



**HAL**  
open science

# Fabrication additive, nouvelle technique d'élaboration des alliages métalliques : impact de la microstructure sur la durabilité à haute température de l'acier AISI 316L

Corentin Siri

► **To cite this version:**

Corentin Siri. Fabrication additive, nouvelle technique d'élaboration des alliages métalliques : impact de la microstructure sur la durabilité à haute température de l'acier AISI 316L. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2021. Français. NNT : 2021UBFCK070 . tel-04089947

**HAL Id: tel-04089947**

**<https://theses.hal.science/tel-04089947v1>**

Submitted on 5 May 2023

**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.



**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE  
FRANCHE-COMTE**

**Préparée au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne**

Ecole doctorale n°553  
Carnot - Pasteur

Doctorat de Physique / Chimie  
Par  
M. Corentin SIRI

**Fabrication additive, nouvelle technique d'élaboration des  
alliages métalliques : impact de la microstructure sur la  
durabilité à haute température de l'acier AISI 316L**

Thèse soutenue le **10 décembre 2021** à 10h00  
dans l'**amphithéâtre Steinbrunn** de l'**ESIREM**  
devant le jury composé de :

Composition du Jury :

M.	MONCEAU	Daniel	Directeur de Recherches CNRS, CIRIMAT	Président
Mme	LATU-ROMAIN	Laurence	Maître de conférences HDR, SIMaP, Grenoble	Rapporteur
M.	FAVERGEON	Jérôme	Professeur, UTC, Compiègne	Rapporteur
M.	VOLTZ	Christophe	Ingénieur de recherche, CEA Valduc	Examineur
Mme	POPA	Ioana	Maître de conférences HDR, Univ. de Bourgogne	Directrice de thèse
M.	CHEVALIER	Sébastien	Professeur, Université de Bourgogne	Co-directeur de thèse



*« La nature fait les choses sans se presser, et  
pourtant tout est accompli. »*

Lao Zi, philosophe chinois

A Lison, ma nièce, née le 09/03/2022 de l'amour d'un  
merveilleux couple.

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes encadrants de thèse pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet aussi intéressant que prometteur. Un grand merci à ma directrice, **Ioana Popa**, d'avoir pris le temps, beaucoup de temps, pour corriger, relire, et améliorer mes présentations et écrits. Merci d'avoir été présente dans les moments de rush intenses. Je me souviendrai longtemps de nos échanges et réflexions jusqu'à ce que nos yeux trahissent la fatigue de nos cerveaux respectifs. Je tiens également à remercier mon co-directeur, **Sébastien Chevalier**, qui, malgré un emploi du temps très chargé et la distance, a trouvé le temps de suivre l'avancée de mes travaux, de me conseiller et d'apporter sa contribution quant à la relecture du manuscrit.

Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux écrits ainsi que ma soutenance de thèse. J'adresse mes sincères remerciements au président du jury, **Daniel Monceau** (CIRIMAT-ENSIACET) et à **Christophe Voltz** (CEA-Valduc) pour leur participation en tant qu'examineur et plus particulièrement à **Laurence Laturain** (SIMaP-Grenoble) et à **Jérôme Favergeon** (UTC-Compiègne) pour leur travail de rapporteur.

Je souhaite également remercier toutes les personnes sans qui cette thèse n'aurait pas pu être réalisée, à savoir, les ingénieurs d'études ou de recherche qui ont été d'un grand soutien pour la caractérisation de mes matériaux : Nicolas Geoffroy (DRX), Frédéric Herbst (MEB-EBSD), **Cédric Thomas** (MEB), **Rémi Chassagnon** (MET), **Olivier Heintz** (SIMS). Je tiens aussi à remercier chaleureusement **Claudie Josse** et **Armel Descamps-Mandine** de la plateforme CASTAING à Toulouse, respectivement pour la préparation de lames FIB et pour leur observation au MET. Merci également à **Laurent Weiss** et **Julien Guyon** du LEM3 à Metz pour les acquisitions EBSD effectuées sur les matériaux oxydés ainsi que pour l'accès gratuit au logiciel ATEX. Merci à la Dream Team des ateliers, **Emmanuel Couquebert**, **Claude Febvre** et **Stéphane Maître**, pour la découpe, le perçage et toutes les petites demandes de travaux au quotidien. Un grand merci aux « bobs les bricoleurs » de l'ESIREM, **Marie-Laure Léonard** et **Jean-Marc Dachicourt** pour leur soutien sur les manips de l'ESIREM ainsi que pour leur sympathie et leur disponibilité tout au long de mes études. Encore désolé pour la manip de dureté HV :)

J'adresse également mes plus sincères remerciements à 2 personnes indispensables à l'équipe et qui nous simplifient la vie au quotidien par leur gentillesse et leur efficacité : **Virginie Bourg** qui gère avec brio toute la partie administrative de nos déplacements lors des congrès (inscription, transport, hébergement, remboursement, etc.) et **Alice Martin**, assistante ingénieur qui s'occupe de l'organisation des salles de manip, de la commande des consommables, de l'évacuation des déchets, du compost et de toute la face cachée nécessaire au bon déroulement de nos travaux scientifiques. Merci à **Karine Bernaud** pour s'être occupée de certains problèmes administratifs ainsi que de mes histoires d'accès au labo ! Un grand merci à **Marie-Claire**, la meilleure femme de ménage qu'une équipe puisse espérer avoir, pour son humanité, sa gentillesse, sa capacité à s'adapter

aux horaires et aux activités de chacun, son travail impeccable, mais aussi pour ses petites attentions quotidiennes.

