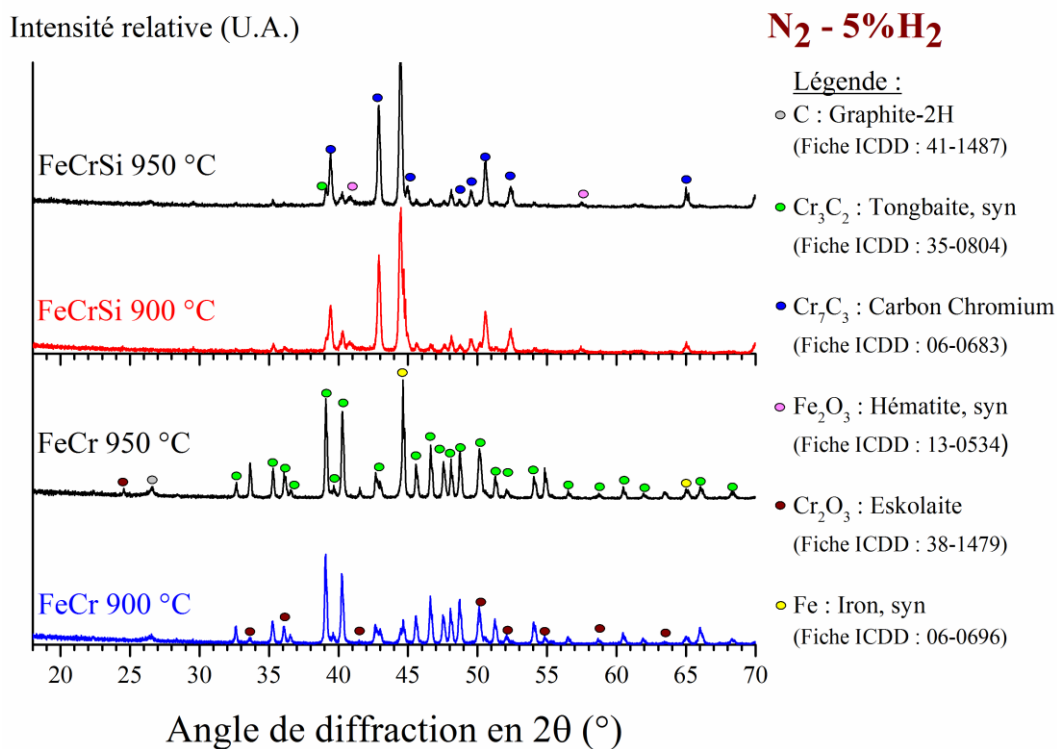


Figure IV.2.5 : Diffractogrammes obtenus sur les alliages FeCr et FeCrSi pré-oxydés sous  $\text{N}_2-5\% \text{H}_2$  puis carburés.

### IV.2.3.3. Morphologies des couches

#### IV.2.3.3.1. Morphologie des surfaces

Les morphologies des surfaces des alliages FeCr et FeCrSi carburés sont présentées Figure IV.2.6 et Figure IV.2.7. Aucune partie métallique n'a été observée sur la surface. Ceci laisse penser qu'aucun décollement n'a eu lieu.

#### Carburation des échantillons pré-oxydés sous air

L'alliage FeCr carburé présente des grains de faible taille (moins d'un  $\mu\text{m}$ ) qui recouvrent entièrement la surface de l'alliage à la suite d'une pré-oxydation à 900 ou 950 °C. Sur la Figure IV.2.6, les grains apparaissent entourés d'une fine couche sombre composée de carbone.

La morphologie de la surface de l'alliage FeCrSi (cf. Figure IV.2.6) est semblable à la précédente. Toutefois, les grains observés ont une taille supérieure (environ 2  $\mu\text{m}$ ) et la couche de carbone recouvrant les grains est difficile à mettre en évidence.

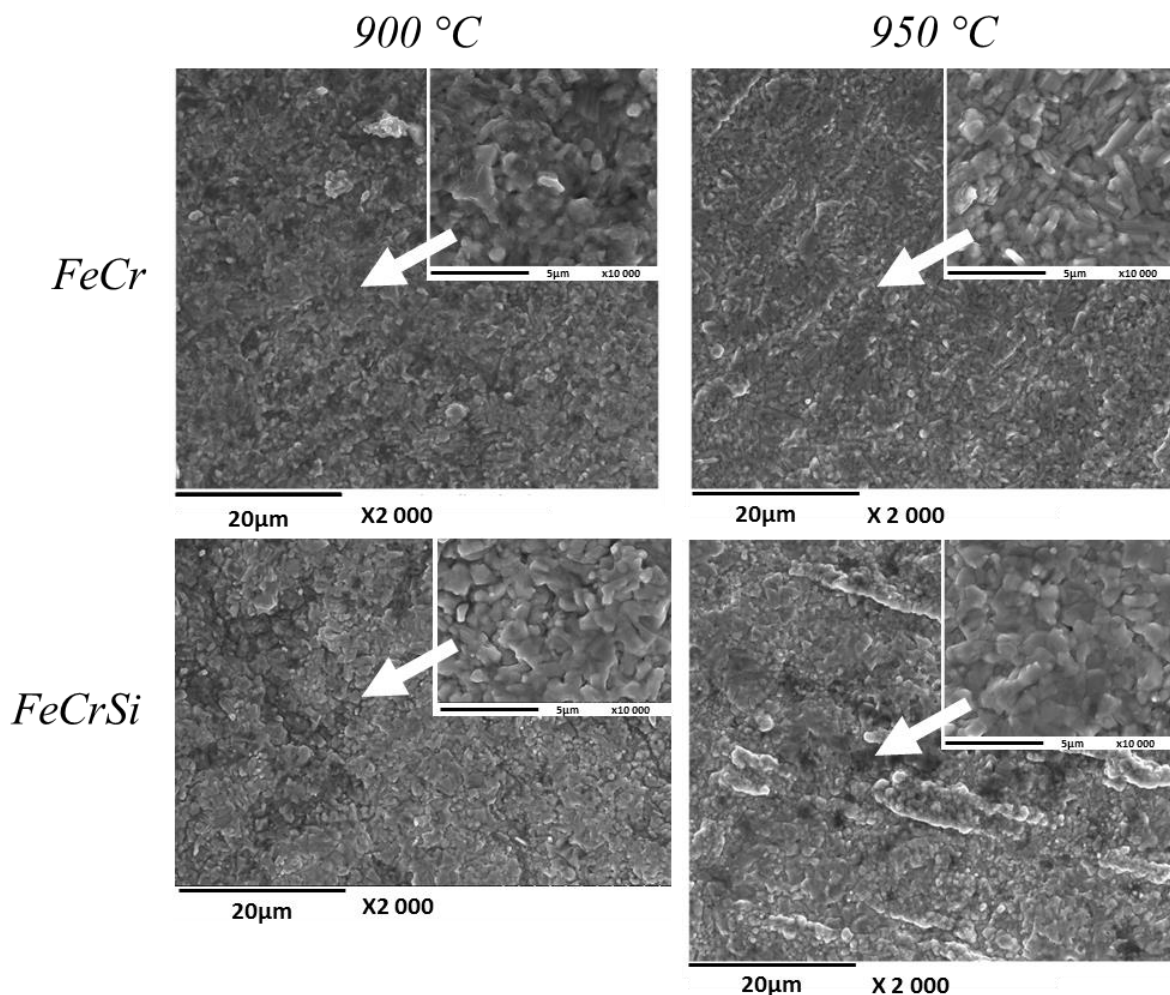


Figure IV.2.6 : Micrographies de la surface des alliages FeCr et FeCrSi pré-oxydés *sous air* puis carburés. Les micrographies sont obtenues par un mélange d'électrons secondaires et rétrodiffusés.

Carburation des échantillons pré-oxydés sous  $N_2-5\%H_2$ 

L'alliage FeCr carburé présente des grains rectangulaires de carbures qui recouvrent entièrement la surface de l'alliage. La Figure IV.2.7 montre des grains entourés d'une fine couche sombre attribuée au carbone.

La morphologie de la surface de l'alliage FeCrSi est identique à celle rencontrée sur l'alliage FeCr (cf. Figure IV.2.6). Les grains ont la même apparence que ceux observés précédemment mais la couche de carbone est peu visible à la surface des grains.

Lors de la carburation d'un alliage FeCrSi pré-oxydé à 950 °C, la couche présente des zones constituées de grains très fins et d'autres ayant un aspect plus lisse. Sur la totalité de la surface, une faible couche sombre recouvre les grains.

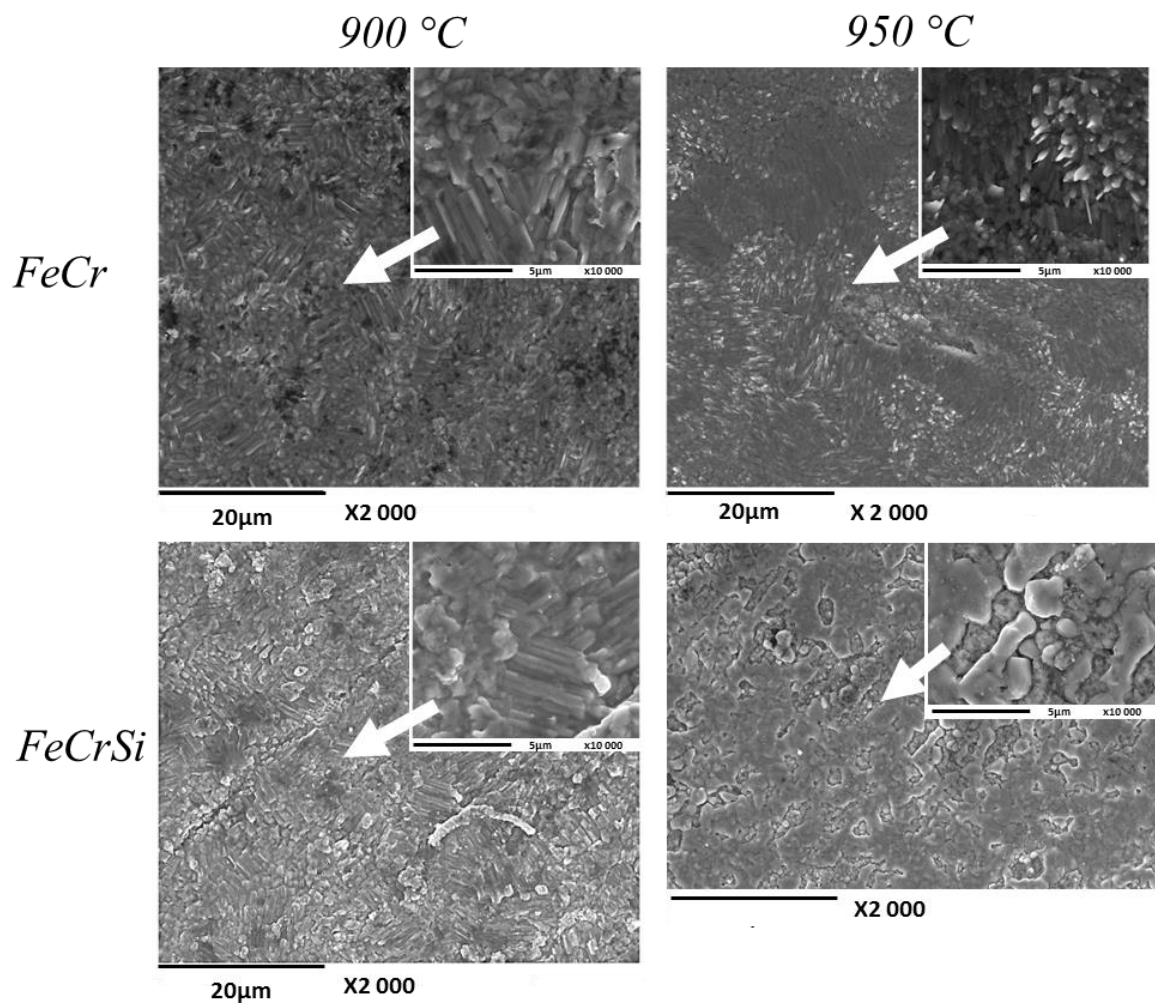


Figure IV.2.7 : Micrographies de la surface des alliages FeCr et FeCrSi pré-oxydés sous  $N_2-5\%H_2$  puis carburés. Les micrographies sont obtenues par un mélange d'électrons secondaires et rétrodiffusés.

#### IV.2.3.3.2. Morphologie des coupes transversales

Les cartographies X élémentaires ont été obtenues sur les coupes transversales des échantillons. Elles permettent de localiser les carbures (cf. Figure IV.2.8 à Figure IV.2.15).

##### Echantillons FeCr pré-oxydés sous air puis carburés

La Figure IV.2.8 correspond à l'échantillon pré-oxydé à 900 °C. Il est couvert d'une couche externe fissurée de 15 µm contenant le carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Sous cette couche de carbure se trouve une fine couche discontinue de chromine au contact de l'alliage. La déchromisation du substrat métallique a eu lieu sous cette couche.

Sous cette zone déchromisée, de très gros précipités de carbure de chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  sont visibles aux joints de grains et dans les grains de l'alliage.

L'image électronique réalisée avec un grandissement supérieur (x1000) permet d'apporter plus de précision. Des précipités sont visibles dans les grains proches de la surface. Leur composition correspond au carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Le joint de grains lui-même montre deux compositions différentes. La phase la plus sombre, tournée vers la surface, est plus riche en carbone. Les pointés EDX révèlent la présence du carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . La zone plus claire, tournée vers l'intérieur correspond au carbure de chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

La Figure IV.2.9 présente l'aspect de l'échantillon FeCr pré-oxydé à 950 °C et carburé. En comparaison avec le cas précédent, la couche contenant l'élément chrome est seulement épaisse de 10 µm. La couche est toujours constituée d'une partie externe de carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  et une partie interne non continue de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dont l'épaisseur est plus grande que dans le cas précédent (environ 2µm). Les précipités de carbure de chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  sont toujours présents aux joints de grains et très peu à l'intérieur des grains de l'alliage. Dans ce cas, le carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  n'est pas identifié dans l'alliage.

##### Echantillons FeCrSi pré-oxydés sous air puis carburés

Les cartographies X obtenues après carburation des alliages FeCrSi pré-oxydés sous air sont présentées Figure IV.2.10 (pré-oxydation à 900 °C) et Figure IV.2.11 (pré-oxydation à 950 °C).

Après une pré-oxydation à 900 °C, une couche de 1 µm d'épaisseur est observée. Elle est composée du carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  à l'interface externe et des segments de couche de  $\text{SiO}_2$  au contact de l'alliage. Il ne semble plus y avoir de chromine entre les deux sous-couches.

Les carbures internes composés de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  sont peu nombreux et ne remplissent pas entièrement les joints de grains. Les gros précipités sont localisés très proches de la surface. De très fins précipités sont aussi observés aux joints de grains situés plus profondément dans l'alliage. Ces précipités sont constitués du carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Enfin, les précipités sphériques répartis de manière homogène dans l'alliage sont composés de silice.

Dans le cas de la pré-oxydation à 950 °C, la chromine n'est plus observée après carburation. Une couche unique de carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  d'épaisseur 3 µm est présente à la surface. Les carbures  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  sont toujours présents aux joints de grains de l'alliage et se prolongent jusqu'à la surface de l'alliage. Ils sont plus larges et plus pénétrants que dans le cas précédent (900 °C). Enfin, la silice est présente sous forme de petits grains très dispersés à l'interface alliage/carbure.



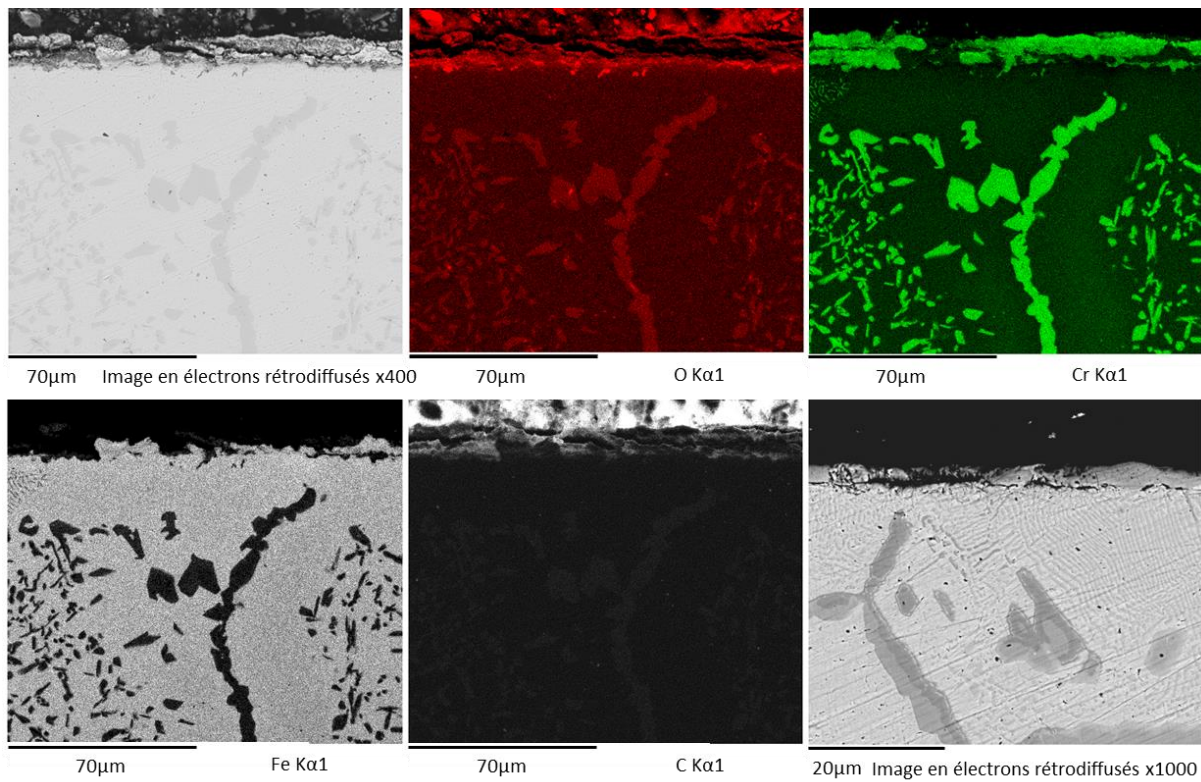


Figure IV.2.8 : Cartographie de la coupe transversale de l'alliage FeCr pré-oxydé sous air à 900 °C puis carburé.

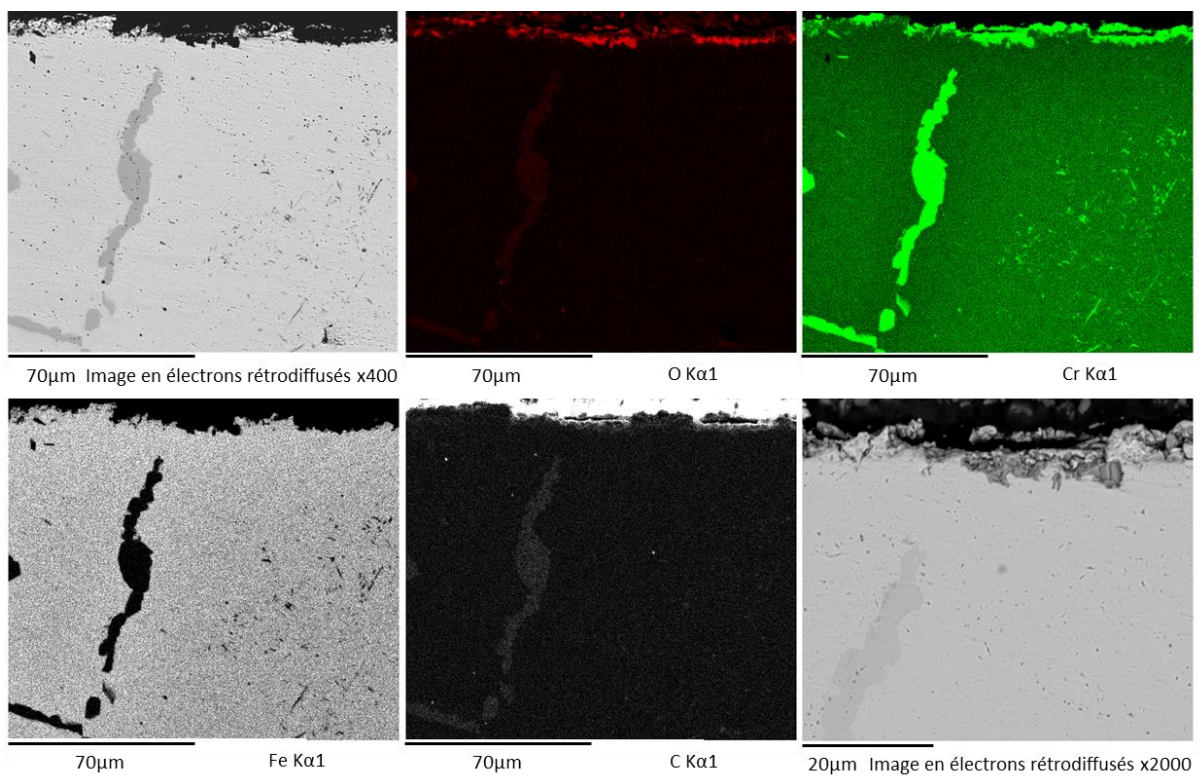


Figure IV.2.9 : Cartographie X de la coupe transversale de l'alliage FeCr pré-oxydé sous air à 950 °C puis carburé.

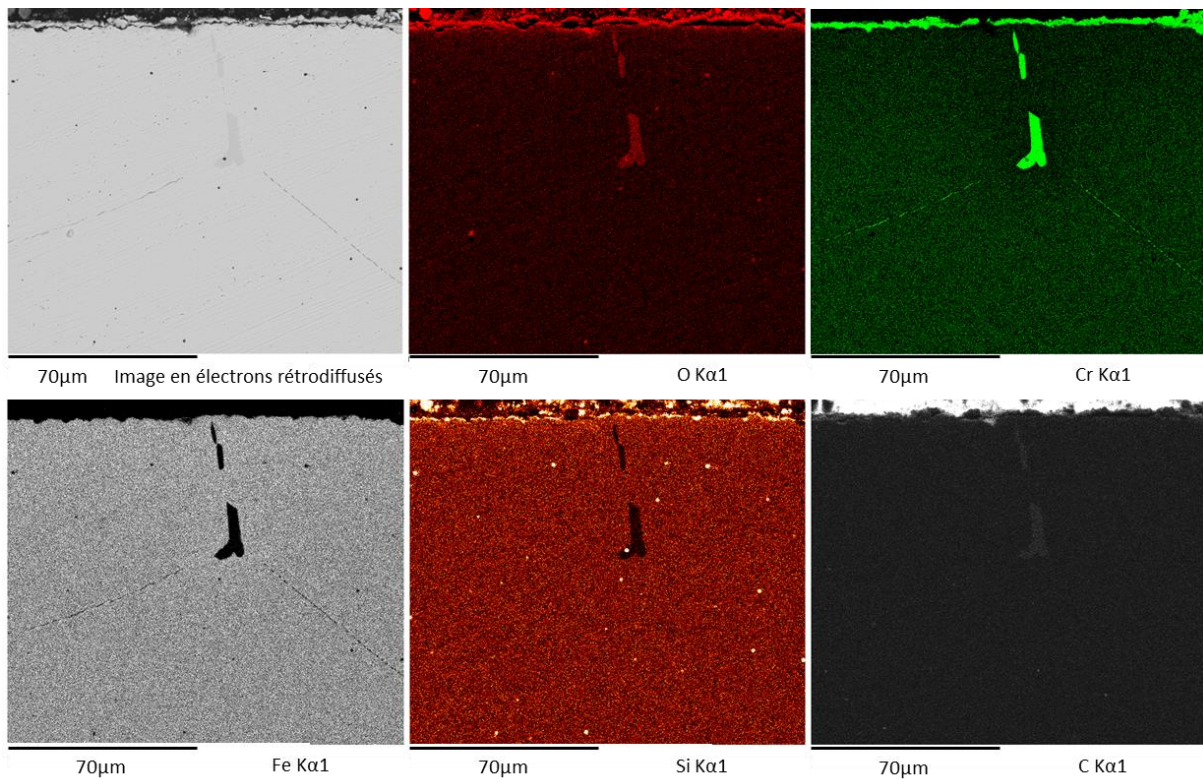


Figure IV.2.10 : Cartographies X de la coupe transversale de l'alliage FeCrSi pré-oxydé sous air à 900 °C puis carburé, au grandissement x400.

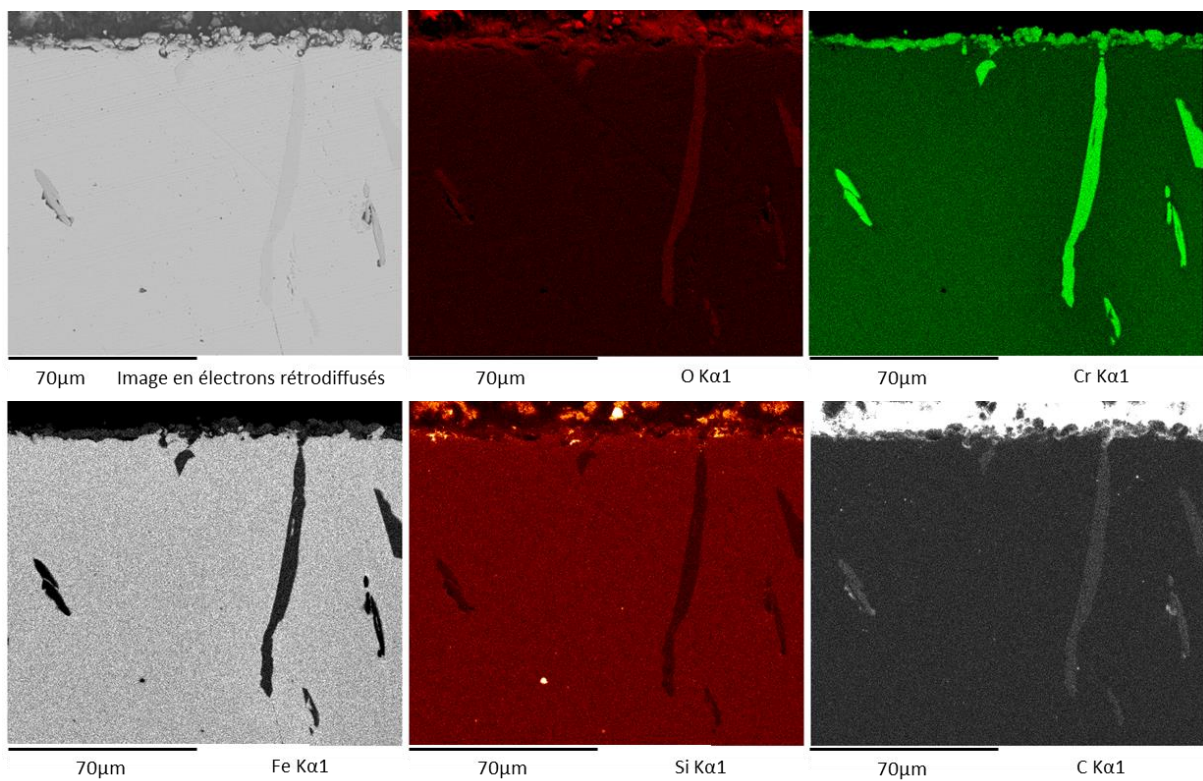


Figure IV.2.11 : Cartographie X de la coupe transversale de l'alliage FeCrSi pré-oxydé sous air à 950 °C puis carburé, au grandissement x400.

Echantillons FeCr pré-oxydés sous  $N_2-5\%H_2$  puis carburés

Les cartographies élémentaires des alliages FeCr pré-oxydés à 900 °C sous  $N_2-5\%H_2$  puis carburés sont présentées Figure IV.2.12 et Figure IV.2.13. Dans le cas de la pré-oxydation à 900 °C, une couche continue de  $Cr_3C_2$  s'est formée (1  $\mu m$  d'épaisseur) (cf. Figure IV.2.12). Le carbure  $Cr_3C_2$  recouvre une couche de chromine continue d'une épaisseur de 2  $\mu m$ . Une zone de déchromisation est observée dans l'alliage sous cette double couche.

Les précipités de  $Cr_7C_3$  sont uniquement situés aux joints de grains de l'alliage. Leur présence débute en dessous de la zone déchromisée. La carburation intragranulaire n'est pas observée.

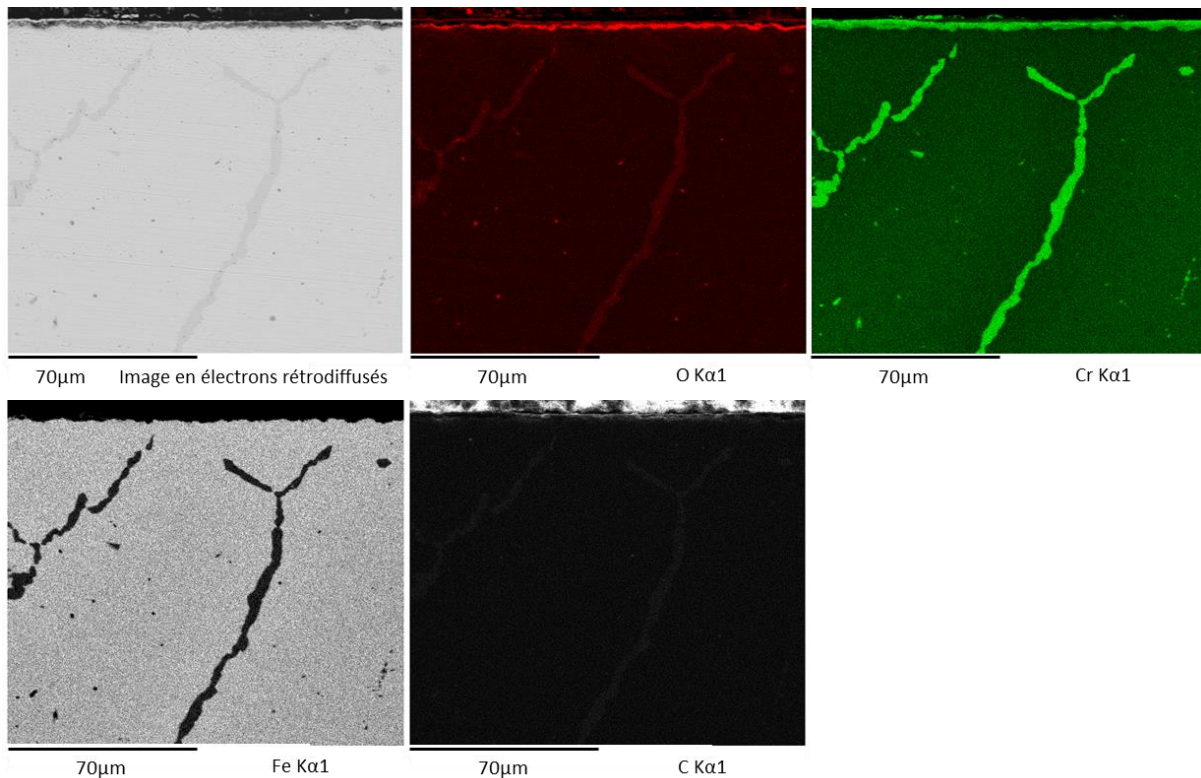


Figure IV.2.12 : Cartographie X de la coupe transversale de l'alliage FeCr pré-oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  à 900 °C puis carburé, au grossissement  $\times 400$ .

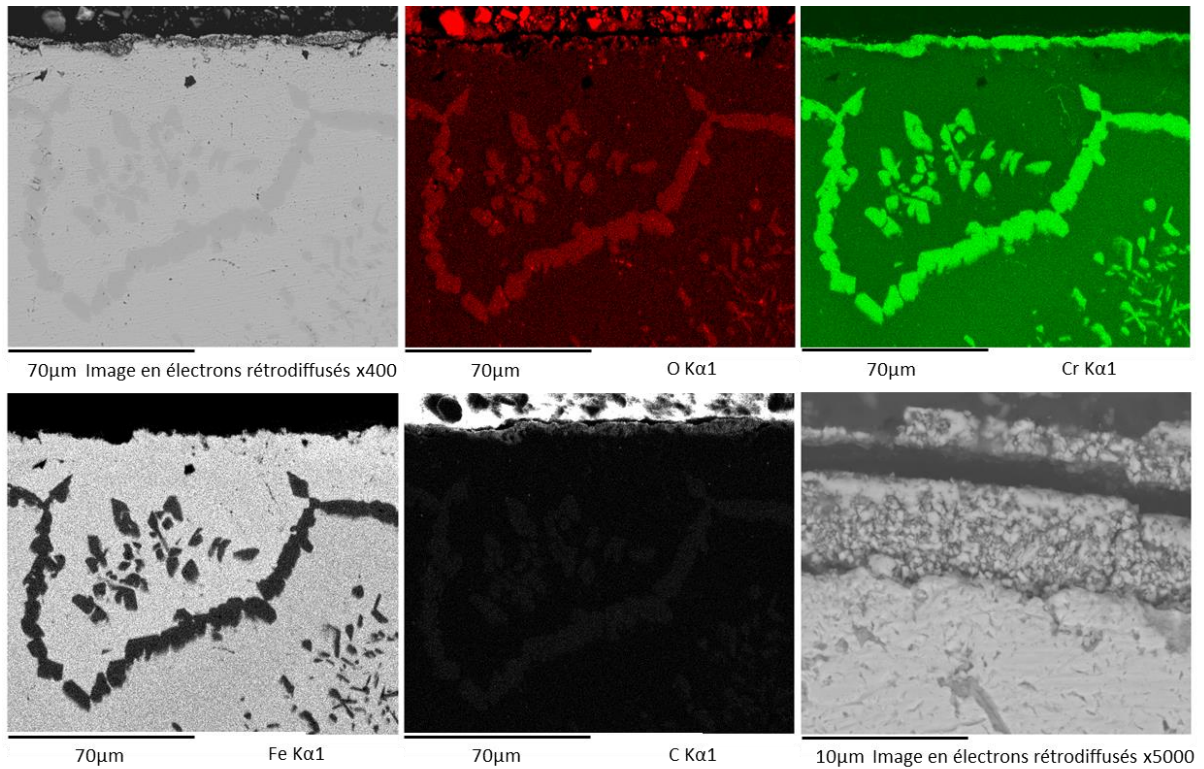


Figure IV.2.13 : Cartographie de la coupe transversale de l'alliage FeCr pré-oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  à 950 °C puis carburé.

Dans le cas d'une pré-oxydation à 950 °C, l'image électronique à fort grandissement montre une couche de  $Cr_3C_2$  de 7 µm d'épaisseur, fissurée dans sa partie externe (cf. Figure IV.2.13). Dans l'alliage, les carbures  $Cr_7C_3$  sont situés aux joints de grains et dans les grains. Une zone déchromisée persiste sous la couche de carbure.

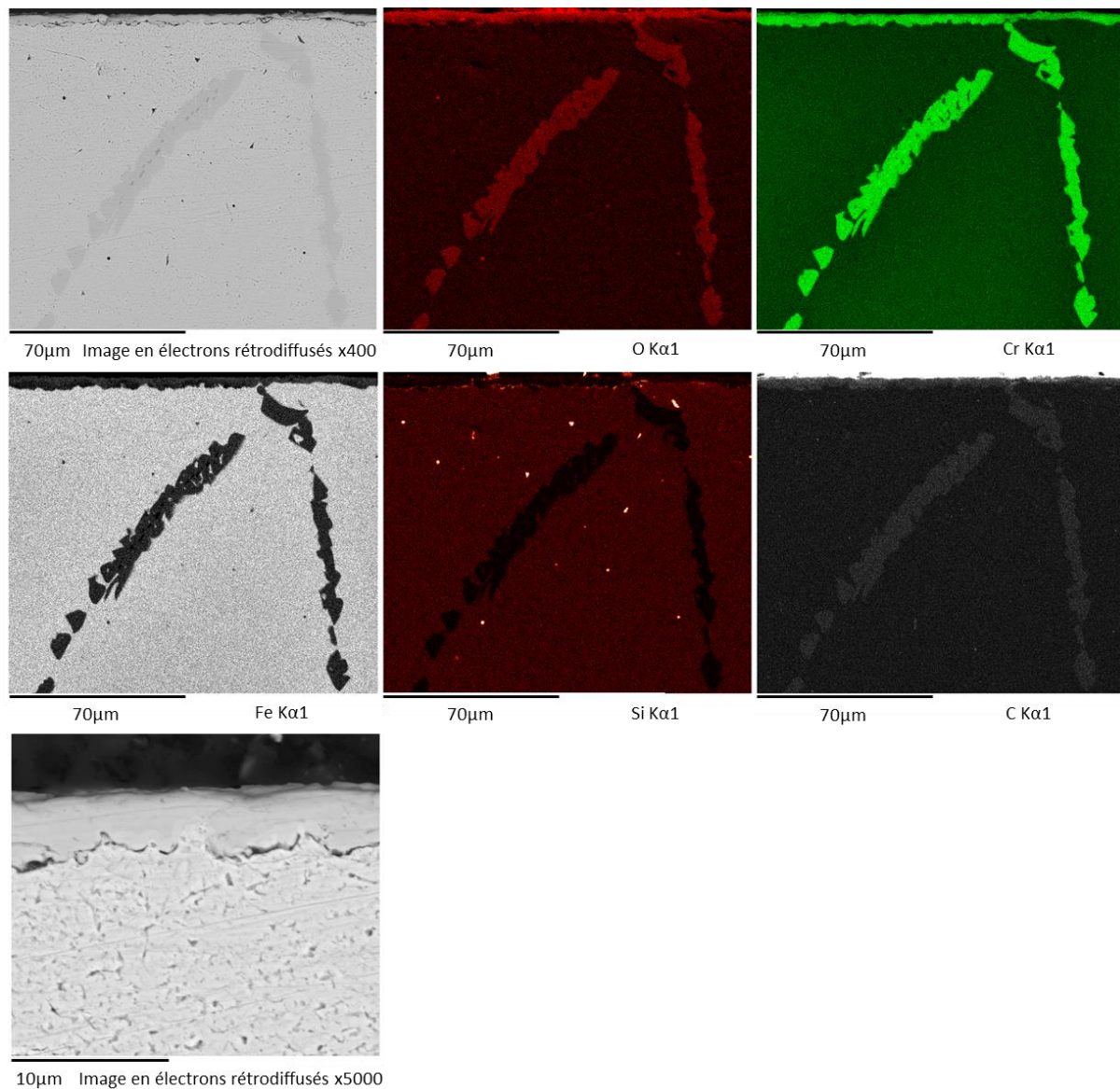


Figure IV.2.14 : Cartographie X de la coupe transversale de l'alliage FeCrSi pré-oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  puis carburé, au grossissement  $x400$ .

#### Echantillons FeCrSi pré-oxydés sous $N_2-5\%H_2$ puis carburés

La carburation de l'alliage FeCrSi pré-oxydé à  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , sous  $N_2-5\%H_2$ , présente une couche externe de  $Cr_3C_2$  de  $4\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur (cf. Figure IV.2.14). Sous cette couche, de la silice est rencontrée à l'interface couche/alliage. La chromine n'est plus présente et la zone déchromisée non plus. Comme pour la carburation du FeCr pré-oxydé dans les mêmes conditions, les carbures  $Cr_7C_3$  sont présents uniquement aux joints de grains de l'alliage.

Avec une température de pré-oxydation de  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , la couche externe de  $Cr_3C_2$  n'est plus continue (cf. Figure IV.2.15). Quelques grains de silice sont présents sous la couche de carbure. Dans l'alliage, les carbures  $Cr_7C_3$  sont situés uniquement dans les joints de grains.

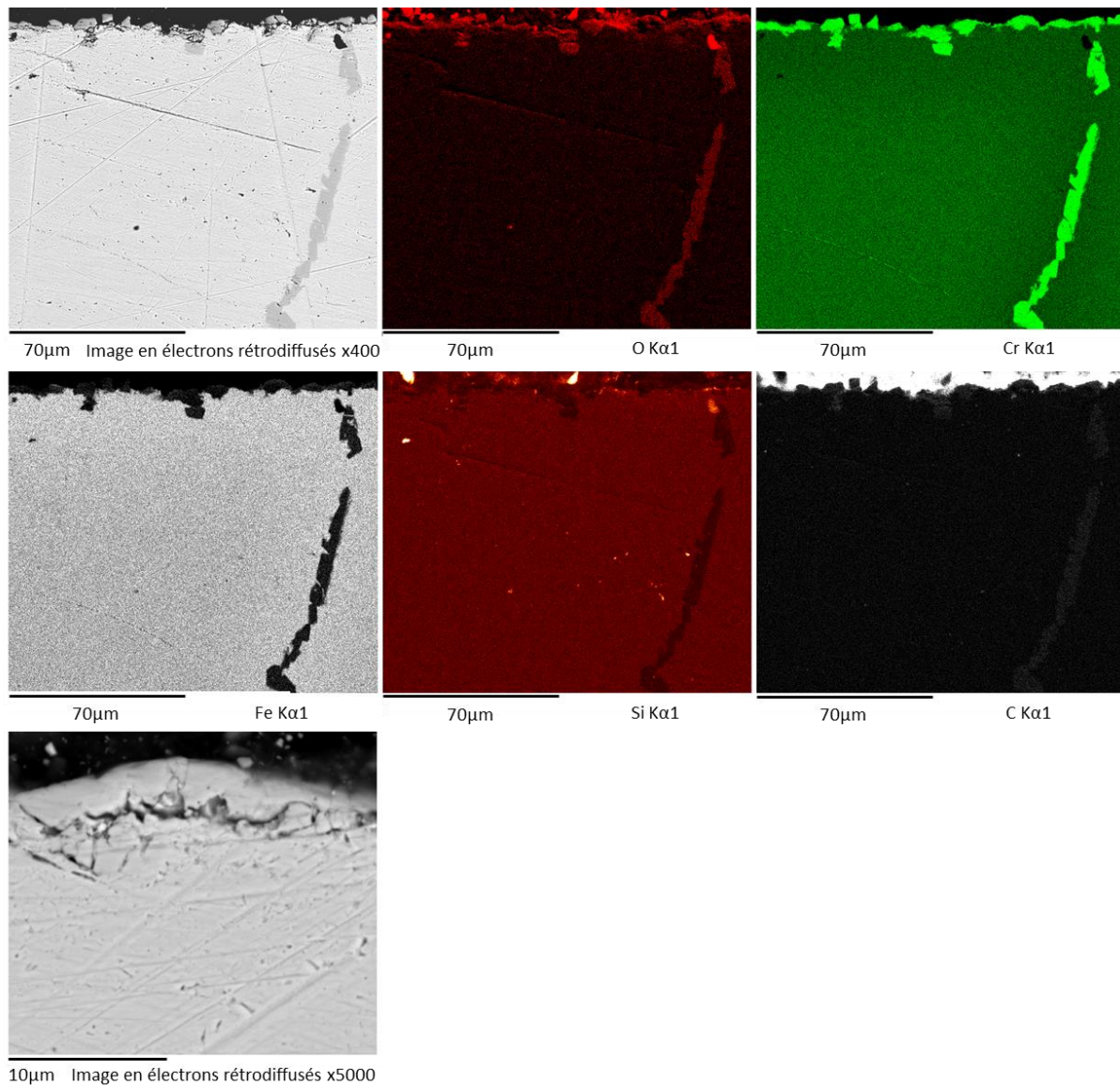


Figure IV.2.15 : Cartographie X de la coupe transversale de l'alliage FeCrSi pré-oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  à  $950\text{ °C}$  puis carburé, au grandissement  $x400$ .

#### IV.2.3.4. Profondeur de pénétration de la carburation

La profondeur de pénétration des carbures a pu être évaluée grâce aux observations micrographiques et aux profils de microdureté HV0.01 dans les alliages.

##### Echantillons pré-oxydés sous air

Les profils de microdureté réalisés sur les alliages FeCr et FeCrSi montrent que la dureté du métal proche de la surface peut être plus élevée que la dureté de l'alliage ( $HV_{0.01} = 160$ ) (cf. Figure IV.2.16). La mesure de dureté augmente de manière significative ( $HV_{0.01} > 340$ ) dès que l'on pointe sur un joint de grains. Cela conduit à une grande variabilité des mesures. Plus en profondeur, il n'y a plus de carbures et la valeur de la dureté correspond à celle de l'alliage non carburé. Cette profondeur de carburation est estimée à 200-250  $\mu m$  pour l'alliage FeCr et à 150  $\mu m$  pour l'alliage FeCrSi. Les images confirment aussi l'absence des carbures dans les grains de l'alliage contenant du silicium.

Il est aussi apparu que, la carburation est moins importante quand les couches d'oxyde protectrices ont été formées à 900 °C. La microscopie optique complète les informations données sur les profils de dureté car elle a l'avantage de montrer des zones plus larges et donc plus représentatives.

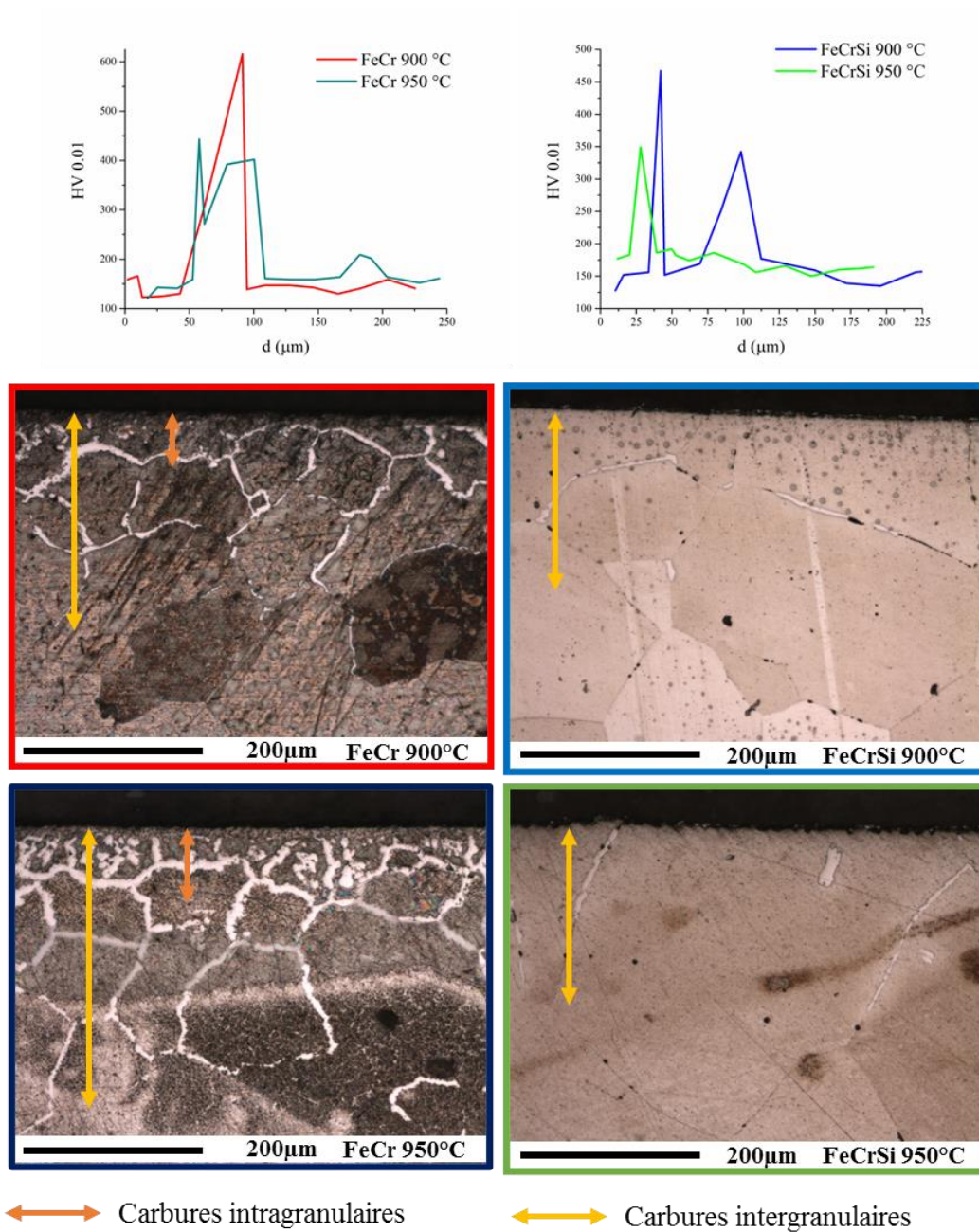


Figure IV.2.16 : Micrographies optiques des alliages FeCr et FeCrSi pré-oxydés sous air puis carburés. Au grandissement x200 et leurs profils de dureté HV0.01 x50. Les attaques chimiques sont décrites dans le chapitre II.

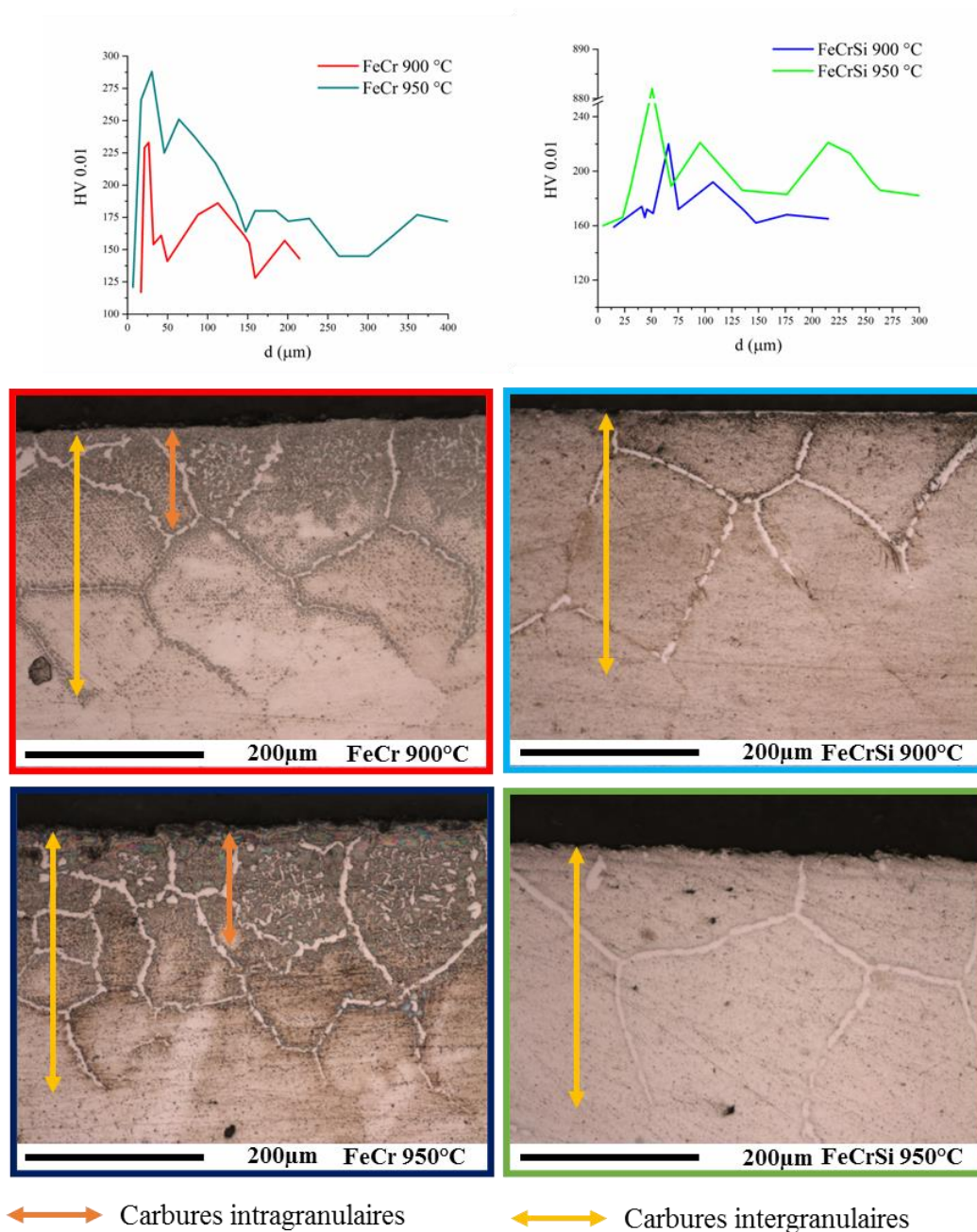


Figure IV.2.17 : Micrographies optiques obtenues sur les alliages FeCr et FeCrSi pré-oxydés sous  $N_2-5\%H_2$  puis carburés. Au grandissement  $\times 200$  et leurs profils de dureté HV0.01  $\times 50$ . Les attaques chimiques sont décrites dans le chapitre II.

#### Echantillons pré-oxydés sous $N_2-5\%H_2$

Les profils de microdureté de l'alliage FeCr carburés après une pré-oxydation sous  $N_2-5\%H_2$  montrent la présence des carbures sur une profondeur de 200 μm (cf. Figure IV.2.17). La profondeur totale carburée est identique pour les alliages FeCr et FeCrSi, qu'ils soient pré-oxydés à 900 °C ou à 950 °C.

Avec l'alliage FeCr, les grains de l'alliage sont carburés sur 125 μm de profondeur lorsque la couche de pré-oxydation est obtenue à 900 °C. Ils sont carburés sur 150 μm lorsque la couche de pré-oxydation est obtenue à 950 °C.

Dans le cas de l'alliage FeCrSi, l'intérieur des grains n'est jamais carburé mais les carbures présents aux joints de grains sont plus nombreux et plus larges à la suite d'une pré-oxydation réalisée à 950 °C.



Les profondeurs de pénétration des carbures qui ont été estimées à partir des micrographies optiques sont répertoriées dans le Tableau IV.2.4.

*Tableau IV.2.4 : Mesure des profondeurs de pénétration des carbures dans les grains et dans les joints de grains (jdg) des alliages.*

Conditions de pré-oxydation		Profondeur de carburation ( $\mu\text{m}$ ) +/- 20 $\mu\text{m}$	
		$p_{\text{carbure}}$ (grain)	$p_{\text{carbure}}$ (jdg)
FeCr	Sans pré-oxydation	100	220
	Air 900 °C	50	200
	Air 950 °C	100	250
	N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> 900 °C	125	300
	N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> 950 °C	150	300
FeCrSi	Sans pré-oxydation	0	250
	Air 900 °C	0	150
	Air 950 °C	0	150
	N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> 900 °C	0	300
	N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> 950 °C	0	300

Quelques remarques générales peuvent être faites :

- Lorsque l'alliage FeCr est pré-oxydé sous air, la profondeur de pénétration des carbures est légèrement moins importante. La pré-oxydation effectuée à 900 °C conduit à une meilleure protection. Celles réalisées à 950 °C n'améliore jamais la résistance à la carburation.
- L'alliage FeCrSi est celui qui a montré la plus grande résistance à la carburation car les carbures ne sont jamais présents à l'intérieur des grains métalliques.

## IV.2.4. Discussion sur la carburation des alliages non pré-oxydés

A la suite des pré-oxydations effectuées, la couche externe est constituée de chromine (cf. Figure IV.2.1 et Figure IV.2.3). Lors de la carburation qui suit, la dissociation du méthane conduit à l'établissement d'une fine couche de carbone graphite. Ceci est observé à plusieurs reprises sur les surfaces des échantillons (cf. Figure IV.2.6 et Figure IV.2.7), mais aussi sur les diffractogrammes (cf. Figure IV.2.4 et Figure IV.2.5).

Il est généralement admis que la couche de chromine puisse jouer un rôle protecteur quand elle est stable et continue sur la surface de l'alliage. Nos résultats montrent que les couches de chromine ne sont généralement plus présentes après les tests de carburation. Puisque l'environnement gazeux est pauvre en oxygène, la chromine réagit avec le carbone et se transforme en carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  à la surface des échantillons suivant l'équation :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 13/3 \text{ C} \Rightarrow 2/3 \text{ Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{CO}$   $\Delta_r G^0_{900 \text{ Cr}_3\text{C}_2} = -780 \text{ kJ/mol de } \text{Cr}_2\text{O}_3$  [97]. Une fois la couche d'oxyde carburée, le carbone diffuse ensuite dans l'alliage pour former des carbures aux joints de grains et parfois à l'intérieur des grains. Ces carbures de formule  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  sont identifiés par analyse élémentaire (cf. Figure IV.2.8 à Figure IV.2.15).

Le carbure de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  n'est pas clairement reconnu mais il est probable qu'il soit aussi présent dans l'alliage [161]. Les carbures précipitent le long des joints de grains du métal et également à l'intérieur des grains de l'alliage. Ceci provoque une déchromisation du substrat métallique à proximité des carbures de chrome [156], [161], [172]. Cette déchromisation est mise en évidence sur l'alliage FeCr pré-oxydé à 900 °C sous air (cf. Figure IV.2.8). De plus, une fois que la précipitation des carbures de chrome a eu lieu, la concentration en chrome disponible dans l'alliage devient trop faible pour permettre un éventuel rétablissement de l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [71], [155].

Afin de favoriser la protection contre la carburation par une pré-oxydation, la couche de chromine doit être assez épaisse pour ne pas être consommée trop rapidement lors de la carburation [154], [173]. Par ailleurs, le chrome joue un rôle dans l'absorption du carbone dans le métal, en lien avec la précipitation interne des carbures [152]. Dans le chapitre précédent (Chapitre IV.1), il a été montré que le silicium améliore considérablement la capacité de l'alliage modèle FeCrSi non pré-oxydé à résister à la carburation.

L'alliage FeCrSi non pré-oxydé ayant montré de bonnes propriétés, la discussion des résultats portera en partie sur la capacité de cet alliage pré-oxydé à se protéger contre l'atmosphère carburante Ar-10%CH<sub>4</sub>.

### IV.2.4.1 Carburation des alliages FeCr pré-oxydés sous air

Lors de la carburation d'un échantillon pré-oxydé à 900 °C, il s'est formé une couche externe de 10µm composée de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  sous laquelle se trouve quelques restes de chromine (cf. Figure IV.2.4, Figure IV.2.6 et Figure IV.2.8). Il est généralement admis que l'étendue de la carburation interne puisse dépendre de l'intégrité de la couche d'oxyde car les espèces carbonées peuvent alors pénétrer à travers les pores et les fissures [30], [57], [106], [131], [153], [155]–[159]. Les processus responsables du transport du carbone à travers la couche d'oxyde restent malgré tout mal compris [149], [150], [156], [158]. Nos résultats montrent que la carburation de l'alliage a eu lieu aux joints de grains et dans les grains. Le phénomène de carburation est finalement similaire à celui observé sur les alliages non pré-oxydés (cf. Chapitre IV.1). Le processus a juste été ralenti par la présence éphémère de la couche de chromine.

La profondeur de pénétration des carbures est plus importante dans le cas d'une pré-oxydation à 950 °C (cf. Tableau IV.2.4). Sachant que nous avons choisi de faire en sorte que les couches d'oxyde obtenues à 900 et 950 °C aient les mêmes épaisseurs.

Si la carburation a été plus sévère après une pré-oxydation à 950 °C, cela tient aux propriétés de la couche de chromine. Une couche constituée à plus haute température présente plus de défauts dans sa structure et constitue une mauvaise barrière à la diffusion du carbone.

#### IV.2.4.2. Carburation des alliages FeCr pré-oxydés sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>

Quand la couche d'oxyde a été obtenue à 900 °C, la comparaison des prises de masse indique que la quantité de carbure formée est un peu plus grande à la suite d'une pré-oxydation sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> (cf. Tableau IV.2.3). Le Tableau IV.2.4 montre que la profondeur de pénétration des carbures est également plus grande dans les grains et dans les joints de grains. Comme le montrent les résultats, cette carburation ne semble pas être néfaste à une bonne adhérence des portions de couche d'oxyde restantes [106], [171]. Comme ceci est généralement rapporté, nos résultats montrent bien que le carbone diffuse vers l'intérieur de l'alliage [106], [164], [165].