Un grand merci à tous les permanents de l'équipe M4OXe du laboratoire ICB-Dijon pour les échanges amicaux et scientifiques que nous avons pu avoir durant ces « quasiment » 4 années. Merci à **Lionel Combemale, Olivier Politano, Gilles Caboche, Luc Lavisse, Virgil Optasanu, Maria-Rosa Ardigo-Besnard** et à **Tony Montésin** car vous avez toutes et tous participé à la bonne ambiance qui règne au sein de l'équipe.

Je souhaite également remercier **Wafa, Quentin, Christophe** et **Fanf**, des stagiaires qui sont passés par l'équipe M4OXe et avec qui j'ai pu échanger scientifiquement, mais aussi partager de vrais moments de convivialité. Merci à Quentin Ostorero et Christophe Hartung pour les parties de tennis après le boulot. Promis je te laisserai prendre ta revanche Quentin, mais je prendrai la mienne sur Hartung !

Je tiens maintenant à remercier tous les thésards, thésardes, stagiaires devenu(e)s thésard(e)s et thésard(e)s devenu(e)s docteurs avec qui j'ai pu partager des parties de pétanque, séances de sport (tennis, foot, Beach-volley ... et même cours de canne de combat), apéros, expériences personnelles, inquiétudes, problèmes, pots de thèses, mais aussi des soirées à refaire le monde jusqu'à point d'heure ! Merci à **Quentin Bizot, Mélanie Romain, Nicolas Favart, Bastien Ravry, Florian Bussière, Agathe Curnis, Damien Goulley, Marie Garnier, Wissal Jemmal, Edwige Ngoufo-Donkeng, Adrien Fourmont, Célia Marets, Alan Zerrouki, Eduardo Hernando-Abad, Véronica Scheiber**, et **LaChance Lepemangoye**. Grâce à vous toutes et tous, ces années sont passées plus vite car en bonne compagnie. Certains d'entre vous (je ne dirai pas qui ahah) sont mêmes devenus des amis. Un gros « merde » à celles et ceux qui vont soutenir cette année !!! N'oubliez pas que le jour J est un grand jour, que c'est la consécration après des années d'études, alors pas de pression et profitez du moment car ce n'est pas tous les jours que l'on a la chance de présenter nos travaux devant les amis et la famille !!

J'en viens maintenant aux personnes qui me sont proches, avec lesquelles j'ai tissé de réels liens en partageant un bureau par exemple. Tout d'abord, un immense merci à **Maxime Berthaud**, dit Maxou, qui m'a « pris sous son aile » lorsqu'il était thésard et moi stagiaire en me partageant ses connaissances, son réseau, et même ses amis. Merci à **Sandrine Rocher**, alias SanSand, et compagne de Maxou pour les jeux de société chez vous, ta folie, les échanges amicaux et conseils que tu as pu avoir à mon égard. Sachez que vous formez un merveilleux couple de docteurs, sympathique, accueillant et plein d'humour !!! Je vous souhaite le meilleur et j'espère pouvoir venir vite vous voir dans votre maison Chalonnaise, que l'on sorte les jumelles et télescopes pour contempler les étoiles.

Merci à Monsieur **Arnold Tellier**, devenu docteur 1 an avant moi avec qui j'ai partagé 2 années de thèses riches en références cinématographiques, en débats improbables, en craquages psychologiques, en rébellion contre les démarches administratives, et en apéro, mais un peu car... diet oblige !! J'espère sincèrement que tu vas trouver un job qui te plaît, que ce soit dans la science ou non. Des BSX !!!

Je tiens aussi à remercier **Alice Martin** pour son soutien sans failles, aussi bien sur le plan scientifique que personnel. Tu as été une bouffée d'air frais lorsque tu es arrivée au labo. Ton travail s'est tout de suite ressenti et m'a permis de me refocaliser sur ma thèse. J'ai adoré échanger avec toi sur tous les sujets qui nous tiennent à cœur, l'écologie, l'égalité des

chances, les droits humains, l'accès à l'éducation, l'indépendance énergétique et tant d'autres. Merci pour ton humanité, ta simplicité et ta bienveillance. Jules peut être très fier de sa maman !!

Un immense merci à la maman de tous les doctorants, bien qu'elle-même soit doctorante, j'ai nommé .... **Laura Convert** !!! Merci pour les gâteaux que tu nous fais avec amour alors que tu ne peux pas en manger, pour tes propositions sportives, pour ta gentillesse et ta sincérité. Bref, tu es une femme Humaine avec le cœur sur la main aimant faire plaisir aux autres. Ce fut un réel plaisir de discuter et de passer du temps avec toi. Je te souhaite que des bonnes choses pour la suite, car vraiment, tu le mérites. Et sinon, MERDE pour la rédaction et la soutenance.

Un merci qui vient du fond du cœur pour **Mélanie François** avec qui j'ai partagé 3 années de thèse dans le même bureau, même quand on t'envoie ailleurs, tu reviens toujours, sans le frigo certes, mais je ne t'en veux pas :). Sans toi, ces 3 ans n'auraient pas été les mêmes. Déjà j'aurais eu plus de place M<sup>me</sup> je m'étale de partout !! Plus sérieusement, on a su mutuellement se supporter et se soutenir malgré de nombreux craquages psychologiques desquels émergent de superbes expressions comme « Collé-collé c'est encore plus collé-serré que collé-serré ». On s'est également entre-aidés bien que nos sujets soient totalement différents et je t'avoue que j'ai adoré parler science avec toi. Je te remercie aussi pour les nombreux apéros qu'on a pu partager ainsi que nos discussions concernant l'apparition de la vie sur Terre, l'Egypte antique, le Cosmos etc. J'espère que tu garderas cette fabuleuse compétence transverse que je t'ai inculquée (# burrrrp) même quand je ne serai plus là. Comme tu adores le Français, je te dis Thanks for ces 3 years passées ensemble. Je ne me fais pas de soucis for you for la suite car I know que tu es une machine de war. ! Ciao ragazza et à un de ces 4 j'espère !!!