Quand la couche d'oxyde a été obtenue à 950 °C, la carburation conduit à la disparition totale de la chromine (cf. Figure IV.2.13). De plus, la carburation a eu lieu dans les grains et les joints de grains de l'alliage à des profondeurs identiques. Il faudra donc éviter de pré-oxyder cet alliage à 950 °C car la couche d'oxyde présente trop de défauts de structure pour être protectrice.

En résumé, la résistance à la carburation en présence d'une couche d'oxyde générée sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> est moins protectrice que sous air. Une certaine protection peut subsister localement, sous les portions de couche de chromine restantes. La protection est encore moins efficace lorsque la pré-oxydation a eu lieu sous air et à 950 °C.

#### IV.2.4.3. Carburation des alliages FeCrSi pré-oxydés sous air

Dans le cas d'une pré-oxydation à 900 °C, la carburation conduit à une couche externe de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> d'1 µm d'épaisseur et une couche de silice amorphe à l'interface interne (cf. Figure IV.2.4 et Figure IV.2.10). La chromine présente initialement a totalement disparue (cf. Figure IV.2.1). Elle a été entièrement transformée en carbure de chrome. La couche de silice n'a pas été réduite par l'atmosphère carburante. Comme attendu, une fine couche de silice amorphe joue le rôle de barrière à la diffusion des espèces carbonées vers l'intérieur du métal [52]–[54], [66], [68], [71], [148], [167], [170], [170], [183], [191]. La protection apportée par un film de SiO<sub>2</sub> est liée à l'absence de défauts dans sa structure (fissures, pores) et à sa stabilité chimique [185]–[187]. La formation de cette couche de pré-oxyde améliore donc la résistance à la carburation d'un alliage qui avait déjà montré de bons résultats lors de la carburation du métal non pré-oxydé (cf. Chapitre IV.1).

Après une pré-oxydation de l'alliage FeCrSi à 950 °C, les performances de la couche d'oxyde face à la carburation sont légèrement moins bonnes (cf. Tableau IV.2.3) car la couche de silice est beaucoup moins continue qu'à 900 °C (cf. Figure IV.2.10).

#### IV.2.4.4. Carburation des alliages FeCrSi pré-oxydés sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>

Avec cet alliage pré-oxydé à 900 °C ou 950 °C, la carburation conduit à une couche externe de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (cf. Figure IV.2.5, Figure IV.2.7, Figure IV.2.14 et Figure IV.2.15). Sous cette couche de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, une fine couche de silice amorphe discontinue est rencontrée à l'interface couche/alliage (cf. Figure IV.2.5, Figure IV.2.14 et Figure IV.2.15). Dans un environnement à faible teneur en O<sub>2</sub> gazeux, la formation de la silice près de l'interface oxyde/alliage est généralement privilégiée [37], [48]. Cependant, il faut prendre en compte le fait que dans ce chapitre, nous avons fait le choix de travailler avec des épaisseurs de couches constantes.

Ceci nous a conduit à imposer une durée de pré-oxydation relativement courte (inférieure aux 72h du chapitre III). La durée de pré-oxydation a apparemment été trop courte pour que l'on assiste à l'établissement d'une couche de silice continue (cf. Figure IV.2.14 et Figure IV.2.15).

Le résultat de la carburation interne de cet alliage conduit ainsi à la formation des carbures  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  uniquement aux joints de grains de l'alliage (cf. Figure IV.2.14 et Figure IV.2.15). Leur présence correspond aux duretés élevées qui ont été relevées lors des mesures de microdureté (cf. Figure IV.2.17).

Les alliages FeCrSi pré-oxydés sous  $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$  montrent une profondeur de pénétration des carbures similaire à celle obtenue sur un alliage non pré-oxydé (cf. Tableau IV.2.4). Ceci est dû à une durée de pré-oxydation trop courte pour qu'une couche de silice continue ait eu le temps de se former.

### IV.2.5. Conclusions de l'étude de la carburation des alliages base fer pré-oxydés

Cette étude a montré que l'on pouvait influencer le caractère protecteur des couches de chromine en fonction du choix de l'environnement gazeux et de la température de pré-oxydation. Il semble que la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ait joué un rôle protecteur à la suite d'une pré-oxydation sous air. En revanche, il apparaît que la formation accélérée de cette couche d'oxyde, par une augmentation de la température, la rende finalement moins protectrice.

La bonne protection des alliages ferritiques contre la carburation tient avant tout à la présence de silicium dans l'alliage. Il est apparu dans cette étude que la chromine se transforme en carbures de chrome dans l'atmosphère carburante. La couche de silice ayant l'avantage d'être plus stable chimiquement que la couche de chromine, sa présence apparaît indispensable afin d'assurer une bonne protection. En revanche, la couche de silice ne se forme pas rapidement. Il faut donc prévoir une durée de pré-oxydation suffisamment longue pour obtenir une couche continue.

La présence du silicium dans les alliages ferritiques est avantageuse. Sa présence dans la matrice ferritique permet d'éviter la formation des carbures à l'intérieur des grains de l'alliage. Le silicium permet d'obtenir une couche de silice qui limite la pénétration du carbone dans les joints de grains de l'alliage.

L'optimisation des conditions de pré-oxydation est un point essentiel pour lutter contre la carburation. Avec l'alliage FeCrSi, la pré-oxydation dans l'air, à 900 °C, a conduit à la prise de masse la plus faible et une profondeur de pénétration de la carburation plus limitée qu'après la pré-oxydation sous  $\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$ . Ceci est lié à une présence plus importante de la silice à l'interface interne.

## **Chapitre IV.3 :**

# **Carburation des alliages base nickel pré-oxydés**

### **Table des matières du chapitre IV.3**

IV.3.1.Introduction .....	148
IV.3.2.Caractérisation des couches pré-oxydées .....	148
IV.3.3.Résultats de la carburation des alliages .....	150
IV.3.3.1. Prises de masse après carburation .....	150
IV.3.3.2. Analyses structurales après carburation.....	151
IV.3.3.3. Etude morphologique des couches après carburation.....	152
IV.3.3.3.1. Morphologie de la surface .....	152
IV.3.3.3.2. Morphologie des coupes transversales .....	154
IV.3.3.4. Profondeur de pénétration de la carburation.....	161
IV.3.4.Discussion sur la carburation des alliages NiCr et NiCrSi .....	165
IV.3.4.1. Carburation des alliages NiCr pré-oxydés sous air.....	165
IV.3.4.2. Carburation des alliages NiCr pré-oxydés sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	166
IV.3.4.3. Carburation des alliages NiCrSi pré-oxydés sous air .....	166
IV.3.4.4. Carburation des alliages NiCrSi pré-oxydés sous N <sub>2</sub> -5% H <sub>2</sub> .....	167
IV.3.5.Conclusions de l'étude de la carburation des alliages base nickel pré-oxydés.....	168

### IV.3.1 Introduction

Sur les alliages base nickel étudiés la chromine peut constituer une bonne couche barrière même si l'effet catalytique des alliages à base de nickel peut augmenter la vitesse de dissociation du méthane [19], [62], [131], [146], [147], [153], [154]. Ainsi, dans le cas des faibles  $p(\text{O}_2)$  rencontrées en milieu industriel, la carburation interne est fréquente car une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  protectrice ne peut pas être maintenue à la surface [144].

La clé de la protection contre une carburation sévère est la prévention du processus catalytique ou le blocage du transport du carbone vers l'intérieur [146]. Ceci est donc lié à la capacité de l'alliage à former une couche d'oxyde compacte et adhérente [19], [62], [131], [147], [153], [154]. Le transport du carbone peut alors être bloqué par l'obtention d'une couche chimiquement stable et mécaniquement résistante. Ainsi, une maîtrise de la conception des alliages et de la mise au point des conditions de pré-oxydation à haute température est très importante dans la lutte contre la carburation [146]. Le but est alors d'assurer la formation des couches d'oxyde imperméables au carbone [144], [145], [148].

Le chapitre III.2 portait sur l'étude de l'oxydation des alliages base nickel. Selon les conditions d'oxydation, la nature des couches d'oxyde pouvait varier et éventuellement influencer le processus de carburation. Les travaux qui suivent, ont pour objectif de présenter les résultats des essais de carburation effectués sur les alliages NiCr et NiCrSi pré-oxydés.

### IV.3.2. Caractérisation des couches pré-oxydées

L'objectif principal de l'étude est de comparer la protection contre la carburation qu'offrirait une couche de chromine seule par rapport à une couche de chromine associée à une couche de silice.

La carburation par le méthane  $\text{CH}_4$  conduit à une transformation de la couche de chromine en carbure de chrome ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ). Afin de favoriser la protection contre la carburation, la couche de chromine doit être assez épaisse pour ne pas être consommée trop rapidement et ne pas subir des décollements lors du refroidissement après l'étape de pré-oxydation [154], [173].

Pour pouvoir discuter plus facilement de la résistance à la carburation en fonction de la composition chimique de la couche, nous avons fixé la prise de masse à  $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$  lors de la pré-oxydation. Si la couche obtenue est essentiellement composée de chromine, cette valeur correspond à une épaisseur de  $1\mu\text{m}$ . Le Tableau IV.3.1 répertorie les durées de pré-oxydation nécessaires à l'obtention de  $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$  de prise de masse pour chaque alliage étudié. Ces durées sont définies à partir des analyses ATG.

*Tableau IV.3.1 : Durées de pré-oxydation imposées afin d'obtenir  $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$  de prise de masse pour les alliages NiCr et NiCrSi dans chaque environnement gazeux, à 900 et 950 °C.*

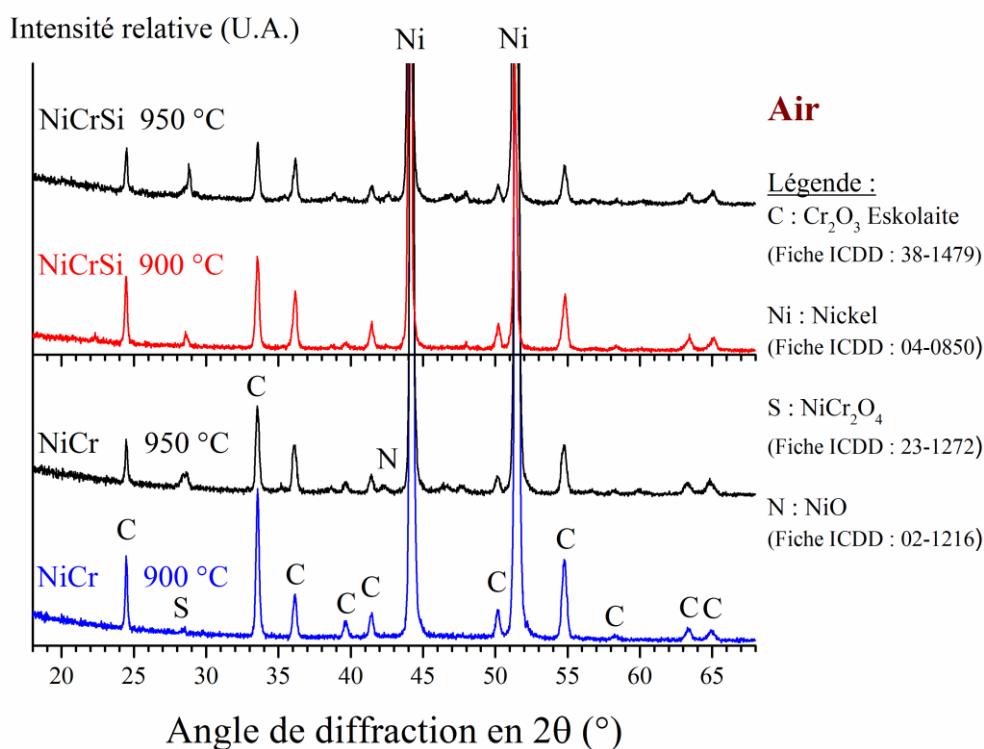
Environnement gazeux	Air		$\text{N}_2\text{-5\%H}_2$	
	NiCr	NiCrSi	NiCr	NiCrSi
900 °C	3h49	9h28	56h48	38h41
950 °C	2h22	1h22	9h10	7h37

Le Tableau IV.3.2 présente les prises de masse obtenues après la pré-oxydation des alliages au four tubulaire suivant les conditions indiquées au-dessus.

*Tableau IV.3.2 : Tableau récapitulatif des prises de masse par unité de surface ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) pour chaque alliage NiCr et NiCrSi pré-oxydé au four tubulaire, dans chaque environnement gazeux, à 900 et 950 °C. Les valeurs sont données à  $\pm 0.01 \text{ mg}/\text{cm}^2$ .*

Environnement gazeux	Air		$\text{N}_2\text{-5\%H}_2$	
	NiCr	NiCrSi	NiCr	NiCrSi
900 °C	0.09	0.09	0.12	0.05
950 °C	0.05	0.05	0.06	0.04

Il apparaît ici qu'il y a une différence entre la prise de masse enregistrée par ATG et les pesées réalisées après refroidissement lors des pré-oxydations au four tubulaire. Les écarts sont plus grands à 950 °C. Les gains de masse en cinétique sont très faibles. Lors de la détermination du temps de pré-oxydation de ces alliages, la courbe alors « plus plate » n'a pas permis de déterminer efficacement le temps nécessaire pour obtenir  $0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$  de gain de masse. Malgré tout, les échantillons ont été conservés et ensuite analysés par diffraction des rayons X afin de déterminer la nature des couches d'oxyde.



*Figure IV.3.1 : Diffractogrammes obtenus sur les échantillons NiCr et NiCrSi pré-oxydés sous air à 900 et 950 °C.*

#### Pré-oxydation sous air

D'après les diffractogrammes obtenus, les alliages NiCr et NiCrSi forment une couche de chromine (ICDD 38-1479), et de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (ICDD 23-1272) sous air, à 900 et 950 °C.

A 950 °C, l'oxyde de nickel NiO (ICDD 02-1216) est aussi détecté sur les deux types d'alliages.

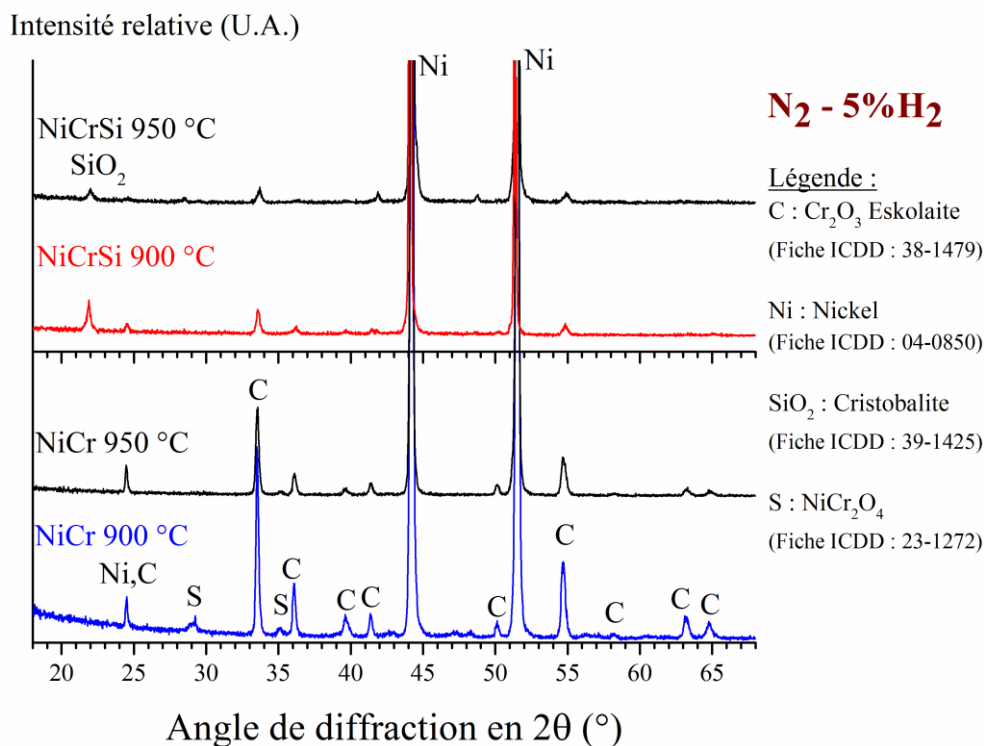


Figure IV.3.2 : Diffractogrammes obtenus sur les échantillons NiCr et NiCrSi pré-oxydés sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> à 900 et 950 °C.

#### Pré-oxydation sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>

Après la pré-oxydation sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>, les diffractogrammes montrent la présence de la chromine (ICDD 38-1479). Elle est toujours accompagnée du spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICDD 23-1272) sur l'alliage NiCr. Sur l'alliage NiCrSi, la silice cristallisée de structure α-cristobalite (ICDD 39-1425) est bien présente.

### IV.3.3. Résultats de la carburation des alliages

Les alliages pré-oxydés ont ensuite été carburés sous Ar-10%CH<sub>4</sub>, pendant 24 heures, à 900 °C. Les carbures formés sont identifiés grâce aux analyses structurales par DRX et MEB. La profondeur de pénétration des carbures et leurs morphologies ont été examinées par MEB, par microscopie optique, ainsi que par des mesures de microdureté.

#### IV.3.3.1. Prises de masse après carburation

Le Tableau IV.3.3 présente le gain de masse des échantillons après carburation. Sachant qu'aucun échantillon n'a subi de décollement après la carburation, le gain de masse est représentatif de la sévérité de la carburation.

Quel que soit le gaz oxydant, le gain de masse est généralement plus élevé lorsque les couches de pré-oxyde ont été obtenues à 950 °C. Une pré-oxydation sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> semble limiter un peu la prise de masse liée à la carburation par rapport à une pré-oxydation sous air.

La présence du silicium dans l'alliage NiCrSi permet d'obtenir un gain de masse plus faible à la suite de la carburation.



Tableau IV.3.3 : Variation de masse par unité de surface ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) pour chaque alliage NiCr et NiCrSi pré-oxydés et carburés. Rappel des résultats obtenus sur les alliages non pré-oxydés. Les valeurs sont données à  $\pm 0.01 \text{ mg}/\text{cm}^2$ .

Conditions de pré-oxydation	Air		$\text{N}_2\text{-}5\%\text{H}_2$		NiCr	NiCrSi
	NiCr	NiCrSi	NiCr	NiCrSi		
Sans pré-oxydation					2.82	2.22
900 °C	2.92	1.55	2.46	1.58		
950 °C	2.91	2.19	2.71	1.81		

### IV.3.3.2. Analyses structurales après carburation

Les analyses par diffraction des rayons X ont permis d'identifier les phases cristallines présentes après carburation (cf. Figure IV.3.3).

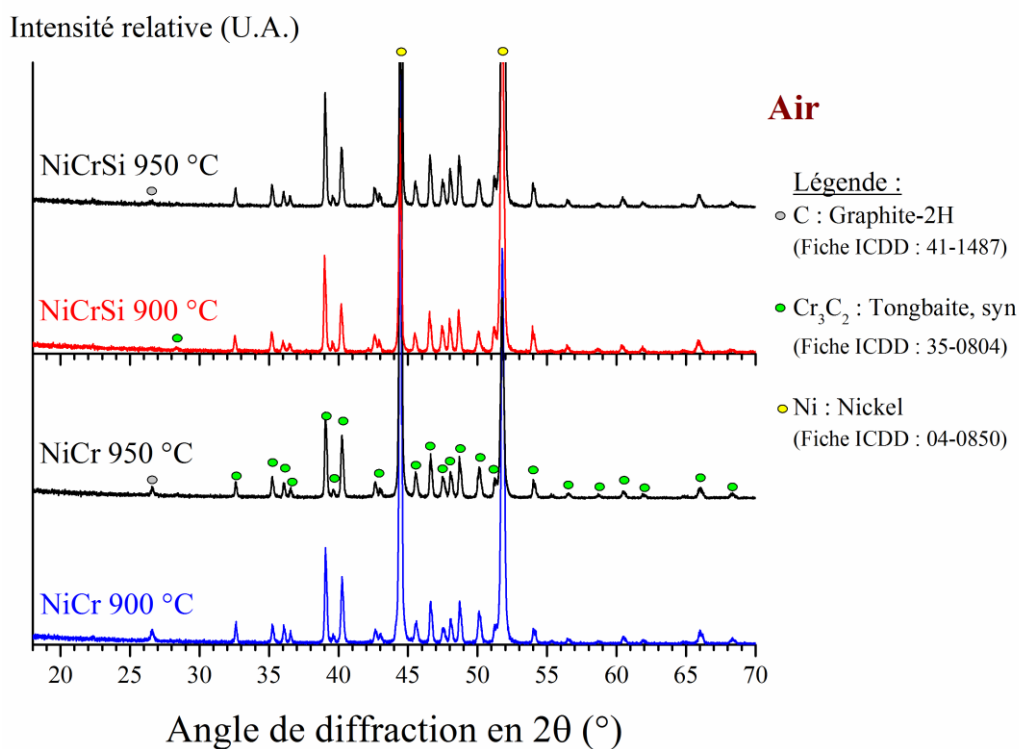


Figure IV.3.3 : Diffractogrammes obtenus sur les échantillons NiCr et NiCrSi pré-oxydés sous air puis carburés.

#### Carburation après une pré-oxydation sous air

La carburation des alliages NiCr et NiCrSi pré-oxydés sous air conduit à la formation du carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (ICDD 35-0804) et du carbone graphite (ICDD 41-1487). Pour l'alliage NiCrSi pré-oxydé à 900 °C, le graphite est trop peu présent pour être détecté. L'analyse par DRX n'a pas révélé la présence de chromine résiduelle.

### Carburation après une pré-oxydation sous $N_2-5H_2$

Dans le cas d'une pré-oxydation sous  $N_2-5\%H_2$  le carbure de chrome  $Cr_3C_2$  (ICDD 35-0804) est le seul carbure identifié. L' $\alpha$ -cristobalite (ICDD 39-1425) peut encore être identifiée après la carburation de l'alliage NiCrSi pré-oxydé à 900 °C. D'après les diffractogrammes obtenus, le carbone graphite (ICDD 41-1487) est détecté en faible quantité après la carburation des alliages NiCr et NiCrSi.

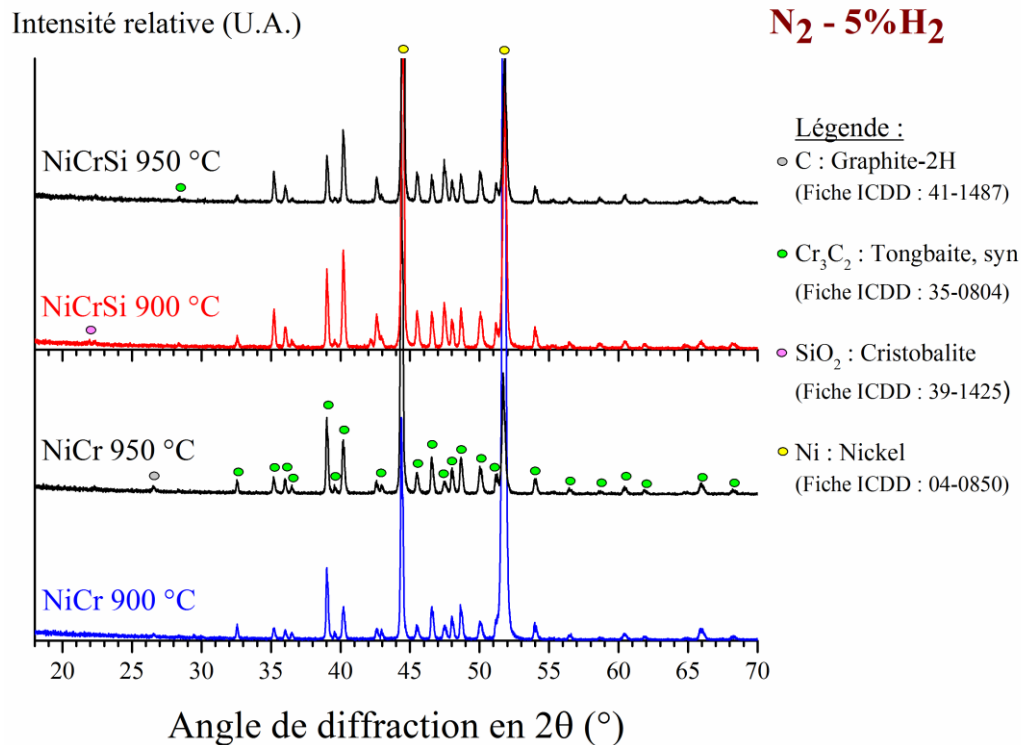


Figure IV.3.4 : Diffractogrammes obtenus sur des échantillons NiCr et NiCrSi pré-oxydés sous  $N_2-5\%H_2$  puis carburés.

### IV.3.3.3. Etude morphologique des couches après carburation

#### IV.3.3.3.1. Morphologie de la surface

Les morphologies des surfaces des alliages NiCr et NiCrSi carburés sont présentées Figure IV.3.5 et Figure IV.3.6. Aucun décollement n'a eu lieu après la carburation.

#### Echantillons pré-oxydés sous air et carburés

L'alliage NiCr pré-oxydé sous air, puis carburé, présente à la surface des grains orientés sous forme de plaquettes juxtaposées de faible taille (environ 3  $\mu m$ ). Ces grains recouvrent entièrement la surface de l'alliage à la suite des pré-oxydations à 900 ou à 950 °C. Les vues de la Figure IV.3.5 à fort grandissement, sont obtenues à partir d'un mélange 50/50 d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Ces images montrent que les grains formés sur les alliages NiCr sont entourés d'une fine couche sombre de carbone. Cette couche est plus couvrante dans le cas d'une pré-oxydation à 950 °C.

Sur l'alliage NiCrSi, les grains ont une taille inférieure (environ 2  $\mu m$ ) et des arrêtes plus arrondies. Selon l'image obtenue à plus fort grandissement, une couche sombre est observable à la surface des grains (cf. Figure IV.3.5).

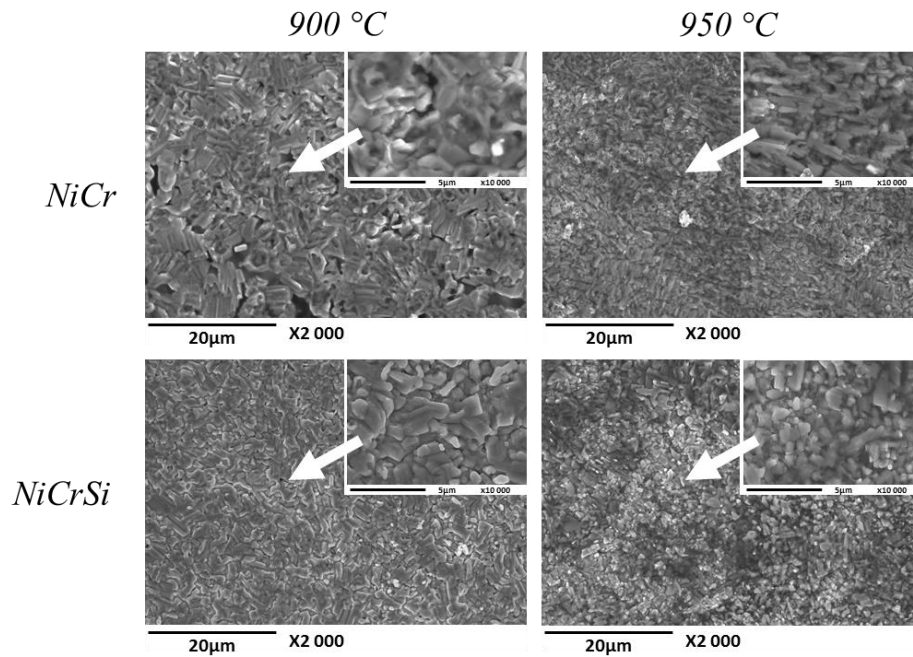


Figure IV.3.5 : Micrographies des surfaces des alliages NiCr et NiCrSi pré-oxydés sous air puis carburés. Un mélange d'électrons secondaires et rétrodiffusés a été utilisé pour les vues à fort grandissement.

#### Echantillons pré-oxydés sous $N_2-5\%H_2$ et carburés

L'alliage NiCr pré-oxydé sous  $N_2-5\%H_2$ , puis carburé, présente aussi des grains allongés qui recouvrent entièrement la surface de l'alliage. L'image à plus fort grandissement Figure IV.3.6 (obtenue à partir d'un mélange à 50/50 d'électrons secondaires et rétrodiffusés) montre que ces grains sont entourés d'une fine couche sombre. Ceci est moins apparent sur les alliages NiCrSi.

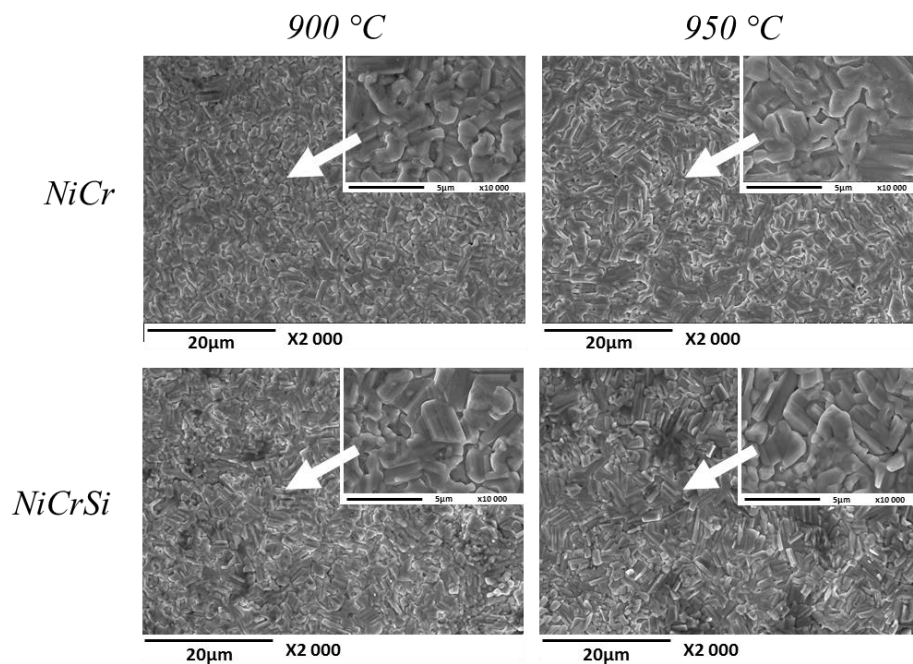


Figure IV.3.6 : Micrographies des surfaces des alliages NiCr et NiCrSi pré-oxydés sous  $N_2-5\%H_2$  puis carburés. Un mélange d'électrons secondaires et rétrodiffusés a été utilisé pour les vues à fort grandissement.

### IV.3.3.3.2. Morphologie des coupes transversales

Les cartographies X élémentaires ont été réalisées sur les coupes transversales des échantillons afin d'identifier les carbures formés et de localiser les éventuels oxydes restants (cf. Figure IV.3.7 à Figure IV.3.14).

#### Carburation de l'alliage NiCr pré-oxydé sous air à 900 °C

La Figure IV.3.7 montre une couche externe de carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Sous cette couche de carbure se trouve une zone appauvrie en chrome d'environ 3  $\mu\text{m}$ . Ceci confirme bien que la couche de chromine s'est formée lors de la pré-oxydation. La déchromisation conduit à l'absence des carbures dans cette partie de l'alliage.

En dessous de ces 3  $\mu\text{m}$ , des précipités de même nature chimique sont visibles aux joints de grains et à l'intérieur des grains. La cartographie X du carbone montre que vers 100  $\mu\text{m}$  de profondeur, les précipités de carbure de chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  sont présents. Dans la matrice métallique, les carbures sont fins et répartis de façon homogène sur une grande profondeur.

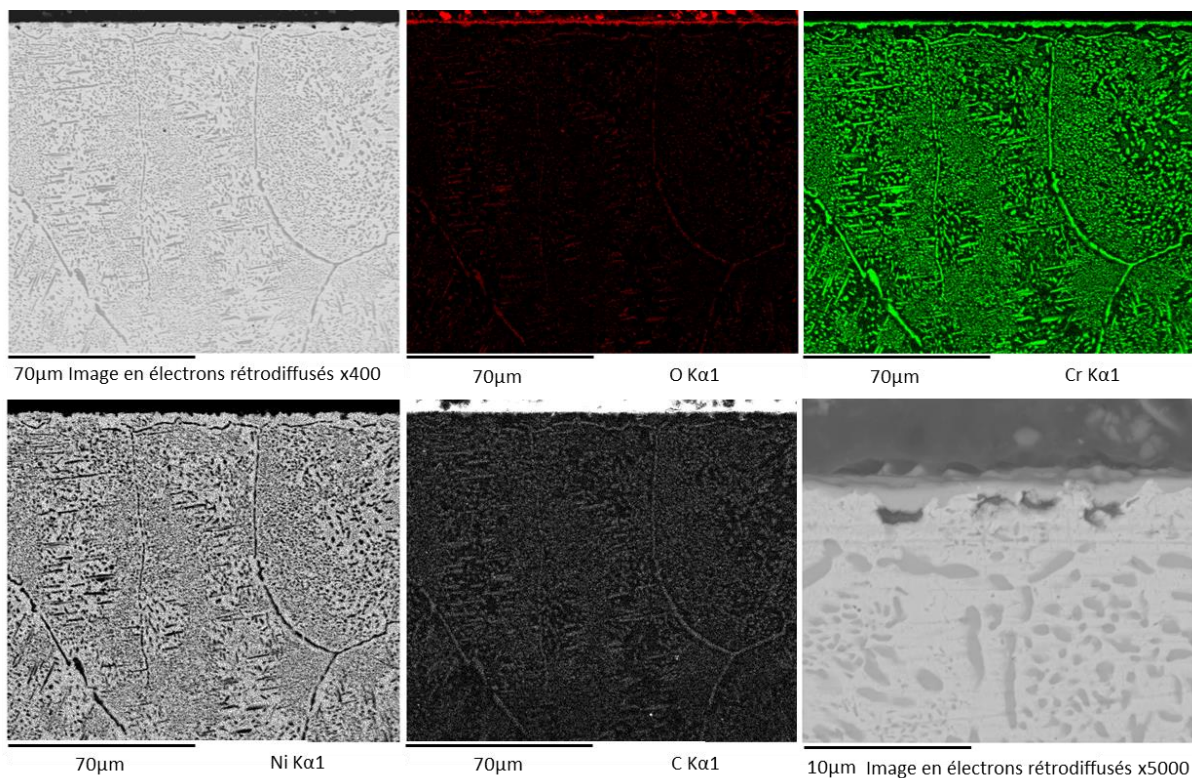


Figure IV.3.7 : Cartographies X obtenues sur la coupe transversale de l'alliage NiCr pré-oxydé sous air à 900 °C puis carburé (grandissement x400 et x5000).

Carburation de l'alliage NiCr pré-oxydé sous air à 950 °C

Dans le cas d'une pré-oxydation à 950 °C, sous air, les résultats sont similaires. La couche externe est toujours constituée de carbures  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (cf. Figure IV.3.8).

La zone de déchromisation localisée sous la couche externe porte sur une profondeur plus importante (5  $\mu\text{m}$ ). Elle est le témoin de la formation de chromine pendant la pré-oxydation et ne contient pas de carbure de chrome.

Plus profondément, les précipités de carbure de chrome sont présents dans l'alliage. Ils ne dessinent pas distinctement les joints de grains de l'alliage. Ces précipités sont fins et répartis uniformément. Comme pour un échantillon pré-oxydé à 900 °C, puis carburé, l'analyse chimique des carbures internes change à partir d'une certaine profondeur (environ 100  $\mu\text{m}$ ). A partir de cette limite, les analyses permettent de retrouver le carbure de formule  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . La densité de ces carbures diminue quand on s'éloigne de la surface.

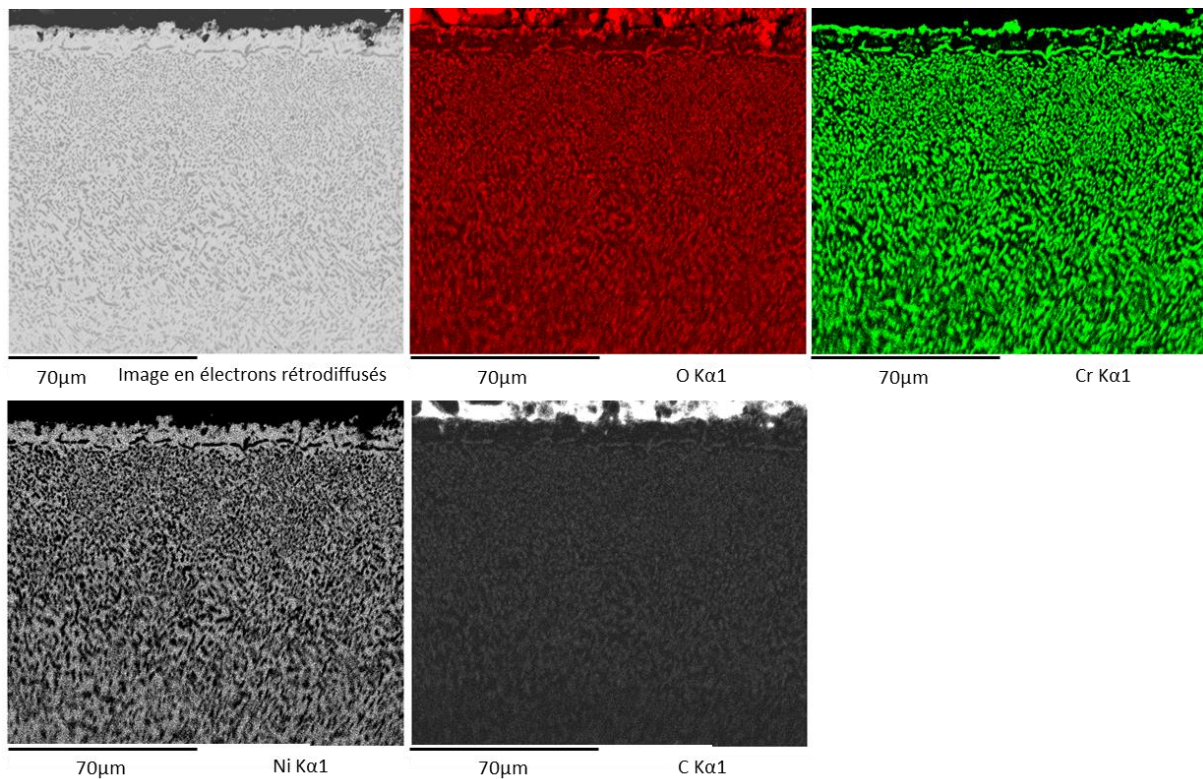


Figure IV.3.8 : Cartographies X obtenues sur la coupe transversale de l'alliage NiCr pré-oxydé sous air à 950 °C puis carburé (grandissement  $\times 400$ ).

Carburation de l'alliage NiCrSi pré-oxydé sous air à 900 °C

Après la carburation de l'alliage pré-oxydé à 900 °C sous air, une couche de carbure continue de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  est observée (cf. Figure IV.3.9). Cette couche de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur n'est pas restée en contact avec la surface de l'alliage. Une sous-couche de silice amorphe non continue est présente à l'interface carbure/alliage.

Un faible appauvrissement en chrome est détecté sous la silice. Cette déchromisation a lieu sur une profondeur plus faible que sur les alliages NiCr. Elle est le témoin de la formation d'une fine couche de chromine générée lors de la pré-oxydation.

Dans l'alliage, seuls les carbures de chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  se sont formés aux joints de grains et dans les grains. Les carbures intragranulaires sont peu nombreux. La profondeur de pénétration de ces carbures est limitée à une centaine de microns.

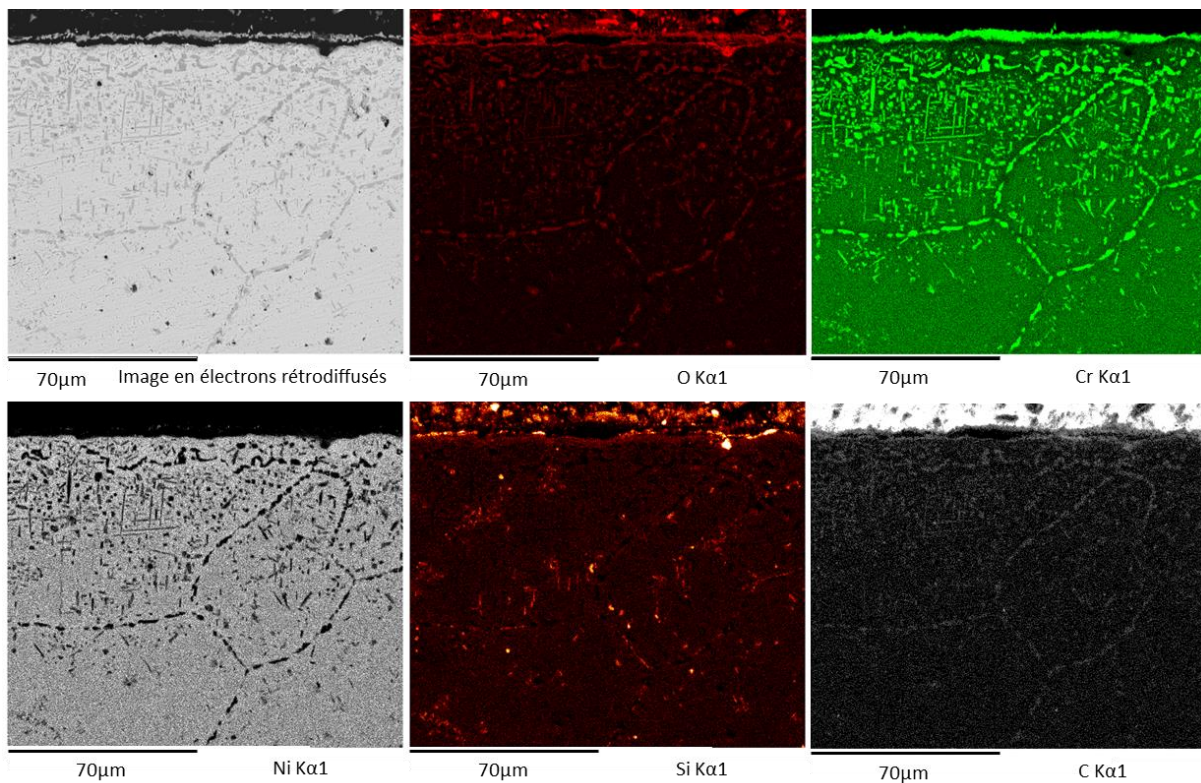


Figure IV.3.9 : Cartographie X obtenue de la coupe transversale de l'alliage NiCrSi pré-oxydé sous air à 900 °C puis carburé, (grandissement x400).

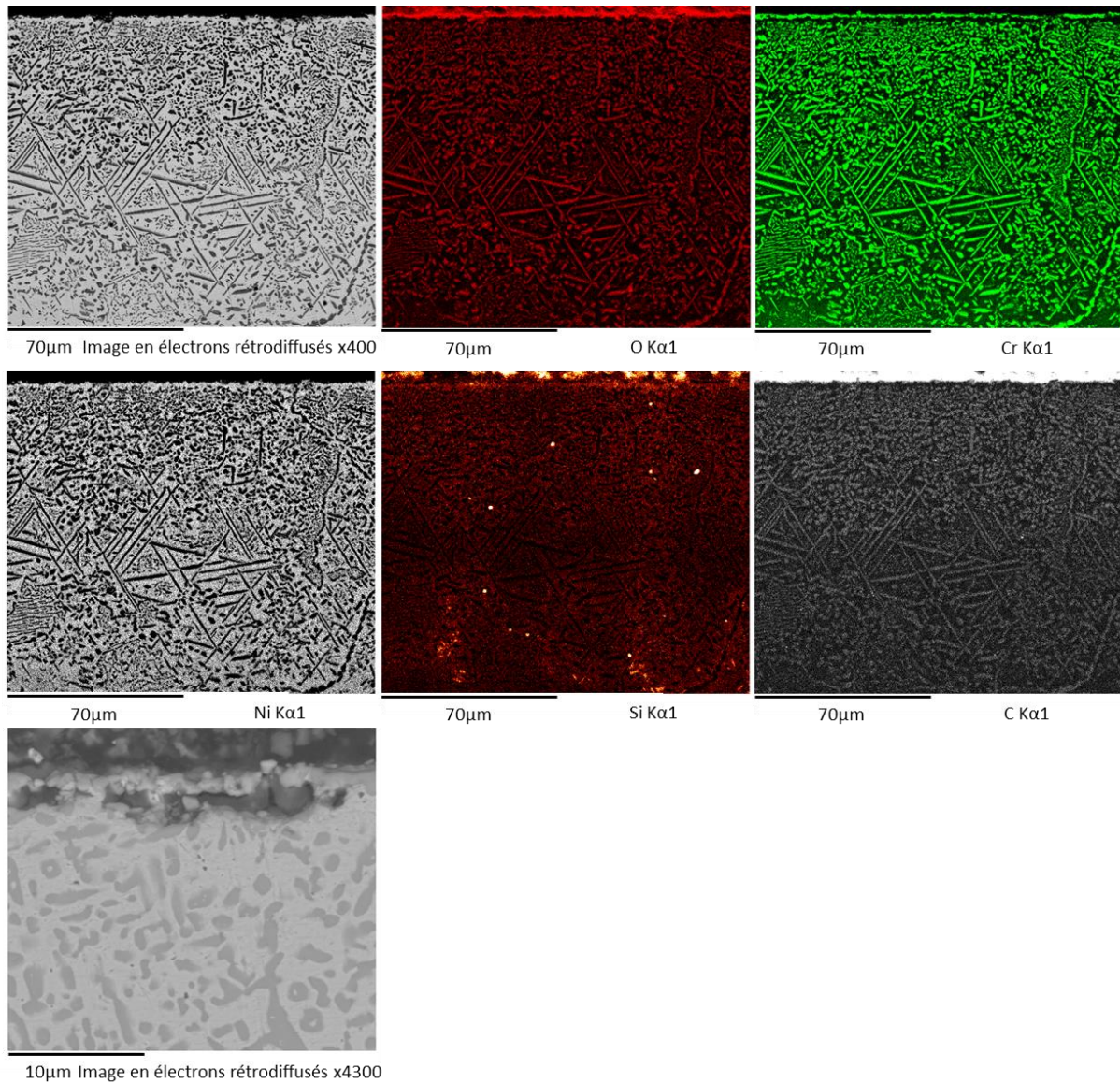


Figure IV.3.10 : Cartographie X obtenue de la coupe transversale de l'alliage NiCrSi pré-oxydé sous air à 950 °C, puis carburé (grandissement x400/x4300).

#### Carburation de l'alliage NiCrSi pré-oxydé sous air à 950 °C

La carburation de l'alliage pré-oxydé à 950 °C sous air est nettement plus sévère (cf. Figure IV.3.10). La carburation a conduit à la présence d'une couche adhérente de carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  sur 1µm d'épaisseur. La silice forme une couche moins épaisse que dans le cas précédent. La déchromisation de l'alliage semble indiquer que le carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  est issu de la réduction de la chromine par le carbone.

Deux zones de carbures intragranulaires ou intergranulaires sont visibles sur la cartographie X du carbone et du chrome. Les carbures  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  sont présents à partir d'une profondeur de 50 µm. La profondeur de pénétration des carbures est bien plus importante dans cet échantillon.

#### Carburation de l'alliage NiCr pré-oxydé sous $N_2-5\%H_2$ à 900 °C

Dans le cas d'une pré-oxydation à 900 °C, une couche continue de  $Cr_3C_2$  est présente après carburation (cf. Figure IV.3.11). Son épaisseur est d'environ 1  $\mu m$  et le grandissement x2000 montre qu'elle est décollée. Dans l'alliage, les grains et les joints de grains renferment le carbure de chrome  $Cr_7C_3$  à partir de 70  $\mu m$  de profondeur. Des vides se sont formés autour des carbures qui dessinent les joints de grains. Une grande partie du chrome de l'alliage est consommée pour former les carbures et la carburation a eu lieu sur une grande profondeur.

#### Carburation de l'alliage NiCr pré-oxydé sous $N_2-5\%H_2$ à 950 °C

Dans le cas d'une pré-oxydation à 950 °C, une couche continue de carbure  $Cr_3C_2$  est présente sur la surface (cf. Figure IV.3.12). Des vides se sont formés sous la couche de carbure, ainsi qu'une zone de déchromisation.

Dans l'alliage, deux types de carbures de chrome intragranulaires et intergranulaires ont été observés. La transition du carbure  $Cr_3C_2$  à  $Cr_7C_3$  se situe 70  $\mu m$  sous la surface. La morphologie aciculaire ou sphérique des carbures n'a pas de lien avec leur composition chimique.

#### Carburation de l'alliage NiCrSi pré-oxydé sous $N_2-5\%H_2$ à 900 °C

La cartographie X réalisée après carburation de l'alliage NiCrSi pré-oxydé à 900 °C sous  $N_2-5\%H_2$  n'est pas optimale car de la résine d'enrobage s'est déposée sur la couche externe. C'est pourquoi les cartographies du silicium et du carbone ne sont pas significatives à la surface de l'alliage (cf. Figure IV.3.13).

Cependant, quelques pointés EDX ont permis d'identifier une couche externe de  $Cr_3C_2$  dont l'épaisseur reste indéterminée. Des précipités de silice sont attendus à la surface de l'alliage, mais les analyses n'ont pas permis de les mettre en évidence. D'après la cartographie du chrome, une forte déchromisation a eu lieu jusqu'à 70  $\mu m$  de profondeur.

Les précipités gris observés dans l'alliage sont composés de  $Cr_7C_3$ . Entre les précipités situés proches de la surface, des vides apparaissent en noir sur l'image électronique.

Enfin, des précipités riches en silicium  $Cr_3Si$  sont repérés après 100  $\mu m$  en profondeur, le long de joints de grains de l'alliage. La présence de ce silicium marque la frontière en dessous de laquelle il n'y a plus de déchromisation, de vides, et de carburation.

#### Carburation de l'alliage NiCrSi pré-oxydé sous $N_2-5\%H_2$ à 950 °C

Dans le cas d'une pré-oxydation à 950 °C, la couche externe de  $Cr_3C_2$  (1  $\mu m$  d'épaisseur) est continue (cf. Figure IV.3.14). Des vides dispersés se situent sous cette couche. Sous ces vides, la silice apparaît clairement sous la forme d'une couche discontinue. Une zone déchromisée est présente dans le métal sous-jacent.

Il est très important de noter que, seul le carbure de chrome  $Cr_7C_3$  a été identifié dans les grains et les joints de grains de l'alliage. Ils sont présents jusqu'à une profondeur de 100  $\mu m$ .

Des petits précipités  $Cr_3Si$  apparaissent plus profondément dans la matrice, au début de la partie non carburée.



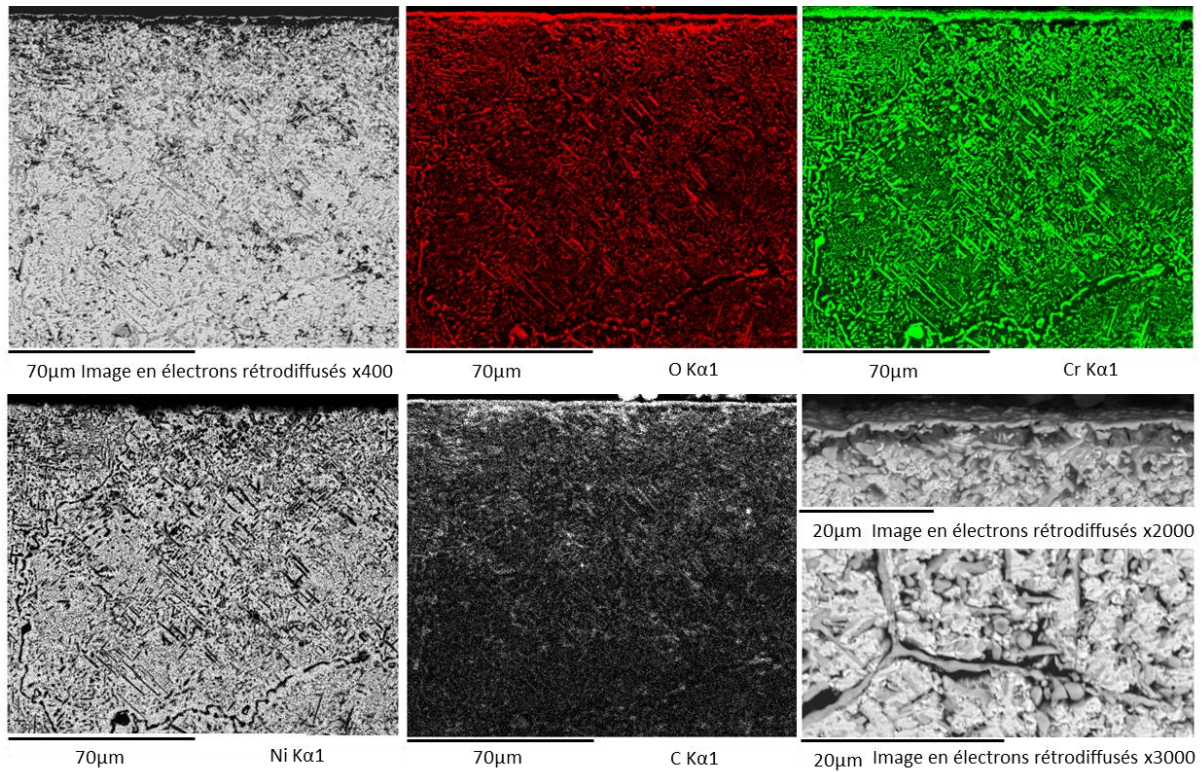


Figure IV.3.11 : Cartographie X obtenue sur la coupe transversale de l'alliage NiCr pré-oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  puis carburé (grandissements x400/x2000/x3000).

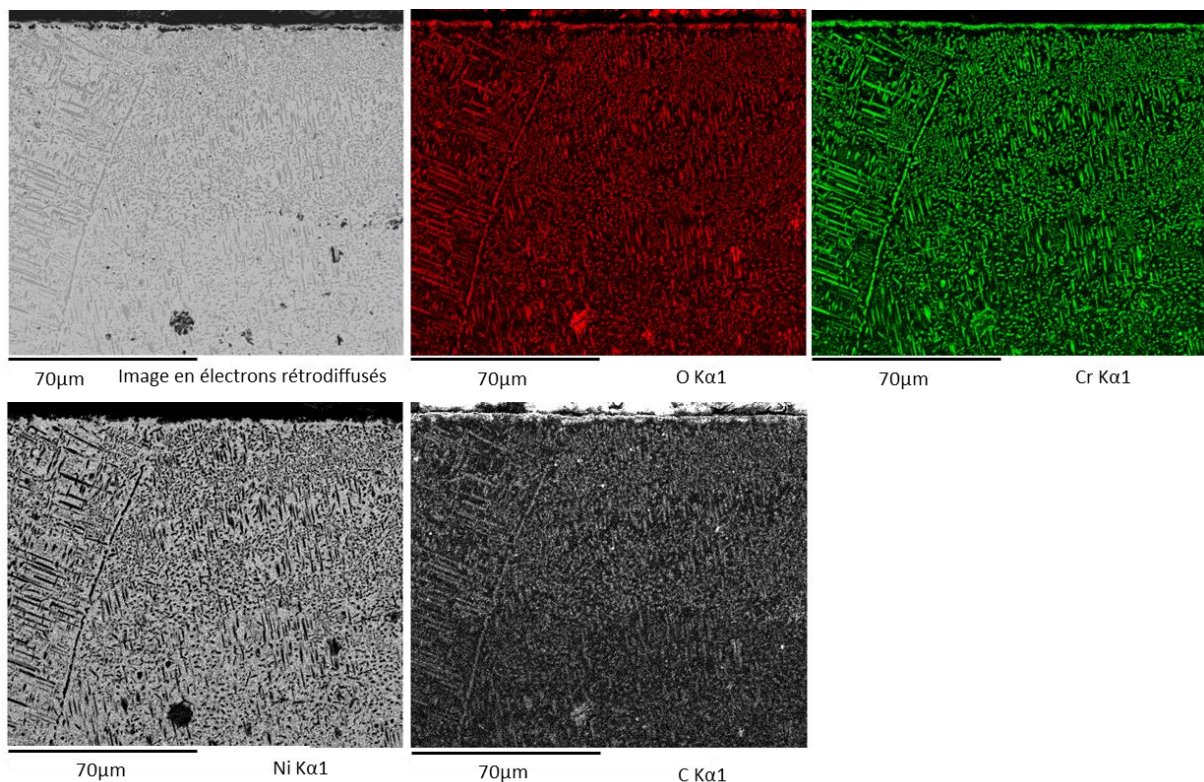


Figure IV.3.12 : Cartographie X obtenue sur la coupe transversale de l'alliage NiCr pré-oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  à  $950\text{ }^\circ\text{C}$  puis carburé (grandissement x400).

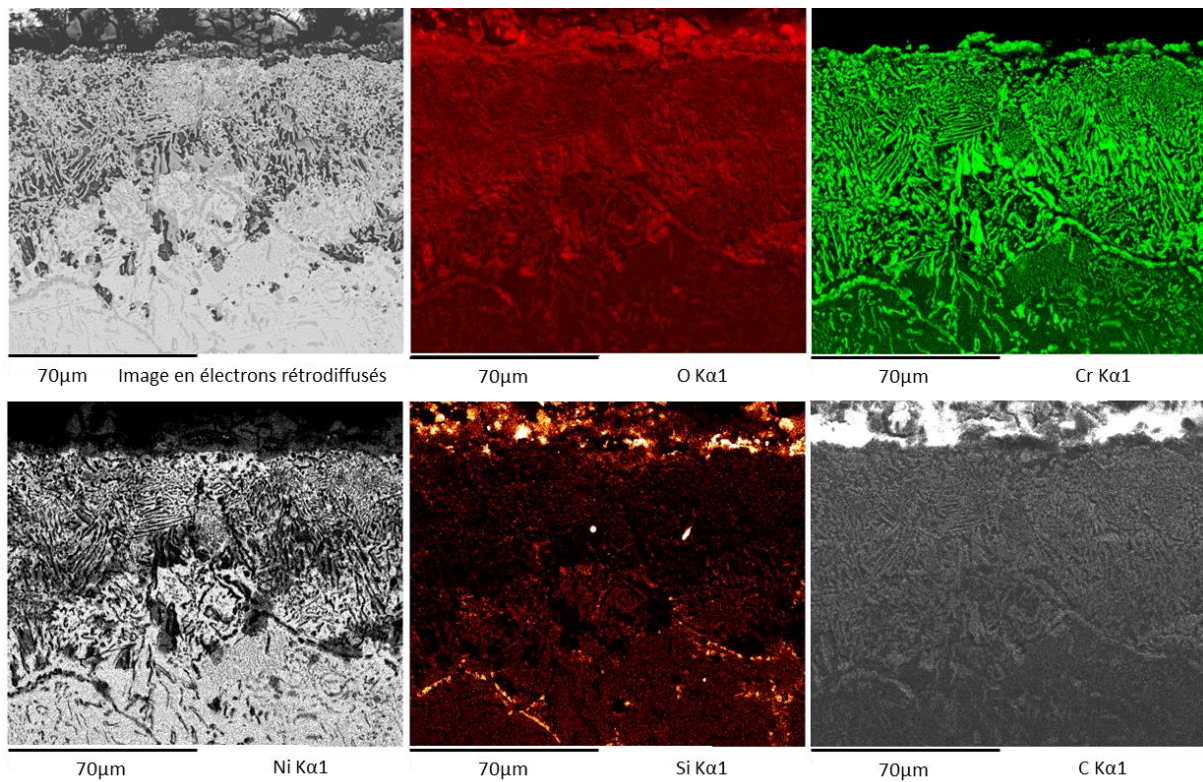


Figure IV.3.13 : Cartographie X obtenue sur la coupe transversale de l'alliage NiCrSi pré-oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  puis carburé (grandissement  $x400$ ).