Avant de conclure ces remerciements, je tiens à souhaiter bonne chance à **Victoire Lescure** et à **Victor Pacorel** qui ont commencé leur thèse au 1<sup>er</sup> octobre 2021. Je sais que vous irez tous les deux au bout et que vous allez nous rédiger de superbes thèses ! Merci à Victoire, alias SoupirWoman, pour la douceur que tu as apportée au sein du bureau. Tes soupirs, tes expressions folles « C'est en mangeant que l'on devient gros » et tes dessins sur le tableau permettent de rendre plus jovial le bureau où les insultes fusent à toute allure contre les PC et leurs logiciels. Victor, merci à toi pour ces « vendredis » soir où tu débarques dans mon bureau la bouteille de cidre à la main, le sourire sur les lèvres et de nombreux sujets de conversation. Bon courage à **Agathe Curnis**, tout juste arrivée dans le bureau avant mon départ, pour la suite de ta thèse au labo ICB. Saches que j'ai apprécié le peu de temps où l'on a partagé ensemble. N'oublie pas que tu es bien entourée et que Victoire compte sur toi pour être sa « nouvelle » meilleure amie.

Je souhaite à toutes les personnes citées ci-dessus de s'épanouir autant sur le plan professionnel et personnel. Nos chemins, je l'espère, se recroiseront certainement. Si ce n'est pas le cas, je vous souhaite bonne continuation dans vos projets.

Pour finir, je tiens à remercier **tous les membres de ma famille**, grands-parents, tonton, tata, cousins et cousines pour avoir sans cesse cru en moi. **Papa, Maman**, un immense merci pour votre soutien, tant financier que moral. Grâce à vous, j'ai bénéficié des conditions idéales pour mener à bien mes études d'ingénieur et ce doctorat. Merci à mon **Juju**, mon frère, l'homme de ma vie, d'avoir toujours été là pour moi, de m'avoir soutenu, écouté et conseillé

dans chaque étape de ma vie. Merci à toi **Lauriane**, ma belle-sœur d'être tout simplement celle que tu es, épicurienne, drôle, souriante, intelligente, motivée et fêtarde :) Félicitations à tous les 2 pour ce que vous avez entrepris pendant cette période compliquée...monter sa société, faire un premier enfant et rénover une vieille ferme et tout ça vous avez su le faire à la perfection !! Tous les deux, vous faites un merveilleux couple et vous ferez d'excellents parents, et moi un super tonton ahahahahahahaha.

Ma réussite est aussi la vôtre, merci !

*« Nous portons en nous des merveilles que nous cherchons en dehors de nous »*

Thomas Browne

*« Pour ce qui est de l'avenir, il ne s'agit pas de le prévoir, mais de le rendre possible »*

Antoine de Saint-Exupéry



# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>4</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>8</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>11</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b> .....	<b>13</b>
<b>I.1. Fabrication additive métallique</b> .....	<b>14</b>
I.1.1. Une industrie en pleine croissance.....	14
I.1.2. Avantages, limites et coûts des procédés .....	16
I.1.3. Domaines d'applications .....	19
I.1.4. Fabrication additive métallique par fusion .....	21
<b>I.2. Impact du procédé de mise en forme sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier 316L</b> .....	<b>24</b>
I.2.1. Acier 316L issu de la métallurgie conventionnelle (laminage) .....	24
I.2.2. Acier 316L issu de la fabrication additive .....	30
<b>I.3. Oxydation sous air à haute température de l'acier AISI 316L</b> .....	<b>31</b>
I.3.1. Oxydation à haute température sous air : généralités .....	31
I.3.2. Oxydation sous air à haute température de l'acier AISI 316L issu de la métallurgie classique.....	33
I.3.3. Oxydation sous air à haute température de l'acier AISI 316L issu de la fabrication additive .....	38
I.3.4. Impact de la porosité sur la résistance envers l'oxydation à haute température de l'acier 316L issu de la métallurgie des poudres.....	41
<b>I.4. Synthèse</b> .....	<b>43</b>
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales</b> .....	<b>45</b>
<b>II.1. Matériau</b> .....	<b>46</b>
II.1.1. Acier 316L laminé .....	46
II.1.2. Acier 316L élaboré par SLM.....	47
<b>II.2. Tests d'oxydation à haute température</b> .....	<b>49</b>
II.2.1. Préparation des échantillons pour l'oxydation .....	49
II.2.2. Tests d'oxydation à haute température .....	49
<b>II.3. Techniques de caractérisation</b> .....	<b>53</b>
II.3.1. Microscope Optique (MO) .....	53
II.3.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	53
II.3.3. Electron BackScattered Diffraction (EBSD).....	54
II.3.4. Microscope Electronique en Transmission (MET) .....	55

II.3.5. Diffraction des Rayons X (DRX) .....	55
II.3.6. Spectromètre de Masse d'Ions Secondaire (SIMS) .....	56
II.3.7. Microdureté Vickers (HV) .....	57

## **Chapitre III : Impact du procédé SLM sur l'oxydation sous air de l'acier 316L. 59**

<b>III.1. Oxydation isotherme sous air</b> .....	<b>60</b>
III.1.1. Oxydation de courte durée sous air sec .....	60
III.1.2. Oxydation isotherme de longue durée sous air de laboratoire .....	71
III.1.3. Détermination des mécanismes d'oxydation .....	88
III.1.4. Discussion autour de l'oxydation isotherme sous air de l'acier 316L .....	92
<b>III.2. Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation isotherme de l'acier 316L</b> .....	<b>100</b>
III.2.1. Cinétique d'oxydation .....	100
III.2.2. Caractérisation des produits de corrosion .....	100
III.2.3. Discussion .....	106
<b>III.3. Oxydation cyclique sous air de laboratoire de l'acier 316L</b> .....	<b>108</b>
III.3.1. Cinétiques d'oxydation .....	108
III.3.2. Caractérisation des produits de corrosion .....	109
III.3.3. Discussion .....	113
<b>III.4. Conclusion</b> .....	<b>115</b>

## **Chapitre IV : Impact des caractéristiques initiales sur la réactivité à haute température de l'acier AISI 316L ..... 119**

<b>IV.1. Détermination des coefficients de diffusion du Cr dans les substrats métalliques 316L laminé et SLM</b> .....	<b>120</b>
<b>IV.2. Composition des phases et élémentaires des substrats métalliques brut de fabrication</b> .....	<b>123</b>
IV.2.1. Composition des phases cristallines des substrats métalliques .....	123
IV.2.2. Composition élémentaire des substrats métalliques .....	124
<b>IV.3. Texture cristallographique des matériaux brut de fabrication</b> .....	<b>126</b>
<b>IV.4. Analyses microstructurales des matériaux brut de fabrication</b> .....	<b>129</b>
<b>IV.5. Etat mécanique de surface des matériaux brut de fabrication</b> .....	<b>131</b>
<b>IV.6. Microstructure</b> .....	<b>133</b>
IV.6.1. Analyse des joints de grain .....	133
IV.6.2. Estimation de la densité de dislocation .....	137
<b>IV.7. Évolution des substrats métalliques lors de l'exposition sous air à haute température</b> .....	<b>139</b>
<b>IV.8. Impact d'un recuit de 6 h à 1200°C sur la réactivité sous air à haute température de l'acier 316L SLM</b> .....	<b>146</b>
<b>IV.9. Discussion de l'impact de la microstructure sur la durabilité à haute température de l'acier AISI 316L SLM</b> .....	<b>153</b>

<b>IV.10. Conclusions.....</b>	<b>160</b>
<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>161</b>
<b>Références .....</b>	<b>165</b>
<b>Annexe A : Influence de l'orientation de la direction de fabrication par rapport à la surface exposée sur la réactivité des échantillons SLM.....</b>	<b>177</b>
<b>Annexe B : Définition cristallographique des joints de grains d'un polycristal .....</b>	<b>182</b>
<b>Annexe C : Profils de concentration en Cr et détermination des coefficients de diffusion du Cr.....</b>	<b>185</b>

# Introduction générale

Les procédés d'impression 3D, se sont imposés depuis plusieurs années comme des techniques des plus prometteuses pour l'élaboration de pièces plastiques, céramiques et métalliques en réduisant les délais de fabrication selon les domaines d'application. A l'heure actuelle, la fabrication additive (FA) de matériaux métalliques correspond, au segment le plus dynamique de l'industrie d'impression 3D de tous les matériaux confondus [1–5] ; elle est utilisée principalement dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, du luxe, ou encore du médical. Cette technologie présente de nombreux avantages en permettant la production, au plus près de leurs côtes et géométrie finales, de pièces fonctionnelles, directement à partir d'un modèle CAO. Les procédés de FA s'inscrivent, de plus, dans le contexte écologique actuel en offrant la possibilité d'alléger les structures grâce à l'optimisation topologique des objets, de réaliser des pièces dont la fabrication en série est terminée, et par conséquent de remplacer plutôt que de jeter. Il existe actuellement quelques limites aux procédés de FA. En effet, tous les matériaux ne peuvent pas être mis en forme, les pièces finales nécessitent souvent des traitements de parachèvement et, pour le moment, cette technologie est réservée à la production de petites et moyennes séries.

Dans le contexte économique et environnemental actuel, la FA est un des enjeux majeurs de l'industrie du XXI<sup>ème</sup> siècle. Les atouts qu'offrent les différentes techniques de FA se sont traduits par la croissance exponentielle, au cours des 20 dernières années, du nombre de recherches sur ce sujet. La grande majorité des travaux font état de la microstructure particulière et du comportement mécanique amélioré de ces nouveaux matériaux. Des aspects tel que la tenue à haute température sont très peu abordés jusqu'à présent alors qu'ils sont très importants pour certaines applications dans le secteur automobile, aéronautique et pétrolier.

L'acier inoxydable AISI 316L est un alliage austénitique largement utilisé dans l'industrie. Ses nombreuses utilisations à haute température, l'employant en tant que collecteur d'échappement ou de pièce de four, rendent l'évaluation de la durabilité de l'acier 316L SLM primordiale. Cependant, comme dans le cas général, la grande majorité des études concernant l'acier 316L FA porte sur ses propriétés mécaniques ainsi que sur l'influence des paramètres d'élaboration sur ces propriétés. L'impact des procédés de FA sur la résistance à haute température de l'acier 316L n'a, à notre connaissance, encore jamais été rapporté.

L'objectif de ce travail de thèse est d'évaluer l'impact du procédé de FA de fusion laser sur lit de poudre (à travers le procédé Selective Laser Melting, SLM) sur la résistance à l'oxydation à haute température de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L. La réactivité d'échantillons élaborés par SLM a été évaluée et comparée à celle de l'acier 316L issu de la métallurgie conventionnelle (laminé).

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres. Après une introduction sur la situation actuelle de la fabrication additive métallique, le premier chapitre recensera l'état de l'art relatif à l'oxydation à haute température de l'acier AISI 316L. Cette étude bibliographique s'intéressera à l'influence de l'atmosphère (air sec et présence de vapeur d'eau) et des conditions d'oxydation (isothermes ou cycliques), mais également à l'impact du procédé de fabrication sur le comportement de l'acier 316L.