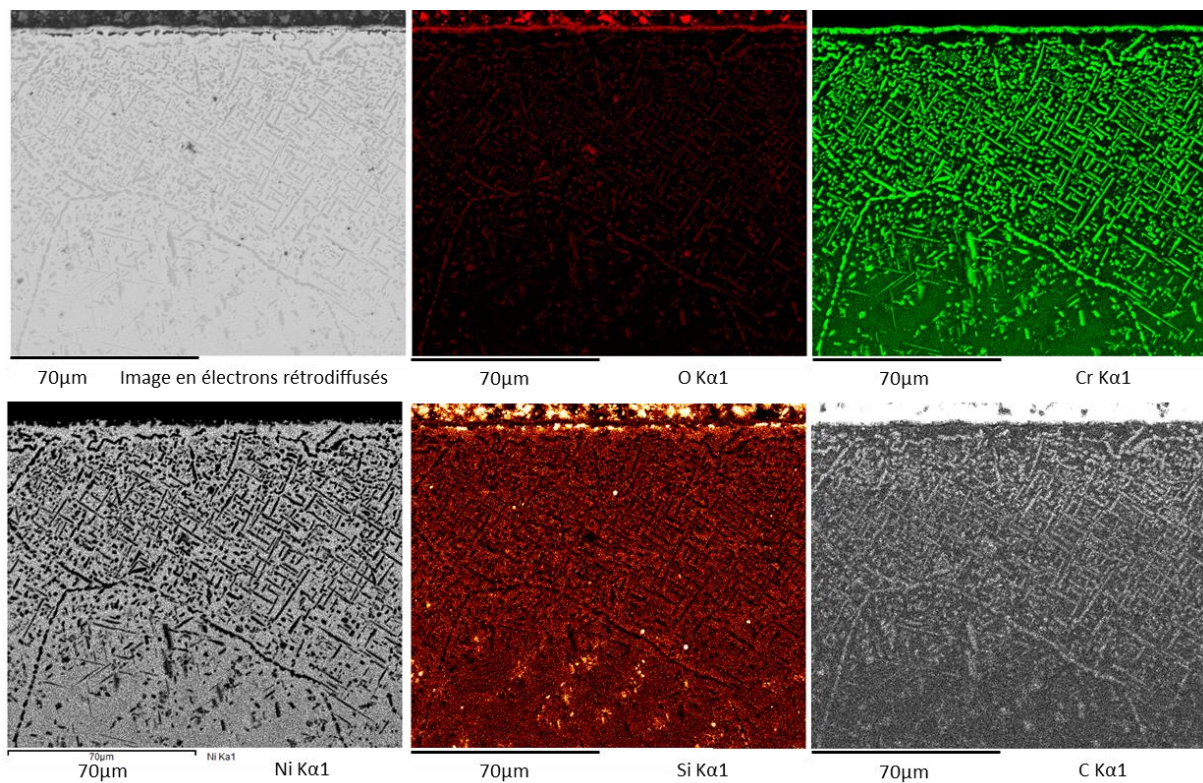


Figure IV.3.14 : Cartographie X obtenue sur la coupe transversale de l'alliage NiCrSi pré-oxydé sous  $N_2-5\%H_2$  à  $950\text{ }^\circ\text{C}$  puis carburé (grandissement  $x400$ ).

#### IV.3.3.4. Profondeur de pénétration de la carburation

##### Pré-oxydation sous air

Les profils de microdureté enregistrés sur NiCr et NiCrSi montrent que la dureté proche de la surface est plus élevée que la dureté de l'alliage,  $HV_{0.01} > 160$ . Les valeurs de dureté obtenues ne permettent pas de distinguer les deux types de carbures  $Cr_3C_2$  et  $Cr_7C_3$  (cf. Figure IV.3.15).

La dureté diminue progressivement avec l'augmentation de la profondeur d'analyse car la densité des carbures présents dans l'alliage diminue également.

Ainsi, le front de carburation peut être déterminé lorsque la valeur de la dureté correspond à celle de l'alliage,  $HV_{0.01} \approx 160$ .

##### Pré-oxydation sous $N_2-5\%H_2$

Les profils de microdureté réalisés sur les alliages NiCr et NiCrSi après une pré-oxydation sous  $N_2-5\%H_2$  suit la même tendance que pour une pré-oxydation sous air. Pour les alliages NiCr, la diminution de la dureté de l'alliage est moins progressive que pour les autres échantillons étudiés (cf. Figure IV.3.16).

##### Remarques générales

A partir des micrographies optiques, il est possible d'estimer la profondeur moyenne de pénétration des carbures. La pénétration des carbures le long des joints de grains est importante dans tous les cas. En revanche, il existe des différences de pénétration du carbone dans les grains eux-mêmes suivant les conditions expérimentales. Les valeurs estimées sont présentées Tableau IV.3.4. Elles sont complétées des mesures de profondeur de pénétration du carbure  $Cr_3C_2$  évaluées à partir des analyses EDX, sachant que ce sont les carbures composés de  $Cr_7C_3$  qui sont présents plus profondément.

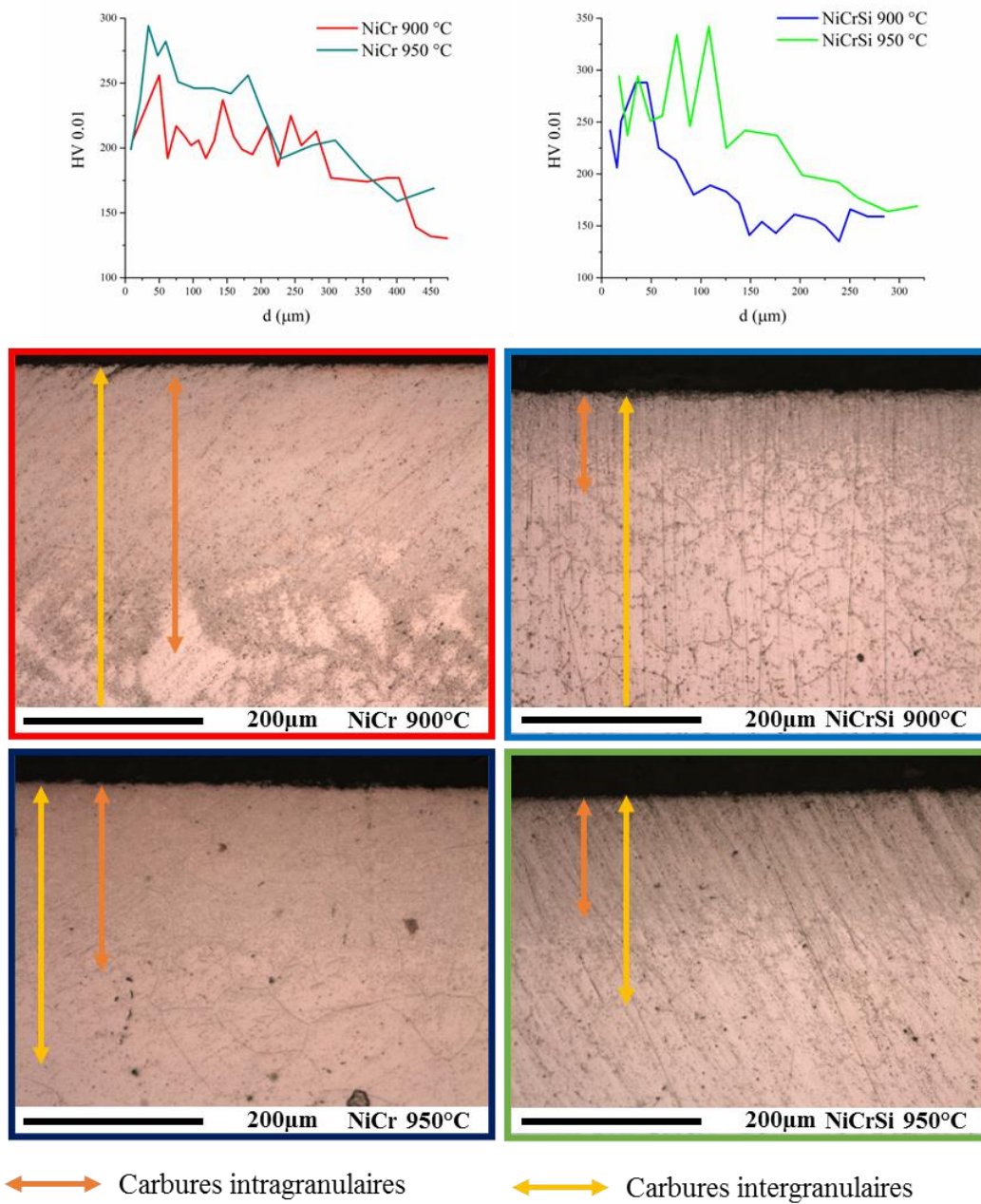


Figure IV.3.15 : Micrographies optiques obtenues sur les alliages NiCr et NiCrSi pré-oxydés sous air puis carburés au grandissement x200 et leurs profils de dureté HV0.01 x50. Les attaques chimiques sont décrites dans le chapitre II.

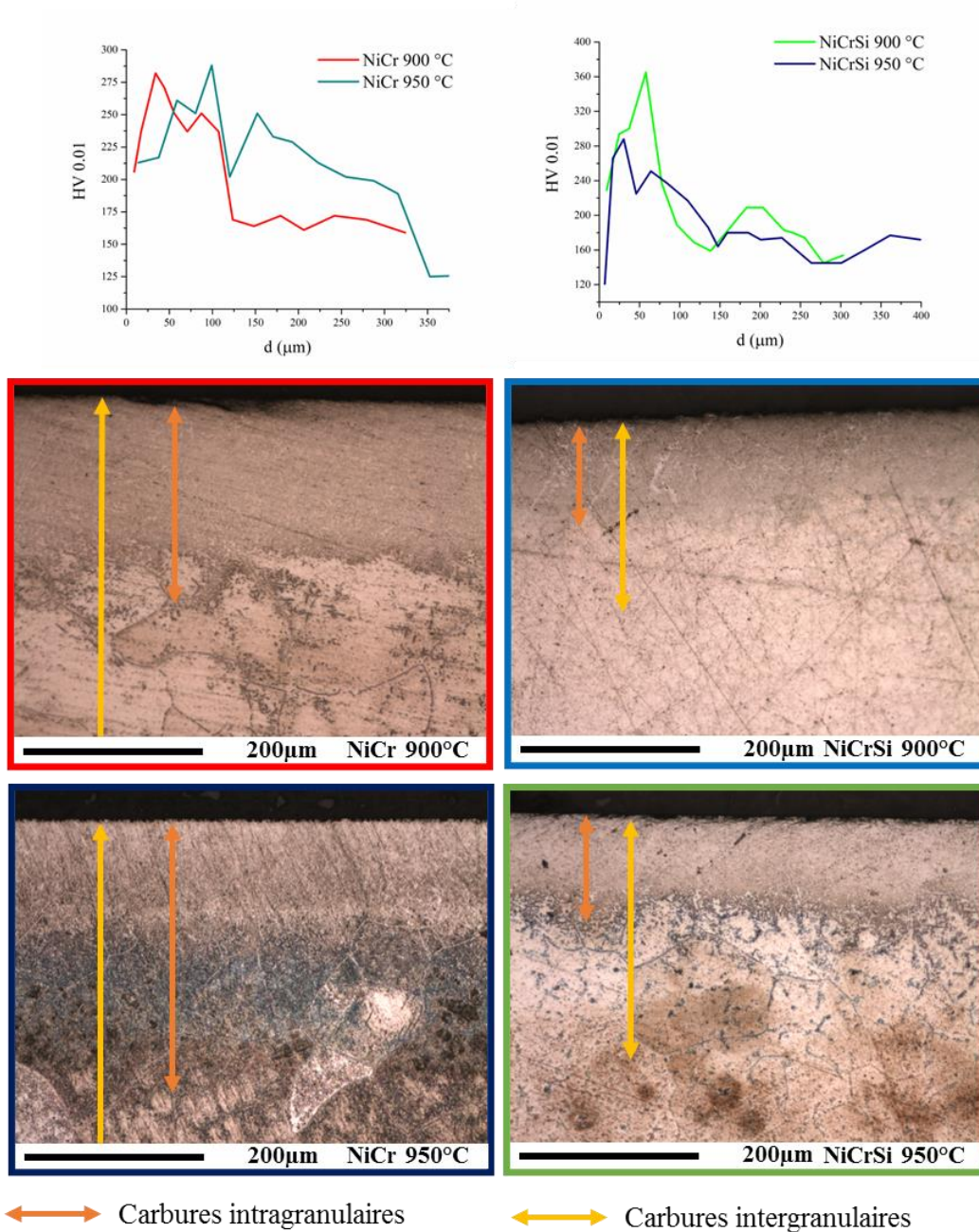


Figure IV.3.16 : Micrographies optiques obtenues sur les alliages NiCr et NiCrSi pré-oxydés sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$  puis carburés au grandissement  $\times 200$  et leurs profils de dureté HV0.01  $\times 50$ . Les attaques chimiques sont décrites dans le chapitre II.

*Tableau IV.3.4 : Profondeur de pénétration des carbures sur les alliages modèles NiCr, NiCrSi pré-oxydés sous air et N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> à 900 et 950 °C puis carburés. Profondeur estimée grâce aux vues de microscopie optique et électronique. jdg = joints de grains. La colonne Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> donne une estimation de la profondeur de pénétration de ce carbure. Ce sont les carbures composés de Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> qui sont présents plus profondément.*

Conditions de pré-oxydation	Profondeur de pénétration des carbures (µm) (+/- 20 µm)		
	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Grains	jdg
Sans pré-oxydation	-	200	300
NiCr	Air 900 °C	100	>400
	Air 950 °C	100	200
	N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> 900 °C	70	200
	N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> 950 °C	70	300
	N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> 950 °C	70	>400
Sans pré-oxydation	-	200	275
NiCrSi	Air 900 °C	0	>400
	Air 950 °C	50	150
	N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> 900 °C	0	150
	N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> 950 °C	150	150
	N <sub>2</sub> -5%H <sub>2</sub> 950 °C	150	300

Concernant l'alliage NiCr carburé, la profondeur de pénétration des carbures Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> diminue quand la pré-oxydation a eu lieu sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>. Les valeurs de pénétration de la carburation dans les grains ou aux joints de grains restent inchangées aux deux températures et dans les deux environnements gazeux. La profondeur de pénétration des carbures Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ne doit pas être ajoutée à celle des colonnes "grain" ou "jdg", elles sont incluses dans les valeurs indiquées.

Quel que soit les conditions de pré-oxydation, la profondeur de pénétration des carbures est plus faible dans les grains de l'alliage NiCrSi. La profondeur de pénétration du carbure Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> est plus faible quand la pré-oxydation a eu lieu sous air.

Quel que soit l'alliage étudié, la comparaison avec les alliages non pré-oxydés montre que la profondeur de carburation intergranulaire est similaire voir plus grande après une pré-oxydation. Il est tout de même prudent de ne pas considérer la carburation intergranulaire comme l'unique critère d'évaluation de la sévérité de la carburation. La densité des carbures intragranulaires peut varier d'une condition à l'autre et fera l'objet de la discussion qui va suivre.

### IV.3.4. Discussion sur la carburation des alliages NiCr et NiCrSi

La carburation de la couche de chromine par le méthane  $\text{CH}_4$  peut conduire à la formation des carbures de chrome ( $\text{Cr}_2\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) [154], [173]. Dans un premier temps, le méthane se dissocie et le carbone se dépose à la surface des couches d'oxyde. Si le mélange gazeux contient une faible pression partielle d'oxygène, la carburation de l'alliage a lieu car la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ne peut pas être maintenue sur la surface [144]. Au cours de notre étude, le carbone réagit avec la chromine pour former une couche de carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (cf. Figure IV.3.3, Figure IV.3.4, Figure IV.3.7 à Figure IV.3.14). Cette couche est généralement adhérente sur la surface. Quand elle ne l'est pas, cela provient du décollement préalable de la couche de chromine après la phase de pré-oxydation.

Quand la barrière que constituait la couche d'oxyde est totalement carburée, le carbone peut diffuser vers l'intérieur de l'alliage. Ainsi, malgré la diffusion supposée rapide du chrome dans les alliages base nickel [19], [20], la formation des carbures de chrome dans l'alliage prédomine sur la formation d'une couche de carbure externe. Dans l'alliage, le carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  est celui qui prédomine à proximité de l'interface couche/alliage. Plus profondément, les carbures formés sont de type  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Même si la diffusion dans les joints de grains du métal est la plus rapide, la diffusion du carbone a lieu également dans les grains dans nos alliages austénitiques.

La discussion qui suit va porter de façon plus précise sur l'influence des paramètres de pré-oxydation sur la carburation des alliages.

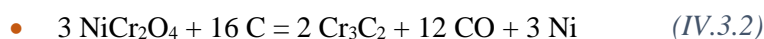
#### IV.3.4.1 Carburation des alliages NiCr pré-oxydés sous air

D'après les diffractogrammes présentés Figure IV.3.1 et les résultats décrits au Chapitre III.2, l'alliage NiCr oxydé sous air, à 900 °C et 950 °C, forme une couche composée de chromine et de NiO. Ces deux oxydes peuvent réagir pour donner l'oxyde  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . L'épaisseur initiale de la couche de chromine obtenue après la phase de pré-oxydation est considérée comme étant de 1  $\mu\text{m}$  car on a constaté que les autres phases sont minoritaires. Cette couche a été soumise à la carburation sous Ar-10% $\text{CH}_4$ , pendant 24h.

Après carburation, les échantillons sont recouverts d'une couche de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  et d'une fine couche de graphite (cf. Figure IV.3.3, Figure IV.3.5, Figure IV.3.7 et Figure IV.3.8). Sous cette couche, la diffusion du chrome, qui a eu lieu pendant la phase de pré-oxydation, a conduit à un appauvrissement en chrome et à la présence de vides (cf. Figure IV.3.7 et Figure IV.3.8). La couche de carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  obtenue montre une épaisseur identique à celle estimée après la pré-oxydation. La couche de pré-oxyde a donc bien réagi avec le carbone suivant la réaction suivante [170] :



D'après les résultats du chapitre III.2 et le diffractogramme de la Figure IV.3.1, la couche d'oxyde contient une faible quantité d'oxyde de nickel et/ou de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  formés après la phase de pré-oxydation. L'absence de carbure de nickel sur le diffractogramme de l'alliage carburé (cf. Figure IV.3.3) laisse supposer que cet oxyde ne se transforme pas en carbure. Les oxydes contenant de nickel ont pu réagir avec le graphite suivant, les équations (IV.3.2) et (IV.3.3) [255] :



Le nickel formé à la suite de ces réactions ne peut pas être détecté sur les diffractogrammes car les pics sont confondus avec ceux de l'alliage. La très faible quantité de nickel ne permet pas non plus son observation lors des analyses EDX.

Dans le cas des pré-oxydations à 900 °C et 950 °C (cf. Figure IV.3.3, Figure IV.3.7 et Figure IV.3.8), les carbures  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  sont observés aux joints de grains proches de l'interface interne. Plus profondément, la teneur en chrome de l'alliage est restée plus forte et ce sont les carbures de chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  qui se sont formés. Ces carbures sont issus de la réaction directe du carbone avec le chrome de l'alliage. C'est pourquoi la zone déchromisée générée avant la carburation est exempte de carbures de chrome (cf. Figure IV.3.7 et Figure IV.3.8).

Le passage de la zone contenant le carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  à celle où le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  prédomine est difficile à identifier sur les profils de dureté (cf. Figure IV.3.15). Il semble toutefois que la dureté mesurée est plus grande en présence du carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Dans la zone où la densité de carbure est constante, la diminution de la dureté observée peut être attribuée à la présence de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  dans l'alliage. Plus en profondeur, la dureté diminue progressivement pour retrouver la valeur de dureté de l'alliage parce que la densité de carbure diminue.

La température de pré-oxydation n'a pas eu d'effet notable sur la résistance à la carburation. Les couches de pré-oxyde ayant la même épaisseur et des structures voisines, leur effet protecteur a été le même. La présence plus ou moins importante des oxydes  $\text{NiO}$  et  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  en fonction de la température de pré-oxydation n'a apparemment pas d'impact sur la carburation.

En résumé, le gain de masse de l'alliage NiCr carburé est similaire à celui obtenu sur un alliage non pré-oxydé. La profondeur de pénétration des carbures est la même. Il n'y a apparemment aucun bénéfice à pré-oxyder l'alliage NiCr sous air pour le protéger de la carburation.

#### IV.3.4.2. Carburation des alliages NiCr pré-oxydés sous $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$

Sous  $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$ , la couche de pré-oxyde est composée de chromine et du spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (cf. Figure IV.3.2). À la suite de la carburation, du graphite s'est déposé à la surface des oxydes (cf. Figure IV.3.6). Il a conduit à la transformation de la couche d'oxyde en couche de carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  suivant les équations (IV.3.1) et (IV.3.2), (cf. Figure IV.3.4).

Lors de la pré-oxydation une zone appauvrie en chrome et des vides se sont formés à l'interface interne. Ces effets liés à la carburation sont aussi présents à proximité des carbures de chrome  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (cf. Figure IV.3.11 et Figure IV.3.16). Il est possible que les propriétés mécaniques de l'alliage aient été affectées à proximité de ces carbures.

Il est aussi apparu que la prise de masse liée à la carburation et la profondeur de pénétration des carbures (surtout  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) est très légèrement plus faible après la pré-oxydation sous  $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$ , (cf. Tableau IV.3.3 et Tableau IV.3.4). Les propriétés protectrices de cette couche de chromine face la diffusion du carbone seraient donc un peu plus grandes. Ceci expliquerait d'ailleurs la proportion plus faible de carbure riche en carbone ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) en faveur du carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

Comme dans le cas précédent, la température de pré-oxydation n'a pas d'effet notable sur la résistance à la carburation. Les couches de pré-oxyde obtenues à 900 °C et 950 °C ont des structures identiques. Il en découle que le temps nécessaire à leurs transformations en carbure est le même et la carburation interne qui suit se fait selon des processus identiques.

#### IV.3.4.3. Carburation des alliages NiCrSi pré-oxydés sous air

Les couches de pré-oxyde formées sur les alliages NiCrSi sont composées de  $\text{NiO}$ , de chromine et de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (cf. Figure IV.3.1). Comme dans le cas de la carburation des alliages NiCr, chaque oxyde a été transformé en carbures de chrome et en nickel à la surface de l'alliage (cf. Figure IV.3.3). Le carbone graphite est toujours présent à la surface du carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (cf. Figure IV.3.5). Ce revêtement étant très fin, il apparaît peu sur les diffractogrammes (cf. Figure IV.3.3).



Après carburation d'un échantillon pré-oxydé, une fine couche continue de silice amorphe est observée à l'interface couche/alliage. La couche de carbure externe est décollée (cf. Figure IV.3.3 et Figure IV.3.9). Comme observé dans le chapitre III.2 ce décollement est dû à la mauvaise adhérence entre la silice amorphe et la chromine formée au cours de la pré-oxydation.

### La silice en tant que barrière de diffusion face au carbone

Dans le cas de cet alliage, le silicium semble tout de même jouer un rôle important contre la carburation. Le faible gain de masse des échantillons après carburation et la faible profondeur de pénétration des carbures  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  dans les grains indiquent que la présence du silicium est bénéfique (cf. Tableau IV.3.2, Figure IV.3.9 et Figure IV.3.15). Ce n'était pas le cas lors de la carburation du même alliage non pré-oxydé (voir Chapitre IV.1).

La protection face à la carburation est donc liée à la présence de la couche de silice amorphe. Elle semble être chimiquement stable face au carbone et diminue la vitesse de diffusion de ce dernier en direction de l'alliage [144]–[146], [148]. Cependant, cette couche n'est pas continue et ne constitue donc pas une barrière hermétique face à la pénétration du carbone [185]–[187]. Il est même confirmé que quand cette couche est moins bien établie, comme dans le cas de l'alliage pré-oxydé à 950 °C, elle devient moins efficace (cf. Figure IV.3.10).

A l'intérieur de l'alliage, nos résultats montrent que la présence de la couche de silice conduit à privilégier la diffusion du carbone le long des joints de grains au détriment de la carburation intragranulaire en bloquant partiellement la diffusion interne du carbone (cf. Tableau IV.3.4 et Figure IV.3.15).

### L'influence de la silice sur la diffusion du chrome

La couche de silice amorphe est considérée comme une barrière à la diffusion du chrome vers l'extérieur. Dans le cas présent, cela a conduit au faible appauvrissement en chrome de l'alliage après la phase de pré-oxydation. Ainsi, le carbone diffusant vers l'intérieur rencontre une concentration en chrome disponible plus grande, ce qui permet de former le carbure interne  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (plus riche en chrome) au détriment du carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  habituellement observé (cf. Figure IV.3.9). De plus, en présence d'une couche de silice, le carbone va principalement diffuser par les chemins de diffusion rapide que constituent les joints de grains. Dans ce cas, la carburation à l'intérieur des grains est plus faible (cf. Tableau IV.3.4 et Figure IV.3.15).

#### IV.3.4.4. Carburation des alliages NiCrSi pré-oxydés sous $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$

Comme indiqué dans le chapitre III.2, la pré-oxydation sous  $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$  de l'alliage NiCrSi a pour intérêt de former une couche de silice cristallisée (la  $\alpha$ -cristobalite). Ceci est confirmé par les analyses DRX présentées sur la Figure IV.3.2.

Comme attendu, la chromine a été transformée en couche de carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  après la carburation (cf. Figure IV.3.4, Figure IV.3.13 et Figure IV.3.14). Avec l'alliage NiCrSi pré-oxydé à 900 °C ou 950 °C, la  $\alpha$ -cristobalite ne semble pas avoir bloqué la carburation interne. En effet, ce sont les carbures de chrome les plus riches en carbone ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) qui se sont formés dans l'alliage. Ceci est dû au fait que la couche de silice n'a pas un caractère continu (cf. Figure IV.3.13 et Figure IV.3.14). Nous ne pouvons pas exclure non plus que la  $\alpha$ -cristobalite soit moins protectrice que la silice amorphe.

Sur le plan structural, l'intérieur du métal montre une situation très particulière après la carburation. De très nombreux précipités riches en silicium sont observés à partir de 100  $\mu\text{m}$  de profondeur dans l'alliage pré-oxydé à 950 °C. Il marque la séparation entre la zone carburée et la partie non carburée du métal. Dans l'alliage pré-oxydé à 900 °C, le silicium est présent dans les joints de grains du métal aux environs de 100  $\mu\text{m}$  de profondeur.

La cartographie X de l'oxygène permet d'exclure la présence de la silice à cet endroit. Comme indiqué dans le chapitre III.2, il semble que la phase  $\text{Cr}_3\text{Si}$  puisse se former dans les zones riches en silicium et non appauvries en chrome.

En résumé, les échantillons NiCrSi ont montré une prise de masse et une profondeur de pénétration des carbures plus faible que celles des alliages NiCr. Les analyses tendent donc à montrer que la silice pourrait être une bonne solution pour lutter contre la carburation. Cependant, il reste à optimiser les paramètres qui permettent d'obtenir rapidement une couche continue de silice sur la surface de l'alliage.

### IV.3.5. Conclusions de l'étude de la carburation des alliages base nickel pré-oxydés

Dans le chapitre IV.1, il était clairement établi que la seule présence du silicium dans une structure austénitique NiCr n'améliorait pas la résistance de l'alliage à la carburation. Une pré-oxydation des alliages semblait donc nécessaire afin de les protéger.

La constitution d'une couche de chromine est un moyen efficace pour lutter contre des atmosphères peu carburantes. L'utilisation de 10% de méthane dans l'argon génère des conditions très carburantes. Ceci conduit à la transformation de la chromine en carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Une légère protection a été obtenue lorsque la pré-oxydation de l'alliage NiCr a lieu sous  $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$ . Il est apparu que tant que la couche de chromine n'est pas complètement carburée, la diffusion du carbone dans l'alliage semble ralentie.

Avec l'alliage NiCrSi, la pré-oxydation sous  $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$  permet d'obtenir une couche de silice cristallisée. Cependant, l' $\alpha$ -cristobalite n'apparaît pas comme une variété de silice plus protectrice que la silice amorphe. Nos résultats ont montré que l'alliage NiCrSi a mieux résisté à la carburation en présence de silice amorphe issue d'une pré-oxydation sous air car les profondeurs de carburation sont plus faibles. Cependant, la couche de silice n'a pas apporté une protection parfaite dans la mesure où elle n'avait pas un caractère continu. Une des perspectives de ce travail consisterait à affiner les paramètres expérimentaux de façon à obtenir une couche de silice plus continue sur la surface des alliages.

# Chapitre V :

## Conclusions et perspectives

### Table des matières du chapitre V

V.1.	Conclusions sur l'étude de l'oxydation des alliages.....	170
V.2.	Conclusions sur l'étude de la carburation des alliages .....	172
V.2.1.	Carburation des alliages base fer .....	172
V.2.2.	Carburation des alliages base nickel.....	174
V.3.	Perspectives .....	176

## V.1. Conclusions sur l'étude de l'oxydation des alliages

Les alliages modèles ont été oxydés sous deux atmosphères différentes (air et  $N_2-5\%H_2$ ) à 900 et 950 °C. Le Tableau V.1 reprend les principales conclusions de l'étude.

Tableau V.1: Tableau récapitulatif des principales conclusions de l'étude de l'oxydation des alliages FeCr, FeCrSi, NiCr et NiCrSi oxydés sous air ou  $N_2-5\%H_2$ , à 900 °C, pendant 70 heures.