Le deuxième chapitre présentera dans un premier temps les deux matériaux 316L considérés pour cette étude : l'un fabriqué par le procédé de FA SLM et l'autre issu de la métallurgie conventionnelle (laminé). Ensuite, ce chapitre décrira la méthode de préparation des échantillons, les différents essais d'oxydation ainsi que les diverses techniques de caractérisation employées au cours de cette thèse.

Le troisième chapitre étudie le comportement des deux matériaux sous différentes conditions d'expérimentation. Dans un premier temps, le travail est effectué sous air sec sur de courtes durées (100 h) entre 700 et 1000°C et sous air de laboratoire sur des durées beaucoup plus longues (jusqu'à 10 000 h) aux températures de 800 et 900°C. L'impact de la présence de vapeur d'eau, en conditions isothermes, sur la réactivité à 900°C sera ensuite étudié. Enfin, les échantillons métalliques seront oxydés à 900°C en conditions de cyclage thermiques. L'évaluation de la résistance à l'oxydation sera réalisée par l'analyse des cinétiques d'oxydation ainsi que par la caractérisation de la morphologie et de la composition des produits de corrosion. Les mécanismes d'oxydation sous air sec seront déterminés à l'aide d'expériences de marquage isotopique sous  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$  suivie d'analyses au SIMS. L'intérêt sera également porté à l'évolution du substrat métallique à proximité des couches d'oxyde, particulièrement concernant la concentration en chrome.

Le quatrième chapitre de cette thèse est dédié à l'étude de la relation entre la réactivité et les propriétés initiales des deux matériaux étudiés, laminé et SLM. Les paramètres susceptibles d'influencer le vieillissement à haute température des matériaux métalliques tels que la composition de phases et élémentaire, l'orientation cristalline et enfin la microstructure ont été étudiés. Différents paramètres microstructuraux comme la densité de dislocations, la désorientation et la distribution des joints de grains ou encore la présence de nano-inclusions ont été considérés. L'évolution de ces différents aspects avec l'exposition à haute température a été prise en compte en étudiant les substrats métalliques après 1 000 h d'oxydation à 900°C. L'impact d'un recuit de 6 h à 1200°C sur la microstructure et sur la réactivité à 900°C sous air de laboratoire du matériau SLM a également été évalué.

Ce dernier chapitre permet finalement de donner des éléments de réponse quant à l'impact du procédé SLM sur les caractéristiques initiales de l'acier 316L, et, in fine, sur sa réactivité.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui synthétise les résultats présentés au cours de ce travail et les perspectives d'étude envisageables.

# Chapitre I : Etude bibliographique

<b>I.1. Fabrication additive métallique</b> .....	<b>14</b>
I.1.1. Une industrie en pleine croissance.....	14
I.1.2. Avantages, limites et coûts des procédés .....	16
I.1.3. Domaines d'applications .....	19
I.1.4. Fabrication additive .....	21
I.1.4.1. Principe du procédé SLM (Selective Laser Melting) et impact sur la microstructure de l'acier 316L.....	21
<b>I.2. Impact du procédé de mise en forme sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier 316L</b> .....	<b>24</b>
I.2.1. Acier 316L issu de la métallurgie conventionnelle (coulée et laminage) .....	24
I.2.2. Acier 316L issu de la fabrication additive .....	30
<b>I.3. Oxydation sous air à haute température de l'acier AISI 316L</b> .....	<b>31</b>
I.3.1. Oxydation à haute température sous air : généralités .....	31
I.3.2. Oxydation sous air à haute température de l'acier AISI 316L issu de la métallurgie classique.....	33
I.3.2.1. Produits de corrosion en condition isotherme .....	33
I.3.2.2. Impact de la vapeur d'eau en condition isotherme .....	34
I.3.2.3. Impact de l'oxydation cyclique .....	36
I.3.3. Oxydation sous air à haute température de l'acier AISI 316L issu de la fabrication additive .....	38
I.3.3.1. Impact du procédé SLM sur la résistance envers l'oxydation à haute température des matériaux métalliques et cas du 316L.....	39
I.3.4. Impact de la porosité sur la résistance envers l'oxydation à haute température de l'acier 316L issu de la métallurgie des poudres.....	41
<b>I.4. Synthèse</b> .....	<b>43</b>

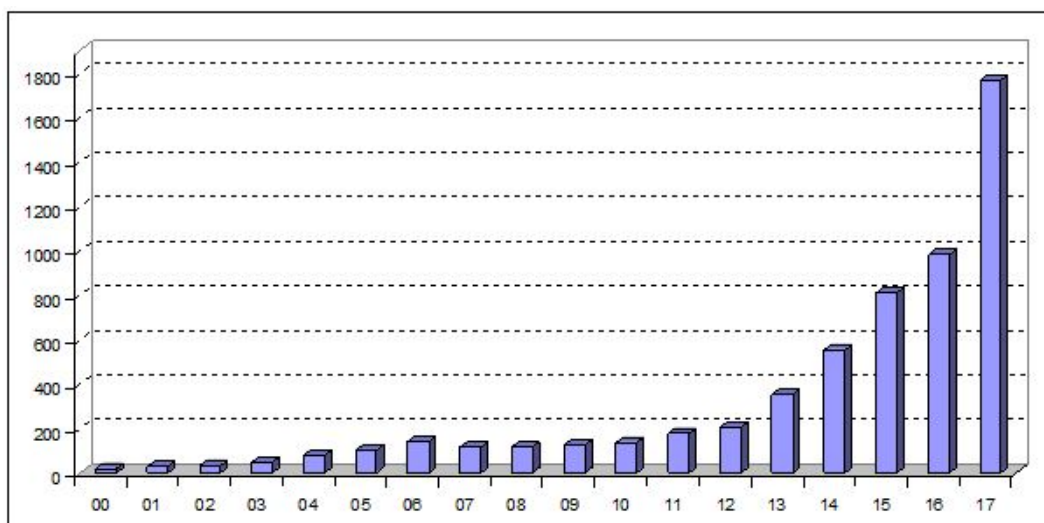
Ce premier chapitre expose une revue bibliographique structurée en trois parties. Pour commencer, une vue d'ensemble de la fabrication additive de matériaux métalliques sera présentée. Ensuite, l'accent sera porté sur l'impact du procédé de fabrication sur les propriétés de l'acier austénitique inoxydable 316L. Pour finir, le troisième volet fera état de l'oxydation à haute température de l'acier 316L.

## I.1. Fabrication additive métallique

Selon la norme AFNOR NF E67-001 (octobre 2011), la **fabrication additive** est « ***l'ensemble des procédés permettant de fabriquer, couche par couche, par ajout de matière, un objet physique à partir d'un objet numérique*** » [6]. Cette norme a été modifiée en 2016 (NF ISO/ASTM 52900) puis en mai 2017 pour aboutir à la norme internationale actuelle NF EN ISO/ASTM 52900 qui établit et définit les termes utilisés dans la technologie de la fabrication additive.

### I.1.1. Une industrie en pleine croissance

La fabrication additive de matériaux métalliques correspond, depuis ces dernières années, au segment le plus dynamique de l'industrie de l'impression 3D de tous les matériaux confondus [1–5]. C'est ce que rapportent les cabinets américains IDTechEx, SmarTech Markets Publishing, mais aussi Wohlers Associates dans le Wohlers Report 2018 [3]. Le Wohlers Report est un rapport très attendu chaque année par l'ensemble de la profession car faisant office de référence sur le marché de la fabrication additive (FA) grâce à des données récupérées auprès d'une centaine de professionnels du secteur, que ce soit des fabricants, des services ou encore des distributeurs. Selon ce rapport, la vente de machines de productions est en plein essor avec près de 1770 systèmes d'impression 3D métallique vendues en 2017, contre 983 en 2016, représentant près de 80 % d'augmentation (**Figure I-1**) [3].



Dramatic rise in metal AM system sales

Source: Wohlers Report 2018

Figure I-1 : Evolution du nombre de ventes de systèmes de fabrication additive (FA) [3]

De plus, le nombre d'entreprises vendant des solutions industrielles de fabrication additive a augmenté de près de 40 %, hausse grandement influencée par l'arrivée des géants HP et Général Electric (GE Additive). Un autre exemple témoigne de la croissance de ces procédés : des spécialistes américains de l'impression 3D de plastique, comme Stratasys, ou encore français de polymères et céramiques, comme Prodways, se lancent dans la FA métallique. Par ailleurs, des grands groupes tels que Siemens, Bugatti, Thales, Safran, GE Aviation, Boeing, Dassault Aviation, Airbus ou encore l'Agence spatiale européenne (ESA), le laboratoire de recherche pour le développement des capacités de combat de l'armée américaine (ARL), la NASA, et bien d'autres font le pari d'investir dans les technologies de fabrication additive métallique.

Globalement, le marché de la FA métallique va au-delà des prévisions avec des revenus estimés à plus d'un milliard de dollars en 2017, soit une croissance de plus de 20 % par rapport à 2016 [3]. Cette croissance a le même ordre de grandeur d'année en année depuis le début des années 2010. En 2018, cette croissance bat des records, puisque les revenus générés par la fabrication additive métallique auraient augmenté de 41,9 % par rapport à 2017 (**Figure I-2**) [4]. En 2019, le marché global de la FA métallique a continué de croître puisqu'il a été évalué à 2,02 milliards d'euros [5]. Selon la SmarTech Markets Publishing, le marché de la fabrication additive métallique devrait dépasser les 6,5 milliards de dollars en 2026. De même, le marché de la fabrication de poudres métalliques destinées à la FA pourrait atteindre les 1,8 milliards de dollars en 2025, pour un marché qui représentait environ 310 millions de dollars en 2017, comme le rapporte la Transparency Market Research [7].

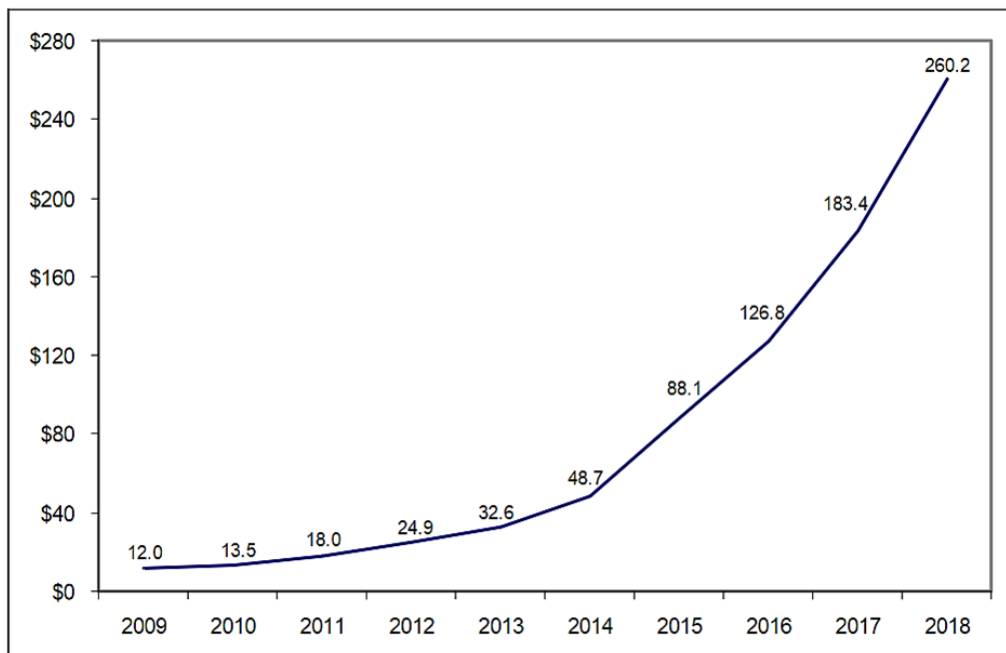


Figure I-2 : Evolution des revenus, en millions de dollars, concernant les métaux pour la FA selon le Wohlers Report 2019 [4].