Alliage	Gaz oxydant	Présence de silice	Mécanisme d'oxydation	Aspect de la couche
FeCr	Air		Croissance rapide par diffusion cationique externe dans $Cr_2O_3$ .	Peu de décollements.
FeCrSi	Air	Îlots de silice à l'interface interne.	Croissance de la chromine rapide par diffusion cationique externe. La silice ralentit un peu la vitesse d'oxydation.	Mauvaise adhérence de la couche de chromine sur la silice amorphe.
FeCr	$N_2-5\%H_2$		Croissance envisagée par diffusion anionique.	Couche poreuse en surface. Bonne adhérence.
FeCrSi	$N_2-5\%H_2$	Couche de silice amorphe.	Croissance lente de la chromine par diffusion anionique.	Couche de chromine d'aspect poreux et une couche de silice amorphe à l'interface interne. Bonne adhérence.
NiCr	Air		Croissance de la chromine par diffusion anionique sous $NiCr_2O_4$ .	Couche initiale de NiO. $Cr_2O_3$ réagit avec NiO pour former $NiCr_2O_4$ .  Une couche de chromine se forme sous cette couche initiale.
NiCrSi	Air	Couche de silice amorphe.	Croissance de la chromine par diffusion cationique. La silice ralentit la vitesse d'oxydation en limitant l'apport en chrome.	Couche de chromine. Couche de silice amorphe à l'interface interne.  Mauvaise adhérence sur la silice liée au mécanisme de croissance de la chromine.
NiCr	$N_2-5\%H_2$		Croissance de la couche de chromine par diffusion anionique.	Couche de chromine adhérente avec très peu de $NiCr_2O_4$ .
NiCrSi	$N_2-5\%H_2$	A 900 °C, épaisse couche continue de $\alpha$ -cristobalite.  A 950 °C, nodules de $\alpha$ -cristobalite isolés.	Croissance de la couche de chromine par diffusion anionique.  A 950 °C, la cinétique de croissance est plus rapide.	Couche de chromine poreuse en surface. Epaisse couche continue de $\alpha$ -cristobalite à l'interface interne.  Très bonne adhérence.

### Oxydation des alliages ferritiques

Avec les alliages ferritiques (FeCr et FeCrSi), la croissance de la chromine se fait par diffusion cationique sous air et plutôt par diffusion anionique sous  $N_2-5\%H_2$ . Le mécanisme de diffusion anionique assure l'adhérence de la couche de chromine en l'absence de silice.

Quand la silice est présente (FeCrSi) la croissance de la couche est plus lente parce que l'apport en chrome à travers la silice est limité. L'alliage FeCrSi conduit à la formation de la silice amorphe. Sur cette couche de silice, l'adhérence de la chromine n'est pas assurée.

### Oxydation des alliages austénitiques

La vitesse d'oxydation des alliages base nickel est plus lente que celle des alliages base fer.

Sur l'alliage **austénitique NiCr** oxydé sous air, le mécanisme d'oxydation implique la formation initiale de NiO et de  $NiCr_2O_4$ . La croissance de la chromine se fait ensuite par diffusion anionique car elle est située sous la couche initiale. Le dopage de la couche de chromine par les ions  $Ni^{2+}$  réduit le nombre de lacunes cationiques et la diffusion du chrome.

Avec l'**alliage austénitique NiCrSi**, la formation des oxydes contenant du nickel n'est pas observée. Ceci est dû à un apport en chrome depuis l'alliage largement favorisé par la présence du silicium dans sa composition initiale. **Sous air**, la chromine semble croître par un mécanisme de diffusion cationique car elle est en contact direct avec l'oxygène de l'air. La cinétique est tout de même ralentie parce que la diffusion externe du chrome au travers de la silice est lente. **Sous  $N_2-5\%H_2$** , la croissance de la chromine semble se faire par diffusion anionique au contact de l'atmosphère pauvre en oxygène assurant ainsi l'adhérence de la couche de chromine car il n'y a pas d'accumulation de lacune à l'interface interne.

L'alliage austénitique NiCrSi conduit plus facilement à la formation de la couche de silice que l'alliage ferritique FeCrSi (cf. Tableau V.1). La formation d'une couche continue de  $\alpha$ -cristobalite est favorable à l'adhérence de la chromine. La cristallisation de la silice nécessite de réaliser une oxydation sous  $N_2-5\%H_2$  et est spécifique à l'oxydation de l'alliage base nickel.

## V.2. Conclusions sur l'étude de la carburation des alliages

Tous les alliages ont été carburés pendant 24 heures sous un flux gazeux de Ar-10%CH<sub>4</sub> à 900 °C. Nous avons décidé de carburer tous les alliages recouverts d'une couche d'oxyde d'épaisseur définie (1 μm). La Figure V.1 et la Figure V.2 résument respectivement les résultats de la carburation réalisée sur les alliages base fer et sur les alliages base nickel.

L'étude de la carburation des alliages non pré-oxydés doit servir de référence pour évaluer l'influence de la pré-oxydation.

### V.2.1. Carburation des alliages base fer

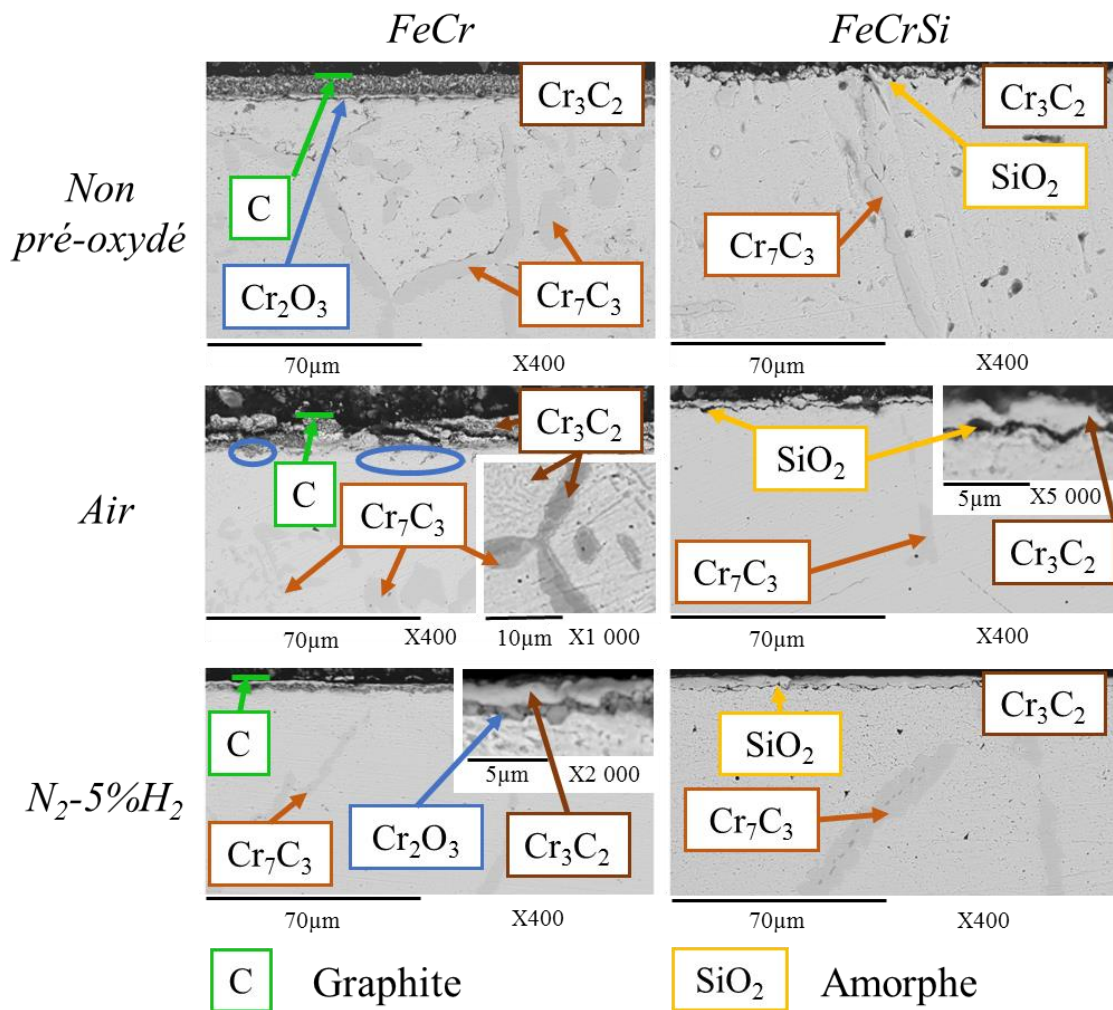


Figure V.1 : Comparaison des micrographies en composition obtenues sur les coupes transversales des alliages FeCr, FeCrSi : sans pré-oxydation, pré-oxydés sous air ou pré-oxydés sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> à 900 °C, pendant 70 heures, puis carburés.

### Carburation des alliages non pré-oxydés

La carburation de l'alliage FeCr non pré-oxydé, a conduit à la présence de carbone graphite et à la formation du carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  sur la surface. Le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  a précipité à l'intérieur de l'alliage. La diffusion du carbone a lieu essentiellement le long des joints de grains. Des carbures de chrome ont aussi été observés à l'intérieur des grains métalliques.

Dans l'alliage FeCrSi, la présence de silicium a empêché la précipitation des carbures à l'intérieur des grains. Cet alliage non pré-oxydé est celui qui a le mieux résisté à la carburation. Ces résultats sont en accord avec le fait que le silicium est connu pour améliorer la résistance à la carburation des alliages base fer.

### Carburation des alliages ferritiques pré-oxydés

La pré-oxydation de l'alliage ferritique FeCr **sous air** conduit à une couche de chromine. Cette couche peut apporter une certaine protection car sa transformation en carbure de chrome est longue. La carburation du métal s'en trouve différée. Cependant, l'adhérence n'est pas garantie avec ce type de couche issue d'un processus de diffusion cationique. Les décollements peuvent éventuellement laisser diffuser les espèces carburantes.

La pré-oxydation de l'alliage FeCr **sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$**  permet d'améliorer l'adhérence de la couche de chromine grâce à un mécanisme de croissance anionique. En revanche, si on se reporte aux mesures de profondeur de pénétration des carbures, la résistance à la carburation est moins bonne qu'après une pré-oxydation sous air. La protection est encore moins efficace lorsque la pré-oxydation a eu lieu à 950 °C.

Sur **les alliages FeCrSi**, la silice amorphe formée sous air conduit à des décollements de la couche de chromine au refroidissement. L'adhérence est améliorée après une pré-oxydation sous  $\text{N}_2\text{-5\%H}_2$ . Il est apparu dans cette étude que la chromine se transforme en carbure de chrome dans l'atmosphère carburante.

La présence du **silicium** dans la matrice ferritique permet d'éviter la formation des carbures à l'intérieur des grains de l'alliage. Le silicium permet également d'obtenir une couche de silice qui limite la pénétration du carbone dans les joints de grains de l'alliage.

Cette couche de silice a l'avantage d'être plus stable chimiquement que la couche de chromine. Sa présence apparaît indispensable afin d'assurer une bonne protection. En revanche, la couche de silice ne se forme pas rapidement. Il faut donc prévoir une durée de pré-oxydation suffisante pour obtenir une couche continue.

V.2.2. Carburation des alliages base nickel

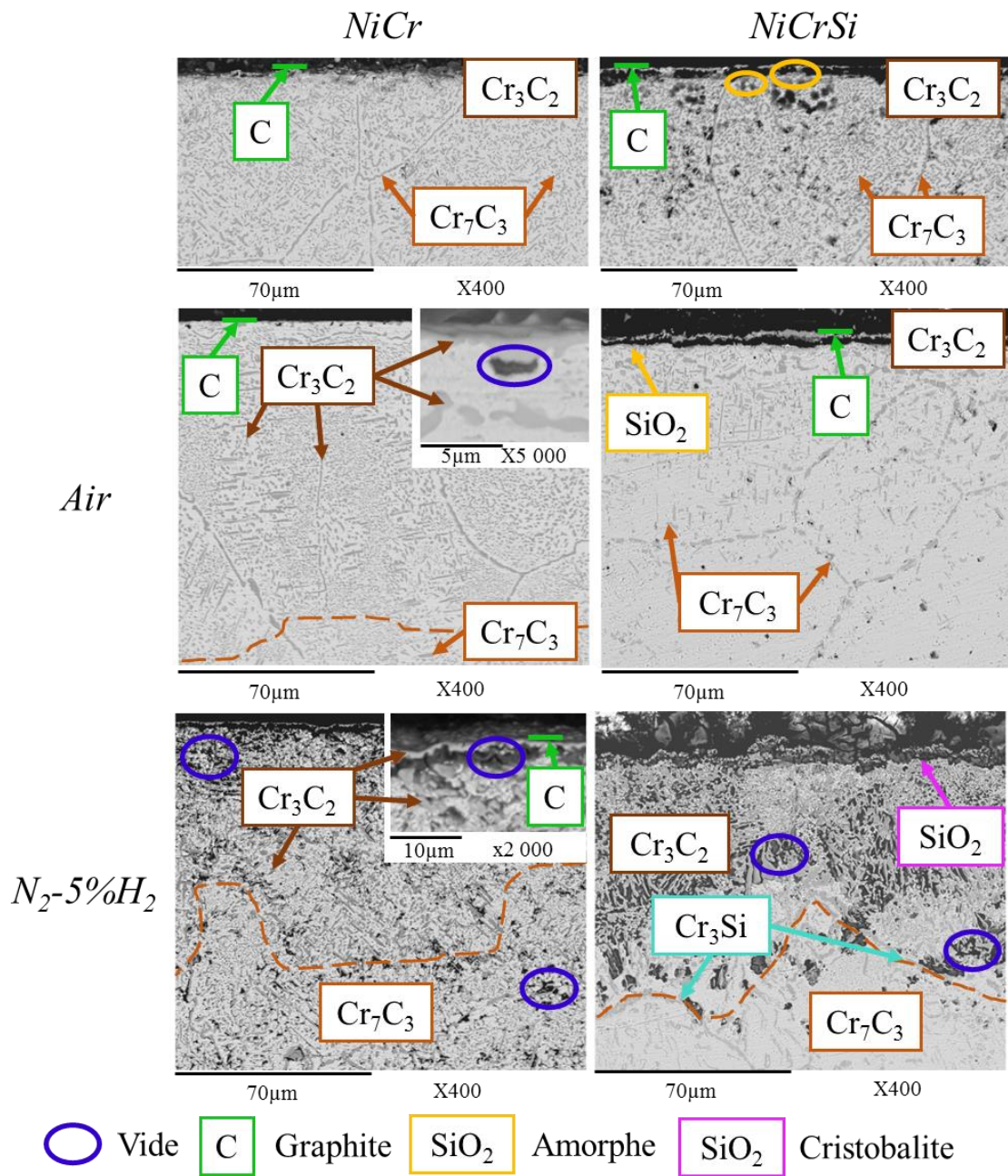


Figure V.2 : Comparaison des micrographies en composition obtenues sur les coupes transversales des alliages NiCr, NiCrSi : sans pré-oxydation, pré-oxydés sous air ou sous N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>, à 900 °C, pendant 70 heures, puis carburés.



### Carburation des alliages austénitiques non pré-oxydés

Dans le cas des alliages base nickel, les résultats sont similaires entre **NiCr** et **NiCrSi**. Le carbone graphite et le carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  sont retrouvés à la surface de l'alliage. La carburation de la matrice austénitique est très différente de celle rencontrée sur les alliages ferritiques. Les carbures occupent les joints de grains et l'intérieur des grains métalliques sur une profondeur de 150  $\mu\text{m}$ . Ce résultat confirme le fait que la diffusion du carbone dans les nuances NiCr est connu pour être élevé et qu'elle conduit à la formation des carbures  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

Dans ce cas, la présence du silicium dans la structure austénitique NiCrSi n'améliore pas la résistance de l'alliage face à la carburation. Une pré-oxydation semble donc nécessaire.

### Carburation des alliages austénitiques pré-oxydés

L'étude de la carburation des alliages **NiCr** pré-oxydés a montré que la constitution d'une couche de chromine apporte une protection temporaire face à une atmosphère très carburante comme Ar-10%  $\text{CH}_4$ . Ceci conduit à la transformation de la chromine en carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Une légère protection a été obtenue lorsque la pré-oxydation de l'alliage NiCr a lieu sous  $\text{N}_2$ -5%  $\text{H}_2$ . Il est apparu que tant que la couche de chromine n'est pas complètement carburée, la diffusion du carbone vers l'intérieur de l'alliage est ralentie.

Sur **les alliages NiCrSi**, la formation simultanée de couche de chromine et de la  $\alpha$ -cristobalite sous  $\text{N}_2$ -5%  $\text{H}_2$  conduit à une couche adhérente. Cependant, la couche de chromine est plus fine et la protection contre la carburation apparaît très limitée dans le temps.

**Pré-oxydé sous air**, NiCrSi se recouvre de silice amorphe. Ceci provoque des décollements de la couche de chromine au refroidissement. Toutefois, la couche de silice reste adhérente et nos résultats ont montré que c'est l'alliage NiCrSi qui a le mieux résisté à la carburation interne. La durée de pré-oxydation étant relativement courte, la couche de silice n'a pas apporté une protection parfaite dans la mesure où elle n'avait pas un caractère continu.

La couche d'oxyde formée sur NiCrSi à 950 °C sous  $\text{N}_2$ -5%  $\text{H}_2$  semblait prometteuse contre la carburation, à l'issue de l'étude menée dans le chapitre III. Les tests de carburation ont montré que ce n'est pas le cas car la  $\alpha$ -cristobalite ne forme pas une couche continue.

### V.3. Perspectives

#### Paramètres de pré-oxydation

La première perspective de ce travail consiste donc à affiner les paramètres expérimentaux de pré-oxydation de façon à obtenir une couche de silice plus continue sur la surface des alliages afin de tester son efficacité en atmosphère carburante. Les paramètres les plus importants restent la température, la durée de pré-oxydation et la teneur en oxygène de l'environnement gazeux.

#### Cycles thermiques - adhérence

Compte tenu des conséquences négatives d'une perte d'adhérence entre l'oxyde et métal, il semble important de mieux qualifier cette adhérence par des tests d'oxydation cyclique.

#### Dépôts superficiels

Des travaux antérieurs ont montré que de faibles quantités d'hydroxyde de sodium ou de chlorure de calcium déposés à la surface des alliages 330Cb contenant du niobium favorisent la cristallisation et la continuité de la silice. Ceci pourrait constituer une voie d'amélioration de l'effet barrière de la silice. Néanmoins, la quantité de dépôt devra être très limitée afin d'éviter le phénomène de corrosion par les verres fondus. D'autres techniques pourraient être envisagées pour former une couche de silice à la surface de l'alliage. Par exemple, des films de silice peuvent être déposés par CVD afin d'obtenir des dépôts adhérents ayant une épaisseur constante.

#### Composition des alliages

D'autres éléments peuvent être ajoutés dans la composition des alliages FeCrSi et NiCrSi afin d'obtenir un effet bénéfique contre l'oxydation et la carburation. Le molybdène a montré un effet bénéfique dans l'alliage Fe-5Cr-15Ni-2Si-4.5Mo à la suite de la formation d'un intermétallique  $\text{Fe}_2\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x$  aux joints de grains de l'alliage. Le manganèse est connu pour conduire à la formation de  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  à l'interface externe. Cet oxyde permet de limiter l'évaporation de la chromine à des températures supérieures à 1000 °C. Par contre l'oxyde  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  est peu adhérent sur la chromine. À 1100 °C, l'addition simultanée de silicium et de terres rares (Ce, La, Y) peut permettre d'augmenter la résistance à l'oxydation des alliages NiCr et FeCr plus efficacement qu'une simple addition des terres rares. Les approches possibles pour améliorer l'adhérence des couches consistent également à introduire des éléments d'addition qui améliorent la plasticité de la chromine.

#### Extension de l'étude à des alliages commerciaux

Une fois les différents paramètres optimisés sur les alliages modèles, ce travail pourrait être étendu aux alliages commerciaux. Les alliages de type AISI 304, AISI 321 et AISI 316L seraient probablement de bons candidats.

# Chapitre VI :

## Références bibliographiques

- [1] « The world's coal power plants in 2020 », *Carbon Brief*, 26 mars 2020. <https://www.carbonbrief.org/mapped-worlds-coal-power-plants>
- [2] IRENA, « World Energy Transitions Outlook : 1.5°C Pathway », 2022.
- [3] C. publiques, « Projet de décret modifiant le plafond d'émission de gaz à effet de serre pour les installations de production d'électricité à partir de combustibles fossiles », 30 décembre 2021. <http://www.consultations-publiques.developpement-durable.gouv.fr/projet-de-decret-modifiant-le-plafond-d-emission-a2557.html>
- [4] LIBERATION et AFP, « Une centrale à charbon pourrait redémarrer en France l'hiver prochain », *Libération*, 2022. [https://www.liberation.fr/environnement/electricite-une-centrale-a-charbon-pourrait-redemarrer-en-france-lhiver-prochain-20220329\\_CZ7IZJE7VRCU7DDACMBDDDLRHA/](https://www.liberation.fr/environnement/electricite-une-centrale-a-charbon-pourrait-redemarrer-en-france-lhiver-prochain-20220329_CZ7IZJE7VRCU7DDACMBDDDLRHA/)
- [5] S. Sridhar, P. Rozelle, B. Morreale, et D. E. Alman, « Materials Challenges for Advanced Combustion and Gasification Fossil Energy Systems », *Metall. and Mat. Trans.*, vol. 42, p. 871-877, 2011.
- [6] M. Henri, « Thèse : Modélisation 3D thermomécanique du refroidissement primaire lors de la coulée continue d'aciers », 2009.
- [7] I. Augustins-Lecallier, « Thèse : Conception de nouveaux superalliages MdP base nickel pour disques de turbines », Sciences des Matériaux, MINES ParisTech, Paris, 2011.
- [8] L. Antoni et A. Galerie, « Corrosion sèche des métaux - Cas industriels : sulfuration, nitruration », *Techniques de l'Ingénieur*, p. 13, 2002.
- [9] P. Coppin, B. Lhote, M. Buffin, et S. Cantacuzène, « Atmosphères de traitement thermique », *Techniques de l'Ingénieur*, n° M1220 v2, 2000, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-thermiques-des-metaux-generalites-42500210/atmospheres-de-traitement-thermique-m1220/>
- [10] D. Ghiglione, C. Leroux, et C. Tournier, « Pratique des traitements thermiques. Cémentation. Carbonitruration. », *Techniques de l'Ingénieur*, n° M 1 226, 1994, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-traitement-des-metaux-tiamd/archive-1/cementation-carbonitruration-m1226/>
- [11] A. Fleurentin, H. Buscail, C. Issartel, R. Rolland, et F. Riffard, « Optimisation de la durée de vie de l'acier réfractaire 330Cb sous atmosphère carburante et réductrice », *Traitements & Matériaux*, 2012, [En ligne]. Disponible sur: <http://traitementsetmatériaux.fr/Archives-article/Fiche/1049/Optimisation-de-la-duree-de-vie-de-l-acier-refractaire-330Cb-sous-atmosphere-carburante-et-reductrice>
- [12] L. Antoni et A. Galerie, « Corrosion sèche des métaux - Mécanismes », *Techniques de l'Ingénieur*, p. 18, 2003.

- [13] K. P. Lillerud et P. Kofstad, « On High Temperature Oxidation of Chromium: I. Oxidation of Annealed, Thermally Etched Chromium at 800°–1100°C », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, n° 11, p. 2397, nov. 1980, doi: 10.1149/1.2129478.
- [14] G. C. Wood, T. Hodgkiess, et D. P. Whittle, « A comparison of the scaling behaviour of pure iron-chromium and nickel-chromium alloys in oxygen », *Corros. Sci.*, vol. 6, n° 3, p. 129-147, janv. 1966, doi: 10.1016/S0010-938X(66)80004-5.
- [15] S. Seal, S. K. Bose, et S. K. Roy, « Improvement in the oxidation behavior of austenitic stainless steels by superficially applied, cerium oxide coatings », *Oxid. Met.*, vol. 41, n° 1, p. 139-178, févr. 1994, doi: 10.1007/BF01196647.
- [16] R. N. Durham, B. Gleeson, et D. J. Young, « Factors Affecting Chromium Carbide Precipitate Dissolution During Alloy Oxidation », *Oxid. Met.*, vol. 50, n° 1, p. 139-165, août 1998, doi: 10.1023/A:1018880019395.
- [17] H. V. Atkinson, « A review of the role of short-circuit diffusion in the oxidation of nickel, chromium, and nickel-chromium alloys », *Oxid. Met.*, vol. 24, n° 3, p. 177-197, oct. 1985, doi: 10.1007/BF00664231.
- [18] T. Hodgkiess, G. C. Wood, D. P. Whittle, et B. D. Bastow, « Compositional changes in the underlying alloy produced by the oxidation of Ni-Cr alloys », *Oxid. Met.*, vol. 12, n° 5, p. 439-449, oct. 1978, doi: 10.1007/BF00612089.
- [19] H. J. Grabke, « Corrosion by carbonaceous gases, carburization and metal dusting, and methods of prevention », *Mater. at High Temp.*, vol. 17, n° 4, p. 483-487, nov. 2000, doi: 10.1179/mht.2000.063.
- [20] R. I. Olivares, D. J. Young, P. Marvig, et W. Stein, « Alloys SS316 and Hastelloy-C276 in Supercritical CO<sub>2</sub> at High Temperature », *Oxid. Met.*, vol. 84, n° 5-6, p. 585-606, déc. 2015, doi: 10.1007/s11085-015-9589-5.
- [21] I. G. Crouch et J. C. Scully, « Selective oxidation of Fe-Cr alloys », *Oxid. Met.*, vol. 15, n° 1, p. 101-135, févr. 1981, doi: 10.1007/BF00603757.
- [22] L. Latu-Romain *et al.*, « The Role of Oxygen Partial Pressure on the Nature of the Oxide Scale on a NiCr Model Alloy », *Oxid. Met.*, vol. 88, n° 3, p. 481-493, oct. 2017, doi: 10.1007/s11085-016-9670-8.
- [23] A. S. Dorcheh et M. C. Galetz, « Challenges in Developing Oxidation-Resistant Chromium-Based Alloys for Applications Above 900°C », *JOM*, vol. 68, n° 11, p. 2793-2802, nov. 2016, doi: 10.1007/s11837-016-2079-7.
- [24] D. Caplan et M. Cohen, « The Volatilization of Chromium Oxide », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, n° 5, p. 438, 1961, doi: 10.1149/1.2428106.
- [25] G. C. Fryburg, F. J. Kohl, et C. A. Stearns, « Enhanced Oxidative Vaporization of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Chromium by Oxygen Atoms », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 121, n° 7, p. 952, juill. 1974, doi: 10.1149/1.2401959.
- [26] Y. W. Kim et G. R. Belton, « The thermodynamics of volatilization of chromic oxide: Part I. the species CrO<sub>3</sub> and CrO<sub>2</sub>OH », *Met. Trans.*, vol. 5, n° 8, p. 1811-1816, août 1974, doi: 10.1007/BF02644145.
- [27] C. S. Tedmon, « The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, n° 8, p. 766, août 1966, doi: 10.1149/1.2424115.

- [28] G. R. Johnston, « Diffusion of chromium and silicon in nickel solid-solution alloys of the Ni-Cr-Si system », *High temp., High press.*, vol. 14, n° 6, p. 695-707, 1982.
- [29] P. Kofstad, « Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides », *Corros. Mater.*, vol. 25, n° 10, p. 801-802, 1972, doi: 10.1002/maco.19740251027.
- [30] G. H. Meier *et al.*, « Effect of Alloy Composition and Exposure Conditions on the Selective Oxidation Behavior of Ferritic Fe-Cr and Fe-Cr-X Alloys », *Oxid. Met.*, vol. 74, n° 5, p. 319-340, déc. 2010, doi: 10.1007/s11085-010-9215-5.
- [31] H. Buscail, R. Rolland, F. Riffard, C. Issartel, C. Combe, et P.-F. Cardey, « Influence of Sodium Hydroxide on the Austenitic 330Cb Alloy Oxidation at High Temperature », *Oxid. Met.*, vol. 87, n° 5, p. 837-849, juin 2017, doi: 10.1007/s11085-017-9722-8.
- [32] M. Ueda, Y. Oyama, K. Kawamura, et T. Maruyama, « Oxygen potential distribution during disappearance of the internal oxidation zone formed in the steam oxidation of Fe-9Cr-0.26Si ferritic steel at 973 K », *Mater. at High Temp.*, vol. 22, n° 1-2, p. 1878-6413, 2014, doi: <https://doi.org/10.1179/mht.2005.009>.
- [33] M. Ueda, M. Nanko, K. Kawamura, et T. Maruyama, « Formation and disappearance of an internal oxidation zone in the initial stage of the steam oxidation of Fe-9Cr-0.26Si ferritic steel », *Mater. at High Temp.*, vol. 20, n° 2, p. 109-114, 2003.
- [34] H. Buscail *et al.*, « Effect of various lanthanum sol-gel coatings on the 330Cb (Fe-35Ni-18Cr-1Nb-2Si) oxidation at 900°C », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, n° 2, p. 678-686, nov. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.07.079.
- [35] S. N. Basu et G. J. Yurek, « Effect of alloy grain size and silicon content on the oxidation of austenitic Fe-Cr-Ni-Mn-Si alloys in pure O<sub>2</sub> », *Oxid. Met.*, vol. 36, n° 3, p. 281-315, oct. 1991, doi: 10.1007/BF00662967.
- [36] A. Kumar et D. L. Douglass, « Modification of the oxidation behavior of high-purity austenitic Fe-14Cr-14Ni by the addition of silicon », *Oxid. Met.*, vol. 10, n° 1, p. 1-22, févr. 1976, doi: 10.1007/BF00611695.
- [37] R. G. Miner et V. Nagarajan, « The morphology of scale growth on iron-base alloys containing chromium and silicon », *Oxid. Met.*, vol. 16, n° 3, p. 295-311, oct. 1981, doi: 10.1007/BF00603838.
- [38] T. Adachi et G. H. Meier, « Oxidation of iron-silicon alloys », *Oxid. Met.*, vol. 27, n° 5, p. 347-366, juin 1987, doi: 10.1007/BF00659276.
- [39] G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, F. Charlot, et A. Dellali, « Thermal oxidation kinetics and oxide scale adhesion of Fe-15Cr alloys as a function of their silicon content », *Acta Mater.*, vol. 54, n° 15, p. 3917-3922, sept. 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2006.04.023.
- [40] J. C. Rawers, « Inherent oxidation protection of Fe-5Cr-15Ni-2Si-4.5Mo », *Oxid. Met.*, vol. 28, n° 3, p. 183-194, oct. 1987, doi: 10.1007/BF00656706.
- [41] G. C. Wood et J. Boustead, « The Influence of Group IIIA Metals on the Oxidation of Fe-Cr Alloys », *Corros. Sci.*, vol. 8, n° 9, p. 719-723, janv. 1968, doi: 10.1016/S0010-938X(68)80107-6.
- [42] T. Ishitsuka, Y. Inoue, et H. Ogawa, « Effect of Silicon on the Steam Oxidation Resistance of a 9%Cr Heat Resistant Steel », *Oxid. Met.*, vol. 61, n° 1, p. 125-142, févr. 2004, doi: 10.1023/B:OXID.0000016280.81734.3f.
- [43] A. Paúl, S. Elmrbet, L. C. Alves, M. F. da Silva, J. C. Soares, et J. A. Odriozola, « Ion microprobe study of the scale formed during high temperature oxidation of high silicon EN-1.4301

stainless steel », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 181, n° 1, p. 394-398, juill. 2001, doi: 10.1016/S0168-583X(01)00358-5.