Du point de vue de la recherche, les données extraites le 13/01/2022 de la plateforme Web of Science (mots-clés utilisés pour recherche : additive manufacturing of metal ; all databases ; entre 1991 et 2020) attestent elles aussi de l'engouement pour cette technologie, comme le montre la **Figure I-3**.



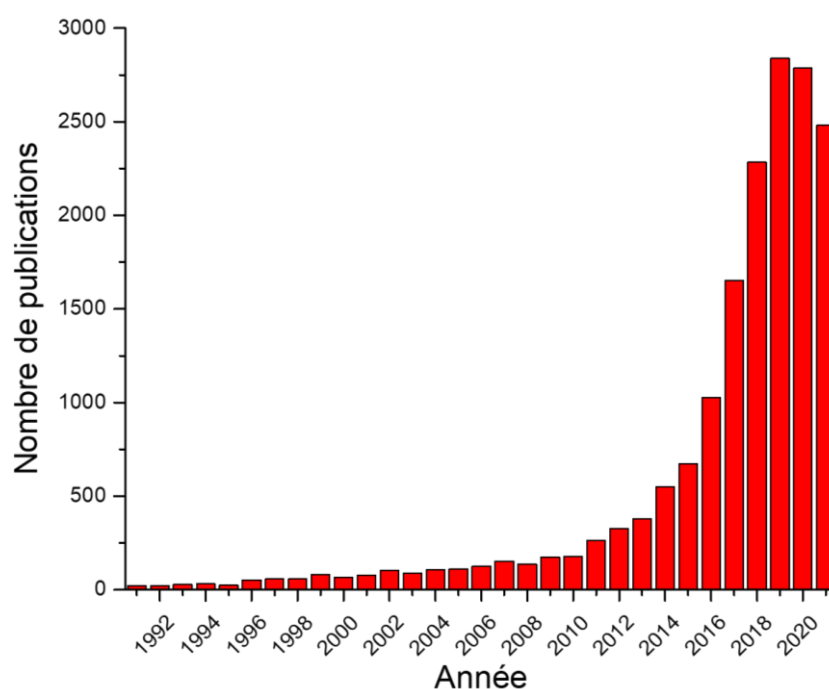


Figure I-3 : Evolution du nombre de publications portant sur la fabrication additive métallique au cours des 30 dernières années (données Web Of Science)

Concernant les années 2020 et 2021, la diminution du nombre de publications peut être attribuée à la pandémie du Covid-19. En effet, le cabinet d'études Wohlers Associates rapportent que la fabrication additive, qu'elle soit métallique ou non, a enregistré une croissance de seulement 7,5 % en atteignant 12,8 milliards de dollars de chiffre d'affaires. En comparaison, sur les dix dernières années, cette industrie a enregistré une croissance annuelle d'environ 27,5 % [8].

Si de plus en plus de monde porte de l'attention à ce procédé de fabrication, c'est en raison de ses nombreux avantages et des avancées technologiques qui permettront de lever les principaux inconvénients actuels, détaillés dans la sous partie suivante.

### I.1.2. Avantages, limites et coûts des procédés

Parmi les nombreux avantages que possède la fabrication additive, celui qui paraît le plus évident reste la liberté de conception. La FA permet de réaliser des pièces de géométrie très complexes et fonctionnelles parfois impossible à mettre en forme par les techniques conventionnelles que sont le moulage ou encore l'usinage. De plus, les pièces sont réalisées au plus près de leurs côtes finales, limitant ainsi les étapes post-fabrication. Par exemple, des pièces au centre creux, à parois fine mais aussi des structures « en treillis » (« lattice », **Figure I-4**) sont facilement mises en forme par FA métallique. Ces structures « lattices » permettent un allègement des structures (**Figure I-5**) tout en conservant d'excellentes propriétés mécaniques. Il est aussi possible d'obtenir des gains de masse grâce à l'optimisation topologique, c'est-à-dire en ajoutant de la matière uniquement là où il y en réellement besoin.

Un autre atout réside dans le fait que l'élaboration des pièces se fait en une seule étape (monobloc), supprimant donc des zones de points faibles créées lors de l'assemblage de différents éléments. On constate donc que cette méthode d'élaboration par ajout de matière donne la possibilité de raccourcir les délais de fabrication selon les domaines d'applications.

Par exemple, une étude de l'Irépa [9] montre que le temps total de travail pour mettre en forme une hélice à trois pales est de 3,5 heures en utilisant seulement l'usinage classique, alors qu'il n'est plus que de 45 minutes avec un procédé de type CLAD - Construction Laser Additive Direct (FA et usinage).