[44] K. Voleník, « Some properties of thin oxide films on single crystals of Fe-Si alloys: I. An optical study of oxidation kinetics », *Corros. Sci.*, vol. 9, n° 1, p. 15-26, janv. 1969, doi: 10.1016/S0010-938X(69)80063-6.

[45] M. Landkof, A. V. Levy, D. H. Boone, R. Gray, et E. Yaniv, « The Effect of Surface Additives on the Oxidation of Chromia-Forming Alloys », *Corrosion*, vol. 41, n° 6, p. 14, 1985, doi: <https://doi.org/10.5006/1.3582016>.

[46] D. Caplan et M. Cohen, « Scaling of Fe-26Cr Alloys at 870°–1200°C », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, n° 5, p. 471, mai 1965, doi: 10.1149/1.2423576.

[47] D. L. Douglass et J. S. Armijo, « The effect of silicon and manganese on the oxidation mechanism of Ni-20 Cr », *Oxid. Met.*, vol. 2, n° 2, p. 207-231, juin 1970, doi: 10.1007/BF00603657.

[48] C. Issartel, H. Buscail, et S. Mathieu, « Influence of atmosphere on high-temperature oxidation of Fe-Cr-Si model alloy », *Corros. Mater.*, vol. 70, n° 8, p. 1410-1415, 2019, doi: 10.1002/maco.201810579.

[49] H. Buscail, C. Issartel, F. Riffard, R. Rolland, S. Perrier, et A. Fleurentin, « Influence of various gaseous environments on SiO<sub>2</sub> formation on the 330Cb (Fe-35Ni-18Cr-1Nb-2.15Si) alloy at 900°C », *Corros. Sci.*, vol. 65, p. 535-541, déc. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.08.066.

[50] J. W. Evans et S. K. Chatterji, « Influence of Silicon on the High-Temperature Oxidation of Copper and Iron », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 106, n° 10, p. 860, oct. 1959, doi: 10.1149/1.2427163.

[51] A. Solimani, T. Nguyen, J. Zhang, D. J. Young, M. Schütze, et M. C. Galetz, « Morphology of oxide scales formed on chromium-silicon alloys at high temperatures », *Corros. Sci.*, vol. 176, p. 109023, nov. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109023.

[52] J. Robertson et M. I. Manning, « Healing layer formation in Fe–Cr–Si ferritic steels », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 5, n° 8, p. 741-753, août 1989, doi: 10.1179/mst.1989.5.8.741.

[53] H. E. Evans, D. A. Hilton, R. A. Holm, et S. J. Webster, « Influence of silicon additions on the oxidation resistance of a stainless steel », *Oxid. Met.*, vol. 19, n° 1, p. 1-18, févr. 1983, doi: 10.1007/BF00656225.

[54] R. C. Lobb, J. A. Sasse, et H. E. Evans, « Dependence of oxidation behaviour on silicon content of 20%Cr austenitic steels », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 5, n° 8, p. 828-834, août 1989, doi: 10.1179/mst.1989.5.8.828.

[55] F. H. Stott, G. C. Wood, et J. Stringer, « The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales », *Oxid. Met.*, vol. 44, n° 1, p. 113-145, août 1995, doi: 10.1007/BF01046725.

[56] G. C. Wood, « High-temperature oxidation of alloys », *Oxid. Met.*, vol. 2, n° 1, p. 11-57, mars 1970, doi: 10.1007/BF00603581.

[57] H. E. Evans, D. A. Hilton, et R. A. Holm, « Chromium-depleted zones and the oxidation process in stainless steels », *Oxid. Met.*, vol. 10, n° 3, p. 149-161, juin 1976, doi: 10.1007/BF00612157.

[58] F. Gesmundo et F. Viani, « Transition from internal to external oxidation for binary alloys in the presence of an outer scale », *Oxid. Met.*, vol. 25, n° 5, p. 269-282, juin 1986, doi: 10.1007/BF01072908.

- [59] G. B. Gibbs et R. Hales, « The influence of metal lattice vacancies on the oxidation of high temperature materials », *Corrosion Science*, vol. 17, n° 6, p. 487-507, janv. 1977, doi: 10.1016/0010-938X(77)90004-X.
- [60] C. Wagner, « Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen », *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 63, n° 7, p. 772-782, 1959, doi: 10.1002/bbpc.19590630713.
- [61] C. Wagner, « Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures », *Corros. Sci.*, vol. 5, n° 11, p. 751-764, janv. 1965, doi: 10.1016/S0010-938X(65)80003-8.
- [62] G. B. Gibbs et R. Hales, « The influence of metal lattice vacancies on the oxidation of high temperature materials », *Corrosion Science*, vol. 17, n° 6, p. 487-507, janv. 1977, doi: 10.1016/0010-938X(77)90004-X.
- [63] P. Kofstad, « Defects and transport properties of metal oxides », *Oxid. Met.*, vol. 44, n° 1, p. 3-27, août 1995, doi: 10.1007/BF01046721.
- [64] F. H. Stott, « The protective action of oxide scales in gaseous environments at high temperature », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 50, n° 7, p. 861-913, juill. 1987, doi: 10.1088/0034-4885/50/7/002.
- [65] R. A. Rapp, « Kinetics, Microstructures and Mechanism of Internal Oxidation - Its Effect and Prevention in High Temperature Alloy Oxidation », *Corrosion*, vol. 21, n° 12, p. 382-401, déc. 1965, doi: 10.5006/0010-9312-21.12.382.
- [66] T. D. Nguyen, J. Zhang, et D. J. Young, « Effects of Silicon and Water Vapour on Corrosion of Fe-20Cr and Fe-20Cr-20Ni Alloys in CO<sub>2</sub> at 650 °C », *Oxid. Met.*, vol. 87, n° 3, p. 541-573, avr. 2017, doi: 10.1007/s11085-016-9681-5.
- [67] C. Jiang, Y. Xie, C. Kong, J. Zhang, et D. J. Young, « Corrosion behaviour of Ni-Cr alloys in mixed oxidising gases at 650 °C », *Corros. Sci.*, vol. 174, p. 108801, sept. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108801.
- [68] K. K. Aye, T. D. Nguyen, J. Zhang, et D. J. Young, « Effect of Silicon on Corrosion of Fe-20Cr and Fe-20Cr-20Ni Alloys in Wet CO<sub>2</sub> with and without HCl at 650 °C », *Corros. Sci.*, p. 109096, nov. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109096.
- [69] R. A. Rapp, « The transition from internal to external oxidation and the formation of interruption bands in silver-indium alloys », *Acta Metall.*, vol. 9, n° 8, p. 730-741, août 1961, doi: 10.1016/0001-6160(61)90103-1.
- [70] J. Takada et M. Adachi, « Determination of diffusion coefficient of oxygen in gamma-iron from internal oxidation measurements in Fe-Si alloys », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 6, p. 2133-2137, juin 1986, doi: 10.1007/BF00547959.
- [71] T. D. Nguyen, J. Zhang, et D. J. Young, « Effects of Silicon on High Temperature Corrosion of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni Alloys in Carbon Dioxide », *Oxid. Met.*, vol. 81, n° 5, p. 549-574, juin 2014, doi: 10.1007/s11085-013-9467-y.
- [72] G. B. Gibbs, « On the influence of metal lattice diffusion on oxidation of metals and alloys », *Oxid. Met.*, vol. 16, n° 1, p. 147-158, août 1981, doi: 10.1007/BF00603749.
- [73] A. S. Ulrich, U. Glatzel, et M. C. Galetz, « Discontinuities in Oxidation Kinetics: A New Model and its Application to Cr-Si-Base Alloys », *Oxid. Met.*, vol. 95, n° 5-6, p. 445-465, juin 2021, doi: 10.1007/s11085-021-10029-8.

- [74] S. Oana, « Bestimmung des Argons im besonderen Hinblick auf geloste Gase in natürlichen Wassern », *The Journal of earth sciences, Nagoya University*, vol. 5, n° 2, p. 103-124, sept. 1957.
- [75] E. A. Polman, T. Fransen, et P. J. Gellings, « Oxidation kinetics of chromium and morphological phenomena », *Oxid. Met.*, vol. 32, n° 5-6, p. 433-447, déc. 1989, doi: 10.1007/BF00665448.
- [76] H. Buscaïl *et al.*, « X-Ray Diffraction to Study the Oxidation Mechanism of Chromium at Elevated Temperatures », *Materials Science Forum*, vol. 461-464, p. 93-100, août 2004, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.461-464.93.
- [77] D. Caplan, A. Harvey, et M. Cohen, « Oxidation of chromium at 890°–1200°C », *Corros. Sci.*, vol. 3, n° 3, p. 161-IN8, janv. 1963, doi: 10.1016/S0010-938X(63)80086-4.
- [78] W. C. Hagel et A. U. Seybolt, « Cation Diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, n° 12, p. 1146, déc. 1961, doi: 10.1149/1.2427973.
- [79] D. Caplan et G. I. Sproule, « Effect of oxide grain structure on the high-temperature oxidation of Cr », *Oxid. Met.*, vol. 9, n° 5, p. 459-472, oct. 1975, doi: 10.1007/BF00611694.
- [80] W. W. Smeltzer et D. J. Young, « Oxidation properties of transition metals », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 10, p. 17-54, janv. 1975, doi: 10.1016/0079-6786(75)90003-5.
- [81] H. Hindam et D. P. Whittle, « Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys », *Oxid. Met.*, vol. 18, n° 5, p. 245-284, déc. 1982, doi: 10.1007/BF00656571.
- [82] K. P. Lillerud et P. Kofstad, « Chromium transport through Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales. II. Changes in scale morphology during high vacuum treatment of oxidized chromium specimens », *Oxid. Met.*, vol. 17, n° 3, p. 195-203, avr. 1982, doi: 10.1007/BF00738382.
- [83] G. R. Holcomb et D. E. Alman, « The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni–Cr alloys », *Scr. Mater.*, vol. 54, n° 10, p. 1821-1825, mai 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.01.026.
- [84] A. S. Dorcheh, M. Schütze, et M. C. Galetz, « Factors affecting isothermal oxidation of pure chromium in air », *Corros. Sci.*, vol. 130, p. 261-269, janv. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.11.006.
- [85] H. Taimatsu, « Kinetic Analysis of High-Temperature Oxidation of Metals Accompanied by Scale Volatilization », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 10, p. 3686-3689, oct. 1999, doi: 10.1149/1.1392534.
- [86] A. Soleimani-Dorcheh et M. C. Galetz, « Oxidation and Nitridation Behavior of Cr–Si Alloys in Air at 1473 K », *Oxid. Met.*, vol. 84, n° 1, p. 73-90, août 2015, doi: 10.1007/s11085-015-9544-5.
- [87] H. C. Graham et H. H. Davis, « Oxidation/Vaporization Kinetics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 54, n° 2, p. 89-93, 1971, doi: 10.1111/j.1151-2916.1971.tb12225.x.
- [88] C. A. Stearns, F. J. Kohl, et G. C. Fryburg, « Oxidative Vaporization Kinetics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Oxygen from 1000°C to 1300°C », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 121, n° 7, p. 945, juill. 1974, doi: 10.1149/1.2401958.
- [89] Y. Xie, Y. Cai, J. Zhang, B. Gleeson, et D. J. Young, « Effects of Sulphate Deposits on Corrosion Behaviour of Fe-Based Alloys in Wet CO<sub>2</sub> Gas at 750 °C », *Oxid. Met.*, nov. 2020, doi: 10.1007/s11085-020-10010-x.
- [90] K. Aye, J. Zhang, et D. J. Young, « Effect of Hydrogen Chloride on Corrosion Behaviour of Fe–Cr Alloys in Wet CO<sub>2</sub> Gas at 650 °C », *Oxid. Met.*, vol. 94, p. 51-80, 2020, doi: <https://doi.org/10.1007/s11085-020-09978-3>.



- [91] D. Mortimer et M. L. Post, « The oxidation of Cr and an Fe-50% Cr alloy », *Corros. Sci.*, vol. 8, n° 7, p. 499-512, janv. 1968, doi: 10.1016/S0010-938X(68)80005-8.
- [92] D. G. Lees et J. M. Calvert, « The use of  $^{18}\text{O}$  as a tracer to study the growth mechanisms of oxide scales », *Corros. Sci.*, vol. 16, n° 10, p. 767-774, janv. 1976, doi: 10.1016/0010-938X(76)90008-1.
- [93] M. J. Mindel et S. R. Pollack, « The effect of metal vacancies on the oxidation kinetics of metals », *J. Phys. Chem. Solids.*, vol. 30, n° 4, p. 993-1001, avr. 1969, doi: 10.1016/0022-3697(69)90296-0.
- [94] D. G. Barnes, J. M. Calvert, K. A. Hay, et D. G. Lees, « The role of oxygen transport in oxidation of Fe-Cr alloys », *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, vol. 28, n° 6, p. 1303-1318, déc. 1973, doi: 10.1080/14786437308228001.
- [95] S. P. Murarka, M. S. Anand, et R. P. Agarwala, « Diffusion of Chromium in Nickel », *J. Appl. Phys.*, vol. 35, n° 4, p. 1339-1341, avr. 1964, doi: 10.1063/1.1713615.
- [96] F. H. Stott et G. C. Wood, « Internal oxidation », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 4, n° 12, p. 1072-1078, déc. 1988, doi: 10.1179/mst.1988.4.12.1072.
- [97] G. C. Wood et D. P. Whittle, « The unusual scaling behaviour of iron-22.9% chromium in air at 1100°C », *Corros. Sci.*, vol. 4, n° 1, p. 293-313, janv. 1964, doi: 10.1016/0010-938X(64)90027-7.
- [98] D. P. Whittle, G. C. Wood, D. J. Evans, et D. B. Scully, « Concentration profiles in the underlying alloy during the oxidation of iron-chromium alloys », *Acta Metall.*, vol. 15, n° 11, p. 1747-1755, nov. 1967, doi: 10.1016/0001-6160(67)90066-1.
- [99] D. P. Whittle et G. C. Wood, « Complex Scale Formation on an Iron-18% Chromium Alloy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, n° 10, p. 986, oct. 1967, doi: 10.1149/1.2424198.
- [100] G. C. Wood et D. P. Whittle, « The mechanism of breakthrough of protective chromium oxide scales on Fe-Cr alloys », *Corros. Sci.*, vol. 7, n° 11, p. 763-782, janv. 1967, doi: 10.1016/S0010-938X(67)80003-9.
- [101] A. Atkinson, R. I. Taylor, et P. D. Goode, « Transport processes in the oxidation of Ni studied using tracers in growing NiO scales », *Oxid. Met.*, vol. 13, n° 6, p. 519-543, déc. 1979, doi: 10.1007/BF00812776.
- [102] D. Caplan et M. Cohen, « High Temperature Oxidation of Some Iron-Chromium Alloys », *JOM*, vol. 4, n° 10, p. 1057-1057, 1952, doi: 10.1007/BF03397769.
- [103] Y. Ikeda et K. Nii, « Microcrack generation and its healing in the oxide scale formed on Fe-Cr alloys », *Oxid. Met.*, vol. 12, n° 6, p. 487-502, déc. 1978, doi: 10.1007/BF00603806.
- [104] R. C. Lobb et H. E. Evans, « An evaluation of the effect of surface chromium concentration on the oxidation of a stainless steel », *Corros. Sci.*, vol. 23, n° 1, p. 55-73, janv. 1983, doi: 10.1016/0010-938X(83)90059-8.
- [105] I. Saeki *et al.*, « Growth process of protective oxides formed on type 304 and 430 stainless steels at 1273 K », *Corros. Sci.*, vol. 40, n° 8, p. 1295-1302, août 1998, doi: 10.1016/S0010-938X(97)00146-7.
- [106] T. D. Nguyen, J. Zhang, et D. J. Young, « Effects of cerium and manganese on corrosion of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys in Ar-20CO<sub>2</sub> gas at 818°C », *Corros. Sci.*, vol. 76, p. 231-242, nov. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2013.06.046.

- [107] F. Toscan, A. Galerie, et P.-O. Santacreu, « Relation Between Oxidation Kinetics and Chromium Diffusion in Stainless Steels », *Materials Science Forum*, vol. 461-464, p. 45-52, 2004, doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.461-464.45>.
- [108] J. C. Killeen, A. F. Smith, et R. K. Wild, « Chromium depletion profiles after preferential removal of chromium from alloys », *Corros. Sci.*, vol. 16, n° 8, p. 551-559, janv. 1976, doi: 10.1016/S0010-938X(76)80033-9.
- [109] Z. Chen, M. Wu, Y. Pei, S. Li, et S. Gong, « Study on abnormal hot corrosion behavior of nickel-based single-crystal superalloy at 900 °C after drilling », *npj Mater. Degrad.*, vol. 5, n° 1, p. 21, déc. 2021, doi: 10.1038/s41529-021-00167-4.
- [110] P. Moulin, A. M. Huntz, G. Beranger, et P. Lacombe, « Rôle des phénomènes diffusionnels en volume et intergranulaire sur l'oxydation entre 800 et 1300°C d'un alliage Ni-Cr 80/20 », *Scripta Metallurgica*, vol. 11, n° 7, p. 533-537, juill. 1977, doi: 10.1016/0036-9748(77)90103-X.
- [111] W. H. Blades, M. R. Barone, et P. Reinke, « Initial atomic-scale oxidation pathways on a Ni-15Cr(100) alloy surface », *npj Mater. Degrad.*, vol. 5, n° 1, p. 17, déc. 2021, doi: 10.1038/s41529-021-00164-7.
- [112] D. P. Whittle, Y. Shida, G. C. Wood, F. H. Stott, et B. D. Bastow, « Enhanced diffusion of oxygen during internal oxidation of nickel-base alloys », *Philos. Mag.*, vol. 46, n° 6, p. 931-949, déc. 1982, doi: 10.1080/01418618208236942.
- [113] G. C. Wood, F. H. Stott, D. P. Whittle, Y. Shida, et B. D. Bastow, « The high-temperature internal oxidation and intergranular oxidation of nickel-chromium alloys », *Corros. Sci.*, vol. 23, n° 1, p. 9-25, janv. 1983, doi: 10.1016/0010-938X(83)90056-2.
- [114] F. I. Wei et F. H. Stott, « The oxidation performance of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-forming commercial iron-nickel alloys at high temperature », *High Temp. Tech.*, vol. 7, n° 2, p. 59-71, mai 1989, doi: 10.1080/02619180.1989.11753415.
- [115] H. Nagai, « Effect of Rare Earth Metals and Oxides Addition on the High Temperature Oxidation of Ni-Cr and Fe-Cr Alloys », *Materials Science Forum*, vol. 43, p. 75-130, 1989, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.43.75.
- [116] G. Calvarin, R. Molins, et A. M. Huntz, « Oxidation Mechanism of Ni-20Cr Foils and Its Relation to the Oxide-Scale Microstructure », *Oxid. Met.*, vol. 53, n° 1, p. 25-48, févr. 2000, doi: 10.1023/A:1004578513020.
- [117] G. B. Abderrazik, G. Moulin, et A. M. Huntz, « Relation between impurities and oxide-scale growth mechanisms on Ni-34Cr and Ni-20Cr alloys. I. Influence of C, Mn, and Si », *Oxid. Met.*, vol. 33, n° 3, p. 191-235, avr. 1990, doi: 10.1007/BF00667415.
- [118] G. A. Greene et C. C. Finfrock, « Oxidation of Inconel 718 in Air at High Temperatures », *Oxid. Met.*, vol. 55, n° 5/6, p. 505-521, 2001, doi: 10.1023/A:1010359815550.
- [119] D. L. Douglass, « The oxidation mechanism of dilute Ni-Cr alloys », *Corros. Sci.*, vol. 8, n° 9, p. 665-678, janv. 1968, doi: 10.1016/S0010-938X(68)80101-5.
- [120] F. N. Rhines et J. S. Wolf, « The role of oxide microstructure and growth stresses in the high-temperature scaling of nickel », *Met. Trans.*, vol. 1, n° 6, p. 1701-1710, juin 1970, doi: 10.1007/BF02642020.

- [121] T. D. Nguyen, Y. Xie, S. Ding, J. Zhang, et D. J. Young, « Oxidation Behavior of Ni–Cr Alloys in CO<sub>2</sub> at 700 °C », *Oxid. Met.*, vol. 87, n° 5-6, p. 605-616, juin 2017, doi: 10.1007/s11085-017-9721-9.
- [122] A. M. Huntz, « Stresses in NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide scales », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 201, n° 1, p. 211-228, oct. 1995, doi: 10.1016/0921-5093(94)09747-X.
- [123] C. Liu, A.-M. Huntz, et J.-L. Lebrun, « Origin and development of residual stresses in the Ni-NiO system: in-situ studies at high temperature by X-ray diffraction », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 160, n° 1, p. 113-126, janv. 1993, doi: 10.1016/0921-5093(93)90504-8.
- [124] A. G. Evans et R. M. Cannon, « Stresses in Oxide Films and Relationships with Cracking and Spalling », *Materials Science Forum*, vol. 43, p. 243-268, 1989, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.43.243.
- [125] L. Chun, « Thèse : Analyse des contraintes par diffraction des rayons X à haute température dans le système Ni-NiO », PhD Thesis, ENSAM Paris, Paris, 1996.
- [126] A. Galerie *et al.*, « Stress and adhesion of chromia-rich scales on ferritic stainless steels in relation with spallation », *Mat. Res.*, vol. 7, n° 1, p. 81-88, mars 2004, doi: 10.1590/S1516-14392004000100012.
- [127] G. Baran, M. Meraner, et P. Farrell, « Transient oxidation of multiphase Ni-Cr base alloys », *Oxid. Met.*, vol. 29, n° 5, p. 409-418, juin 1988, doi: 10.1007/BF00666842.
- [128] J. Stringer, « Stress generation and relief in growing oxide films », *Corros. Sci.*, vol. 10, n° 7, p. 513-543, juill. 1970, doi: 10.1016/S0010-938X(70)80036-1.
- [129] J. W. Halloran et H. U. Anderson, « Influence of O<sub>2</sub> Partial Pressure on Initial Sintering of Alpha Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, n° 3, 1974, Consulté le: 29 avril 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10841.x>
- [130] P. D. Ownby et G. E. Jungquist, « Final Sintering of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, n° 9, p. 433-436, 1972, doi: 10.1111/j.1151-2916.1972.tb11334.x.
- [131] I. Wolf, H. J. Grabke, et P. Schmidt, « Carbon transport through oxide scales on Fe-Cr alloys », *Oxid. Met.*, vol. 29, n° 3-4, p. 289-306, avr. 1988, doi: 10.1007/BF00751801.
- [132] D. J. Young et M. Cohen, « Pressure Effects in the Oxidation of Chromium », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, n° 5, p. 775, mai 1977, doi: 10.1149/1.2133405.
- [133] L. Latu-Romain, Y. Parsa, S. Mathieu, M. Vilasi, et Y. Wouters, « Chromia Scale Thermally Grown on Pure Chromium Under Controlled p(O<sub>2</sub>) Atmosphere: II—Spallation Investigation Using Photoelectrochemical Techniques at a Microscale », *Oxid. Met.*, vol. 90, n° 3, p. 267-277, oct. 2018, doi: 10.1007/s11085-018-9848-3.
- [134] K. Fueki et J. J. B. Wagner, « Studies of the Oxidation of Nickel in the Temperature Range of 900° to 1400°C », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, n° 4, p. 384, avr. 1965, doi: 10.1149/1.2423553.
- [135] Y. Saito, T. Inoue, T. Maruyama, et T. Amano, « Effects of Oxygen Pressure on the Oxidation Kinetics of a Ni-20Cr Alloy at High Temperatures », *Corros. Eng.*, vol. 31, n° 3, p. 109-115, 1982, doi: 10.3323/jcorr1974.31.3\_109.
- [136] T. Mills, « The solubility of nitrogen in solid chromium », *J. Less. Common. Met.*, vol. 23, n° 4, p. 317-324, avr. 1971, doi: 10.1016/0022-5088(71)90042-7.

- [137] L. Royer, X. Ledoux, S. Mathieu, et P. Steinmetz, « On the Oxidation and Nitridation of Chromium at 1300 °C », *Oxid. Met.*, vol. 74, n° 1, p. 79-92, août 2010, doi: 10.1007/s11085-010-9198-2.
- [138] A. Soleimani-Dorcheh, « Thèse : Oxidation-nitridation of chromium at high temperatures and its mitigation by alloying », Shaker Verlag, Aachen, 2017.
- [139] M. P. Brady et P. Sachenko, « Effects of Fe on the oxidation/internal nitridation behavior and tensile properties of Cr and oxide dispersion ductilized Cr », *Scr. Mater.*, vol. 52, n° 9, p. 809-814, mai 2005, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.01.019.
- [140] T. Mills, « Thermodynamic relations in the chromium-nitrogen system », *J. Less. Common. Met.*, vol. 26, n° 2, p. 223-234, févr. 1972, doi: 10.1016/0022-5088(72)90042-2.
- [141] X. G. Zheng et D. J. Young, « High-Temperature Corrosion of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Forming Alloys in CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Atmospheres », *Oxid. Met.*, vol. 42, n° 3/4, p. 28, 1994, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01052021>.
- [142] J. J. Moran, J. R. Mihalisin, et E. N. Skinner, « Behavior of Stainless Steels and Other Engineering Alloys In Hot Ammonia Atmospheres », *Corrosion*, vol. 17, n° 4, p. 191t-195t, avr. 1961, doi: 10.5006/0010-9312-17.4.115.
- [143] L. H. Sprowl, B. M. Adam, J. D. Tucker, et L. Árnadóttir, « First-principles study of the products of CO<sub>2</sub> dissociation on nickel-based alloys: Trends in energetics with alloying element », *Surface Science*, vol. 677, p. 219-231, nov. 2018, doi: 10.1016/j.susc.2018.06.011.
- [144] A. Schnaas et H. J. Grabke, « High-temperature corrosion and creep of Ni-Cr-Fe alloys in carburizing and oxidizing environments », *Oxid. Met.*, vol. 12, n° 5, p. 387-404, oct. 1978, doi: 10.1007/BF00612086.
- [145] H. J. Grabke, R. Krajak, et J. C. Nava Paz, « On the mechanism of catastrophic carburization: “metal dusting” », *Corros. Sci.*, vol. 35, n° 5, p. 1141-1150, janv. 1993, doi: 10.1016/0010-938X(93)90334-D.
- [146] D. J. Young et J. Zhang, « Metal Dusting: Catastrophic Corrosion by Carbon », *JOM*, vol. 64, n° 12, p. 1461-1469, déc. 2012, doi: 10.1007/s11837-012-0476-0.
- [147] H. J. Grabke, « Metal Dusting of Low- and High-Alloy Steels », *Corrosion*, vol. 51, n° 9, p. 711-720, sept. 1995, doi: 10.5006/1.3293634.
- [148] T. D. Nguyen, J. Q. Zhang, et D. J. Young, « Microstructures of chromia scales grown in CO<sub>2</sub> », *Mater. at High Temp.*, vol. 32, n° 1-2, p. 16-21, janv. 2015, doi: 10.1179/0960340914Z.00000000056.
- [149] A. M. Pritchard, J. E. Antill, K. R. J. Cottell, K. A. Peakall, et A. E. Truswell, « The mechanisms of breakaway oxidation of three mild steels in high-pressure CO<sub>2</sub> at 500°C », *Oxid. Met.*, vol. 9, n° 2, p. 181-214, avr. 1975, doi: 10.1007/BF00613232.
- [150] J. E. Antill, K. A. Peakall, et J. B. Warburton, « Oxidation of mild and low-alloy steels in CO<sub>2</sub> based atmospheres », *Corros. Sci.*, vol. 8, n° 9, p. 689-701, janv. 1968, doi: 10.1016/S0010-938X(68)80103-9.
- [151] E. Pippel, J. Woltersdorf, et R. Schneider, « Micromechanisms of metal dusting on Fe-base and Ni-base alloys », *Corros. Mater.*, vol. 49, p. 309-316, 1998, doi: 0947±5117/98/0505±0309\$17.50‡.50/0.
- [152] H. E. McCoy, « Type 304 Stainless Steel vs Flowing CO<sub>2</sub> At Atmospheric Pressure and 1100-1800F », *Corrosion*, vol. 21, n° 3, p. 84-94, mars 1965, doi: 10.5006/0010-9312-21.3.84.

- [153] I. Wolf et H. J. Grabke, « A study on the solubility and distribution of carbon in oxides », *Solid State Commun.*, vol. 54, n° 1, p. 5-10, avr. 1985, doi: 10.1016/0038-1098(85)91021-X.
- [154] C. Issartel, H. Buscail, R. Rolland, S. Perrier, et A. Fleurentin, « Effect of Oxidation with Lanthanum Sol–Gel Coating on the 330Cb Carburization at 900 °C », *Oxid. Met.*, vol. 80, n° 5-6, p. 467-478, déc. 2013, doi: 10.1007/s11085-013-9390-2.
- [155] T. D. Nguyen, J. Zhang, et D. J. Young, « Water vapour effects on corrosion of Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys containing cerium and manganese in CO<sub>2</sub> gas at 818°C », *Corros. Sci.*, vol. 89, p. 220-235, déc. 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.08.029.
- [156] C. T. Fujii et R. A. Meussner, « Carburization of Fe–Cr Alloys During Oxidation in Dry Carbon Dioxide », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, n° 5, p. 435, mai 1967, doi: 10.1149/1.2426622.
- [157] H. Inouye et D. I. Sstjed, *High-Temperature Reactions of Type 304 Stainless Steel in Low Concentrations of Carbon Dioxide and Carbon Monoxide*. 1962.
- [158] F. Rouillard et D. J. Young, « Benefits of gas phase analysis facility using isotopically labelled gases for the understanding of gas–solid reactions: Reactivity of iron and mild steel in O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> environments », *Corros. Sci.*, vol. 178, p. 109092, janv. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109092.
- [159] T. Gheno, D. Monceau, J. Zhang, et D. J. Young, « Carburisation of ferritic Fe–Cr alloys by low carbon activity gases », *Corros. Sci.*, vol. 53, n° 9, p. 2767-2777, sept. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.05.013.
- [160] F. Goutier, S. Valette, A. Vardelle, et P. Lefort, « Oxidation of stainless steel 304L in carbon dioxide », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 7, p. 2403-2412, juill. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.03.022.
- [161] B. Weiss et R. Stickler, « Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel », *Metall. and Mat. Trans.*, vol. 3, n° 4, p. 851-866, avr. 1972, doi: 10.1007/BF02647659.
- [162] T. D. Nguyen, X. Peng, J. Zhang, et D. J. Young, « Corrosion resistance of chromised and aluminised coatings in wet CO<sub>2</sub> gas at 650°C », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 316, p. 226-238, avr. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.028.
- [163] R. I. Olivares, W. Stein, T. D. Nguyen, et D. J. Young, « Corrosion of nickel-base alloys by supercritical CO<sub>2</sub> », *Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*, p. 889, 2016.
- [164] T. Gheno, D. Monceau, et D. J. Young, « Mechanism of breakaway oxidation of Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys in dry and wet carbon dioxide », *Corros. Sci.*, vol. 64, p. 222-233, nov. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.07.024.
- [165] T. Gheno, D. Monceau, et D. J. Young, « Kinetics of breakaway oxidation of Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys in dry and wet carbon dioxide », *Corros. Sci.*, vol. 77, p. 246-256, déc. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2013.08.008.
- [166] D. J. Young, T. D. Nguyen, P. Felfer, J. Zhang, et J. M. Cairney, « Penetration of protective chromia scales by carbon », *Scr. Mater.*, vol. 77, p. 29-32, avr. 2014, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.01.009.
- [167] T. D. Nguyen, A. La Fontaine, L. Yang, J. M. Cairney, J. Zhang, et D. J. Young, « Atom probe study of impurity segregation at grain boundaries in chromia scales grown in CO<sub>2</sub> gas », *Corros. Sci.*, vol. 132, p. 125-135, mars 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.12.024.
- [168] E. Pippel, J. Woltersdorf, H. J. Grabke, et S. Strauß, « Microprocesses of metal dusting on iron », *Steel Res.*, vol. 66, n° 5, p. 217-221, mai 1995, doi: 10.1002/srin.199501115.

- [169] R. Schneider, E. Pippel, J. Woltersdorf, S. Strauß, et H. J. Grabke, « Microprocesses of metal dusting on nickel and Ni-base alloys », *Steel Res.*, vol. 68, n° 7, p. 326-332, juill. 1997, doi: 10.1002/srin.199701796.
- [170] S. Strauß et H. J. Grabke, « Role of alloying elements in steels on metal dusting », *Corros. Mater.*, p. 7, 1998, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4176\(199805\)49:5<321::AID-MACO321>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4176(199805)49:5<321::AID-MACO321>3.0.CO;2-P).
- [171] H. Buscail, C. Issartel, C. T. Nguyen, S. Perrier, et A. Fleurentin, « Étude de l'influence de la carburation sur l'oxydation de l'alliage 330Cb (Fe-35Ni-18Cr-1Nb-2Si) à 900 °C », *Mater. et Tech.*, vol. 98, n° 3, p. 209-218, 2010, doi: 10.1051/mattech/2010101.
- [172] H. Sahlaoui, K. Makhlof, H. Sidhom, et J. Philibert, « Effects of ageing conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI 316L: experimental and modeling results », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 372, n° 1, p. 98-108, mai 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.12.017.
- [173] C. Issartel, H. Buscail, C. T. Nguyen, et A. Fleurentin, « 330Cb alloy (Fe-35Ni-18Cr-1Nb-2Si) oxidation study between 800 and 1000 °C », *Corros. Mater.*, vol. 61, n° 11, p. 929-938, 2010, doi: 10.1002/maco.200905442.
- [174] Y. Xie, T. D. Nguyen, J. Zhang, et D. J. Young, « Corrosion behaviour of Ni-Cr alloys in wet CO<sub>2</sub> atmosphere at 700 and 800 °C », *Corros. Sci.*, vol. 146, p. 28-43, janv. 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2018.10.029.
- [175] Y. Xie, J. Zhang, et D. J. Young, « Effects of Fe on Oxidation of Ni-20Cr and Ni-30Cr Alloys at 800 °C in Wet CO<sub>2</sub> Gas », *Oxid. Met.*, juill. 2020, doi: 10.1007/s11085-020-09987-2.
- [176] D. L. Trimm, « Catalysts for the control of coking during steam reforming », *Catal. Today*, vol. 49, n° 1-3, p. 3-10, févr. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00401-5.
- [177] L. R. Liu, T. Jin, N. R. Zhao, X. F. Sun, H. R. Guan, et Z. Q. Hu, « Formation of carbides and their effects on stress rupture of a Ni-base single crystal superalloy », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 361, n° 1-2, p. 191-197, 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(03)00517-3.
- [178] G. Lvov, V. I. Levit, et M. J. Kaufman, « Mechanism of primary MC carbide decomposition in Ni-base superalloys », *Metall. and Mat. Trans.*, vol. 35, n° 6, p. 1669-1679, juin 2004, doi: 10.1007/s11661-004-0076-x.
- [179] F. Armanet, A. Vejux, et G. Johannesson, « The Composition and Growth Direction of Whiskers Obtained During Oxidation at 1000 and 1200°C of a Ni-20Cr Alloy in Air Containing Water Vapor », *Oxid. Met.*, vol. 15, p. 6, 1981, doi: <https://doi.org/10.1007/BF00603753>.
- [180] A. K. Both et C. L. Cheung, « Growth of carbon dioxide whiskers », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 41, p. 23780-23784, 2019, doi: 10.1039/C9RA04583J.
- [181] G. Southwell, S. MacAlpine, et D. J. Young, « Silicide coatings for carburization protection », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 88, p. 81-87, avr. 1987, doi: 10.1016/0025-5416(87)90070-X.
- [182] H. Buscail, S. El Messki, F. Riffard, S. Perrier, et C. Issartel, « Effect of Pre-Oxidation at 800 °C on the Pitting Corrosion Resistance of the AISI 316L Stainless Steel », *Oxid. Met.*, vol. 75, n° 1, p. 27-39, févr. 2011, doi: 10.1007/s11085-010-9218-2.
- [183] T. D. Nguyen, A. L. Fontaine, J. M. Cairney, J. Zhang, et D. J. Young, « Effects of Si, Mn, and water vapour on the microstructure of protective scales grown on Fe-20Cr in CO<sub>2</sub> gas », *Mater. at High Temp.*, vol. 35, n° 1-3, p. 22-29, mai 2018, doi: 10.1080/09603409.2017.1389098.

- [184] H. E. Evans et A. T. Donaldson, « Silicon and Chromium Depletion During the Long-Term Oxidation of Thin-Sectioned Austenitic Steel », *Oxid. Met.*, vol. 50, n° 516, p. 457-475, 1998, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1018808925756>.
- [185] A. Atkinson et J. W. Gardner, « The diffusion of Fe<sup>3+</sup> in amorphous SiO<sub>2</sub> and the protective properties of SiO<sub>2</sub> layers », *Corros. Sci.*, vol. 21, n° 1, p. 49-58, janv. 1981, doi: 10.1016/0010-938X(81)90063-9.
- [186] M. J. Bennett, J. A. Desport, et P. A. Labun, « Analytical electron microscopy of a selective oxide scale formed on 20%Cr-25%Ni-Nb stainless steel », *Oxid. Met.*, vol. 22, n° 5, p. 291-306, déc. 1984, doi: 10.1007/BF00656580.
- [187] W. Bochnowski, Ł. Szyller, et M. Osetek, « Damage characterization of belt conveyor made of the 330Nb alloy after service in a carburizing atmosphere in a continuous heat treatment furnace », *Engineering Failure Analysis*, vol. 103, p. 173-183, sept. 2019, doi: 10.1016/j.engfailanal.2019.04.058.
- [188] F. J. Pérez, M. J. Cristóbal, M. P. Hierro, et F. Pedraza, « The influence of implanted silicon on the cyclic oxidation behaviour of two different stainless steels », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 120-121, p. 442-447, nov. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00503-4.
- [189] K. Saga, R. Ohno, D. Shibata, S. Kobayashi, et K. Sueoka, « Behavior of Transition Metals Penetrating Silicon Substrate through SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, n° 5, p. P131, févr. 2015, doi: 10.1149/2.0061505jss.
- [190] B. Li et B. Gleeson, « Effects of Silicon on the Oxidation Behavior of Ni-Base Chromia-Forming Alloys », *Oxid. Met.*, vol. 65, n° 1, p. 101-122, févr. 2006, doi: 10.1007/s11085-006-9003-4.
- [191] T. D. Nguyen, J. Zhang, et D. J. Young, « Effect of Si on Corrosion of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni Alloys in wet CO<sub>2</sub> Gas », *Corros. Sci. and Tech.*, vol. 14, n° 3, p. 127-131, juin 2015, doi: 10.14773/CST.2015.14.3.127.
- [192] A. Atkinson, « A theoretical analysis of the oxidation of Fe-Si alloys », *Corros. Sci.*, vol. 22, n° 2, p. 87-102, janv. 1982, doi: 10.1016/0010-938X(82)90071-3.
- [193] P. T. Moseley, G. Tappin, et J. C. Rivière, « The oxidation of dilute iron-silicon alloys ([Si] ≤ 1 wt) in carbon dioxide », *Corros. Sci.*, vol. 22, n° 2, p. 69-86, janv. 1982, doi: 10.1016/0010-938X(82)90070-1.
- [194] A. S. Ulrich, P. Pfizenmaier, A. Solimani, U. Glatzel, et M. C. Galetz, « Improving the oxidation resistance of Cr-Si-based alloys by ternary alloying », *Corros. Sci.*, vol. 165, p. 108376, avr. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2019.108376.
- [195] H.-P. Boehm, « The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. Von R. K. Iler. John Wiley and Sons, Chichester 1979. XXIV, 886 S., geb. £ 39.50 », *Angew. Chem.*, vol. 92, n° 4, p. 328-328, avr. 1980, doi: 10.1002/ange.19800920433.
- [196] A. A. Reka, B. Pavlovski, T. Anovski, S. Bogoevski, et B. Boškovski, « Phase transformations of amorphous SiO<sub>2</sub> in diatomite at temperature range of 1000–1200°C », *Geologica Macedonica*, vol. 29, n° 1, Art. n° 1, juin 2015.
- [197] P. Bettermann et F. Liebau, « The transformation of amorphous silica to crystalline silica under hydrothermal conditions », *Contr. Mineral. and Petrol.*, vol. 53, n° 1, p. 25-36, mars 1975, doi: 10.1007/BF00402452.

- [198] Y. Saito, T. Maruyama, et T. Amano, « Adherence of oxide scale formed on Ni-20Cr-1Si alloys with small additions of rare earth elements », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 87, p. 275-280, mars 1987, doi: 10.1016/0025-5416(87)90389-2.
- [199] T. Onishi, S. Nakakubo, et M. Takeda, « Calculations of Internal Oxidation Rate Equations and Boundary Conditions between Internal and External Oxidation in Silicon Containing Steels », *Materials Transactions*, vol. 51, n° 3, p. 482-487, 2010, doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009256>.
- [200] G. C. Wood, J. A. Richardson, M. G. Hobby, et J. Boustead, « The identification of thin healing layers at the base of oxide scales on FeCr base alloys », *Corros. Sci.*, vol. 9, n° 9, p. 659-671, janv. 1969, doi: 10.1016/S0010-938X(69)80097-1.
- [201] M. Hänsel, W. J. Quadackers, et D. J. Young, « Role of Water Vapor in Chromia-Scale Growth at Low Oxygen Partial Pressure », *Oxid. Met.*, vol. 59, n° 3/4, p. 17, 2003, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1023040010859>.
- [202] A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, F. Millot, et C. Monty, « Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> III. Chromium and oxygen grain-boundary diffusion in polycrystals », *Philos. Mag.*, vol. 66, n° 3, p. 361-374, sept. 1992, doi: 10.1080/01418619208201562.
- [203] M. Hänsel *et al.*, « Scaling Kinetics and Scale Microstructure of Chromia Scales Formed on Ni-25%Cr Model Alloy during Oxidation in H<sub>2</sub>O-Containing High and Low pO<sub>2</sub> Test Gas at 1000°C », *ECS Trans.*, vol. 66, n° 18, p. 1, juill. 2015, doi: 10.1149/06618.0001ecst.
- [204] D. Caplan et M. Cohen, « High Temperature Oxidation of Chromium-Nickel Steels », *Corrosion*, vol. 15, n° 3, p. 57-62, mars 1959, doi: 10.5006/0010-9312-15.3.57.
- [205] D. L. Douglass, P. Nanni, C. De Asmundis, et C. Bottino, « The transition from internal oxidation to continuous-film formation during oxidation of dilute Ni-Si alloys », *Oxid. Met.*, vol. 28, n° 5, p. 309-328, déc. 1987, doi: 10.1007/BF00666725.
- [206] R. A. Swalin, A. Martin, et R. Olson, « Diffusion of magnesium, silicon, and molybdenum in nickel », *JOM*, vol. 9, n° 7, p. 936-939, juill. 1957, doi: 10.1007/BF03397944.
- [207] R. Barlow, P. J. Grundy, et B. Johnson, « An experimental investigation of the structure of some internally oxidised ferromagnetic alloys », *J. Mater. Sci.*, vol. 4, n° 4, p. 359-369, avr. 1969, doi: 10.1007/BF00550406.
- [208] T. Amano, S. Yajima, T. Kimura, et Y. Saito, « Effects of Cerium and Silicon Additions on the High-Temperature Oxidation Behavior of Ni-20Cr Alloys », *Corros. Eng.*, vol. 24, n° 1, p. 19-29, 1975, doi: 10.3323/jcorr1974.24.1\_19.
- [209] C. W. Tuck, « Non-protective and protective scaling of a commercial 1¾% silicon-iron alloy in the range 800°C-1000°C », *Corros. Sci.*, vol. 5, n° 9, p. 631-643, janv. 1965, doi: 10.1016/S0010-938X(65)90189-7.
- [210] A. M. Emsley et M. P. Hill, « Intergranular oxidation of silicon in 20Cr-25Ni niobium-stabilized stainless steel at 1140–1230 K », *Oxid. Met.*, vol. 34, n° 3, p. 351-360, oct. 1990, doi: 10.1007/BF00665023.
- [211] T. D. Nguyen, J. Zhang, et D. J. Young, « Effects of Si, Al and Ti on corrosion of Ni-20Cr and Ni-30Cr alloys in Ar-20CO<sub>2</sub>-20H<sub>2</sub>O gas at 700 °C », *Corros. Sci.*, vol. 170, p. 108702, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108702>.



- [212] R. P. Oleksak, J. H. Tylczak, G. R. Holcomb, et Ö. N. Doğan, « Temperature-Dependence of Corrosion of Ni-Based Superalloys in Hot CO<sub>2</sub>-Rich Gases Containing SO<sub>2</sub> Impurities », *JOM*, févr. 2020, doi: 10.1007/s11837-020-04081-z.
- [213] D. Caplan et M. Cohen, « Influence of Impurities on the Oxidation of Fe-26Cr Alloys », *Nature*, vol. 205, n° 4972, Art. n° 4972, févr. 1965, doi: 10.1038/205690a0.
- [214] D. Caplan, A. Harvey, et M. Cohen, « The Effect of Surface Preparation on Oxide Films on Cr and Fe-Cr Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, n° 2, p. 134, févr. 1961, doi: 10.1149/1.2428028.
- [215] M. Poirier, « Metallurgie des aciers inoxydables ». 2011. [En ligne]. Disponible sur: <http://hazzar.free.fr/Polytech/5A/Poirier/PDF%20Cours%20+%20TD%20metallurgie%205%20A/M%20E9tallurgie%20Aciers%20inoxydables.pdf>
- [216] C. E. Andraka, A. M. Kruiženga, B. A. Hernandez-Sanchez, et E. N. Coker, « Metallic Phase Change Material Thermal Storage for Dish Stirling », *Energy Procedia*, vol. 69, p. 726-736, mai 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.03.083.
- [217] « Nickel-Chromium (Ni-Cr) Phase Diagram ». Thermodynamics, 2011. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.calphad.com/nickel-chromium.html>
- [218] X. Liu, M. Lin, S. Yang, J. Ruan, et C. Wang, « Experimental Investigation of Phase Equilibria in the Ni-Cr-Si Ternary System », *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 35, n° 3, p. 334-342, juin 2014, doi: 10.1007/s11669-014-0279-9.
- [219] E. Wirth, F. Guitteny, et C. Mathonat, « Thermogravimétrie », *Techniques de l'Ingénieur*, p. 29, 2014.
- [220] C. Wagner, « Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 99, n° 10, p. 369, 1952, doi: 10.1149/1.2779605.
- [221] B. Pieraggi, « Calculations of parabolic reaction rate constants », *Oxid. Met.*, vol. 27, n° 3, p. 177-185, avr. 1987, doi: 10.1007/BF00667057.
- [222] N. Broll, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », *Techniques de l'Ingénieur*, 1996.
- [223] B. Raj, T. Jayakumar, S. Mahadevan, et S. K. Rai, « X-ray Diffraction Based Residual Stress Measurements for Assessment of Fatigue Damage and Rejuvenation Process for Undercarriages of Aircrafts », *J. Nondestruct. Eval.*, vol. 28, n° 3-4, p. 157-162, déc. 2009, doi: 10.1007/s10921-009-0058-4.
- [224] B. D. Cullity et J. W. Weymouth, « Elements of X-Ray Diffraction », *Addison Wesley Publishing Company Inc*, 1978.
- [225] I. C. Noyan et J. B. Cohen, *Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation*. Springer, 2013.
- [226] M. Durand-Charre, *The microstructure of steels and cast irons. History and interpretation; La microstructure des aciers et des fontes. Genèse et interprétation*. 2003. Consulté le: 11 juin 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20569889>
- [227] C. Servant, G. Cizeron, et E. H. Gherbi, « Structural evolutions associated with the thermal treatments applied to Z 6 CND 17-4-2 alloyed steel », *Materiaux et Techniques*, vol. 74, n° 9-10, p. 405-415, 1986.

- [228] D. Li, Q. Guo, S. Guo, H. Peng, et Z. Wu, « The microstructure evolution and nucleation mechanisms of dynamic recrystallization in hot-deformed Inconel 625 superalloy », *Materials & Design*, vol. 32, n° 2, p. 696-705, févr. 2011, doi: 10.1016/j.matdes.2010.07.040.
- [229] M. Hantcherli, « Thèse : Influence d'éléments d'addition sur les transformations de la martensite revenue dans les aciers faiblement alliés », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010.
- [230] J. Poulignier et P. A. Jacquet, « Recherches Internationales sur le Bas Fourneau », *Rev. Met. Paris*, vol. 49, n° 8, p. 541-551, août 1952, doi: 10.1051/metal/195249080541.
- [231] J. Wang, L. Zhou, L. Sheng, et J. Guo, « The microstructure evolution and its effect on the mechanical properties of a hot-corrosion resistant Ni-based superalloy during long-term thermal exposure », *Materials & Design*, vol. 39, p. 55-62, août 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2012.02.020.
- [232] B. Pieraggi et R. A. Rapp, « Chromia Scale Growth in Alloy Oxidation and the Reactive Element Effect », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, n° 10, p. 2844-2850, oct. 1993, doi: 10.1149/1.2220920.
- [233] E. J. Felten, « High-Temperature Oxidation of Fe-Cr Base Alloys with Particular Reference to Fe-Cr-Y Alloys », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, n° 6, p. 490, 1961, doi: 10.1149/1.2428122.
- [234] R. J. Hussey et M. J. Graham, « The influence of reactive-element coatings on the high-temperature oxidation of pure-Cr and high-Cr-content alloys », *Oxid. Met.*, vol. 45, n° 3, p. 349-374, avr. 1996, doi: 10.1007/BF01046989.
- [235] M. Guerain, C. Duriez, J. L. Grosseau-Poussard, et M. Mermoux, « Review of stress fields in Zirconium alloys corrosion scales », *Corros. Sci.*, vol. 95, p. 11-21, juin 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2015.03.004.
- [236] R. Hales et A. C. Hill, « The role of metal lattice vacancies in the high temperature oxidation of nickel », *Corros. Sci.*, vol. 12, n° 11, p. 843-853, janv. 1972, doi: 10.1016/S0010-938X(72)80013-1.
- [237] M. Schütze, D. R. Holmes, et M. Schütze, *Protective oxide scales and their breakdown*. Chichester ; New York: Wiley, 1997.
- [238] H. El Kadiri *et al.*, « Transformations and cracks in zirconia films leading to breakaway oxidation of Zircaloy », *Acta Mater.*, vol. 61, n° 11, p. 3923-3935, juin 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2013.02.052.
- [239] T. Brylewski, J. Dąbek, et K. Przybylski, « Oxidation kinetics study of the iron-based steel for solid oxide fuel cell application », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 77, n° 1, p. 207-216, 2004, doi: 10.1023/B:JTAN.0000033205.69427.8e.
- [240] G. Aguilar, J. P. Larpin, et J. C. Colson, *Memoires et Etudes Scientifiques-Revue de métallurgie*, vol. 447.
- [241] T. D. Nguyen, J. Zhang, et D. J. Young, « Water Vapor Effects on Corrosion of Fe–Cr and Fe–Cr–Ni Alloys Containing Silicon in CO<sub>2</sub> Gas at 818 °C », *Oxid. Met.*, vol. 83, n° 5-6, p. 575-594, juin 2015, doi: 10.1007/s11085-015-9536-5.
- [242] T. D. Nguyen, J. Zhang, et D. J. Young, « Growth of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> blades during alloy scaling in wet CO<sub>2</sub> gas », *Corros. Sci.*, vol. 133, p. 432-442, avr. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.01.045.
- [243] M. J. Bennett, J. A. Desport, P. A. Labun, et P. B. Hirsch, « Transverse microstructure of an oxide scale formed on a 20% Cr–25% Ni–niobium stabilized stainless steel », *Proc. R. Soc. A et B*, vol. 412, n° 1842, p. 223-230, juill. 1987, doi: 10.1098/rspa.1987.0086.

- [244] F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, et S. Perrier, « Yttrium implantation effect on 304L stainless steel high temperature oxidation at 1000°C », *J. Mater. Sci.*, vol. 37, n° 18, p. 3925-3933, sept. 2002, doi: 10.1023/A:1019667825476.
- [245] J. Zurek *et al.*, « Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low-pO<sub>2</sub> gases », *Mater. Sci. Eng.*, n° 477, p. 259-270, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2007.05.035.
- [246] A. J. Samin et C. D. Taylor, « First-principles investigation of surface properties and adsorption of oxygen on Ni-22Cr and the role of molybdenum », *Corros. Sci.*, vol. 134, p. 103-111, avr. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.02.017.
- [247] L. Bataillou, « Thèse : Modélisation de l'oxydation à haute température des alliages Ni-Cr », Science et Génie des Matériaux, Université de Toulouse, 2019.
- [248] T. W. Kerr et G. Simkovich, « Proceedings of the symposium on properties of high temperature alloys with emphasis on environmental effects », *Hot corrosion studies on nickel-based alloys containing silicon*, vol. 77-1, 1976, Consulté le: 21 avril 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://inis.iaea.org/search/searchsinglerecord.aspx?recordsFor=SingleRecord&RN=9381993>
- [249] H. M. Tawancy, « High-temperature oxidation behavior of a wrought Ni-Cr-W-Mn-Si-La alloy », *Oxid. Met.*, vol. 45, n° 3, p. 323-348, avr. 1996, doi: 10.1007/BF01046988.
- [250] L. Antoni et A. Galerie, « Corrosion sèche des métaux : Cas industriels : oxydation, carburation », *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques Réf: m4224*, p. 29, 2002.
- [251] T. D. Nguyen, J. Zhang, et D. J. Young, « Martensite formation in Fe-9Cr alloys exposed to low carbon activity gas », *Scr. Mater.*, vol. 69, n° 1, p. 9-12, juill. 2013, doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.03.023.
- [252] T. Mori, J. Yang, et M. Kuwabara, « Mechanism of Carbothermic Reduction of Chromium Oxide », *ISIJ Int.*, vol. 47, n° 10, p. 1387-1393, 2007, doi: 10.2355/isijinternational.47.1387.
- [253] D. J. Young, « Simultaneous oxidation and carburisation of chromia forming alloys », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, n° 16, p. 3763-3769, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.027>.
- [254] D. J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Elsevier, 2008.
- [255] S. K. Sharma, F. J. Vastola, et P. L. Walker, « Reduction of nickel oxide by carbon: III. Kinetic studies of the interaction between nickel oxide and natural graphite - ScienceDirect », *Carbon*, vol. 35, n° 4, p. 535-541, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)83728-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)83728-1).

---

## RÉSUMÉ:

Le « metal dusting » est une carburation catastrophique des alliages à base de fer ou de nickel. Ce phénomène a lieu lorsque le mélange gazeux est sursaturé en carbone, à des températures supérieures à 900 °C. L'objectif de ce travail consiste à former une couche protectrice d'oxyde sur la surface des alliages. Pour cela, quatre alliages chrominifères modèles (Fe26Cr, Fe26Cr2Si, Ni25Cr et Ni25Cr2Si) sont pré-oxydés à 900 et 950 °C dans un mélange gazeux à forte teneur en oxygène (air sec) ou à faible teneur en oxygène (N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>). Chaque alliage a ensuite été exposé à un environnement fortement carburant (Ar-10%CH<sub>4</sub>) à 900 °C. La carburation des alliages non pré-oxydés est comparée à celle des alliages recouverts d'une couche d'oxyde. L'étude de l'oxydation met l'accent sur l'aspect morphologique et les mécanismes de diffusion dans les couches d'oxyde formées. Le travail concernant la carburation montre qu'il est possible d'influencer le caractère protecteur des couches de pré-oxydation en fonction du choix de l'environnement gazeux et de la température. Ainsi, la constitution d'une couche de chromine seule et/ou d'une couche non adhérente ne sont pas des situations efficaces pour lutter contre la carburation dans des environnements très carburants. Par contre, la présence du silicium dans les alliages ferritiques est avantageuse à double titre. Sa présence dans la matrice ferritique permet d'éviter la formation des carbures de chrome à l'intérieur des grains de l'alliage. Au cours de la pré-oxydation, le silicium permet également d'obtenir une couche de silice amorphe qui limite la pénétration du carbone dans les joints de grains de l'alliage. Cette couche de silice a l'avantage d'être plus stable chimiquement que la couche de chromine et sa présence apparaît indispensable afin d'assurer une bonne protection. En revanche, la couche non continue de  $\alpha$ -cristobalite obtenue sur les alliages austénitiques n'apparaît pas comme étant aussi protectrice que la silice amorphe.

---

TITLE and ABSTRACT: Pre-oxidation of model alloys to protect them against carburization.

Metal dusting is a kind of catastrophic carburization of iron or nickel-base alloys. This phenomenon occurs when the gas mixture is carbon-rich, at temperatures higher than 900 °C. The aim of this work consists in forming a protective oxide scale against carburization on the surface of model alloys. In the present work, four model alloys (Fe26Cr, Fe26Cr2Si, Ni25Cr and Ni25Cr2Si) were pre-oxidized at 900 and 950 °C in a high oxygen containing gas (dry air) or in a low containing oxygen gas mixture (N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>). Thus, blank and pre-oxidized alloys were exposed to a highly carburizing environment (Ar-10%CH<sub>4</sub>), at 900 °C. The pre-oxidation study focuses on the oxide scale morphologies and diffusion mechanisms in the oxide scales. Carburization tests show that it is possible to influence the protectiveness of the oxide scales depending on the oxidizing gaseous environment, and temperature. Thereby, a chromia scale alone and/or a non-adherent scale is not an effective way to prevent carburization in highly carburizing environments. However, the presence of silicon in ferritic alloys is beneficial. Its presence in the ferritic matrix prevents chromium carbide formation inside the alloy grains. After oxidation, an amorphous silica scale also limits carbon ingress along the alloy grain boundaries. Silica is chemically more stable than chromia. Then, its presence appears to be essential to ensure a good protection. On the other hand, the non-continuous  $\alpha$ -cristobalite scale formed on austenitic alloys does not appear to be protective enough.

---

DISCIPLINE: Chimie des Matériaux

---

MOTS CLÉS : alliages modèles, Fe25Cr, Fe25Cr2Si, Ni26Cr, Ni26Cr2Si, corrosion à haute température, carburation, metal dusting, Ar-10%CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub>, air sec, chromine, silice,  $\alpha$ -cristobalite, pression partielle en oxygène, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, mécanismes d'oxydation, microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, contraintes résiduelles.

---

INTITULÉ et ADRESSE DU LABORATOIRE: Laboratoire Vellave sur l'Élaboration et l'Étude des Matériaux (LVEEM) – 3 rue Lasherms – CS 10219 – 43009 LE-PUY-EN-VELAY

---