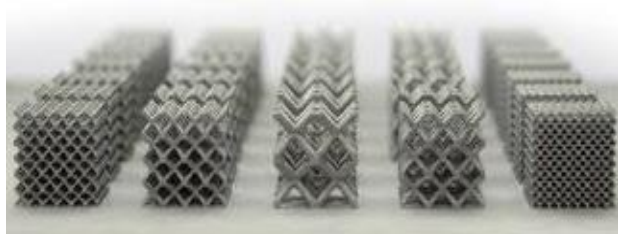


Figure I-4 : Exemples de structures « lattices » élaborées par FA [10]



Figure I-5 : Exemple du gain de masse grâce aux structures « lattices » [11]

Dans le contexte économique et environnemental actuel, ces techniques itératives possèdent un autre atout majeur : elles offrent un accès à la technologie plus facile pour les TPE et PME mais également un bilan énergétique et une consommation de matériaux moindres. Effectivement, l'optimisation topographique, la diminution, voire la suppression d'un grand nombre d'étapes du processus de fabrication des pièces rendent la consommation en matériaux (métaux, eau et huile nécessaires pour l'usinage ou le recyclage) moins importante. Toujours du point de vue environnemental, la FA permet une mise en forme rapide de pièces uniques et personnalisées. Il est aussi possible de réaliser des pièces dont la fabrication en série est terminée, et par conséquent de remplacer plutôt que de jeter. De plus, ces procédés amoindrissent l'impact écologique du transport de certains produits venant de l'autre côté du globe en relocalisant la production au plus proche du consommateur [12].

Cependant, l'impact environnemental global (cycle de vie complet de la matière depuis la poudre métallique jusqu'à l'objet finalisé, puis utilisé et enfin recyclé) n'a été que très peu étudié. Les recherches effectuées montrent principalement qu'il est très difficile de quantifier de manière précise l'impact environnemental de cette technologie. En effet, pour chaque étape du procédé, que ce soit pour la production de poudre (atomisation au gaz ou à l'eau), la mise en forme des pièces (machine et stratégie de balayage) ou encore les post-traitements, l'impact environnemental dépend grandement du couple pièce-procédé.

Malgré ces nombreux avantages, il existe néanmoins un nombre important de limites à cette technologie révolutionnaire. Un des principaux facteurs limitants se trouve dans le coût de fabrication des pièces du fait du prix des machines (de quelques centaines de milliers à plusieurs millions de dollars) et de leur faible productivité (environ 20 cm<sup>3</sup>/h pour le procédé de fusion laser sur lit de poudre PBF-LB (Powder Bed Fusion – Laser Beam)). Cette technologie est donc pour le moment réservée à des petites et moyennes séries. La petite taille des enceintes de fabrication de certains procédés limite le volume des pièces susceptibles d'y être mises en forme. L'état de surface brut de FA est très loin de la qualité de celui obtenu par usinage et doit lui aussi être traité post-fabrication selon les domaines d'application. De plus, tous les matériaux métalliques ne peuvent pas être mis en forme par FA du fait de leur composition chimique et donc des interactions laser ou faisceau d'électrons – matière. Il faut également que le matériau soit disponible sous forme de poudre ou de fil et qu'il ait une bonne soudabilité afin d'éviter les fissures pendant la solidification [13,14]. Parmi les alliages mis en forme par FA, on retrouve principalement les aciers (à outils et

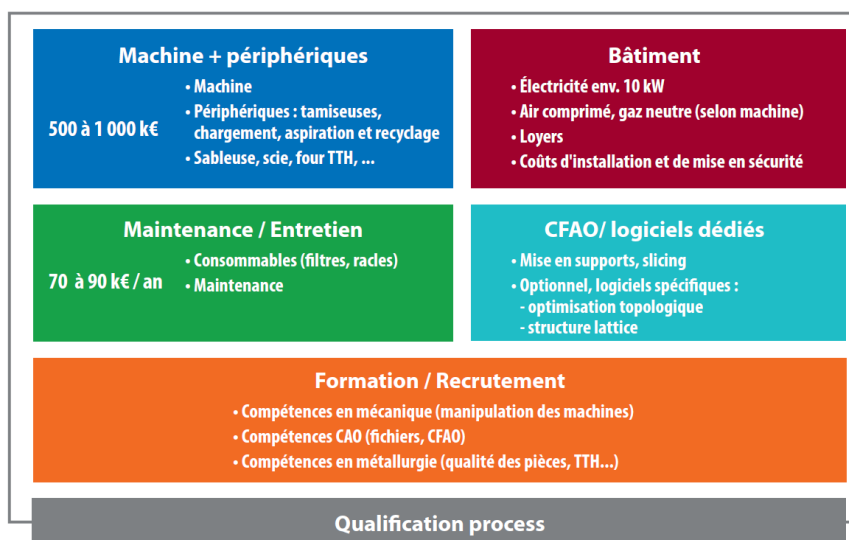
inoxydables), les alliages Cr-Co, de Ti, de Ni et d'Al [13–22]. D'autres matériaux métalliques, comme les alliages de Cu, les intermétalliques, les aciers faiblement alliés ou encore des métaux tels que Ag, Au, W, Ta sont aujourd'hui encore au stade de développement [13,14,21,22].

L'atout de liberté de conception peut quant à lui devenir un gouffre financier. En effet, certaines orientations de surface nécessitent l'ajout de supports de fabrication qui devront obligatoirement être retirés engendrant des coûts post traitements importants.

Le coût de production d'une pièce métallique élaborée par FA varie énormément en fonction :

- de la technologie utilisée,
- de la quantité de matière nécessaire,
- du prix des matériaux bruts,
- des machines de mise en forme,
- des logiciels de conception,
- des systèmes périphériques et des options.

Il faut également considérer les étapes de post-traitements ainsi que la consommation d'énergie et le coût humain. La **Figure I-6** présente un exemple de postes de dépenses à considérer lors d'un investissement de machine à fusion laser [13].



**Figure I-6 : Exemple de « postes de dépenses à considérer lors d'un investissement en machine de fusion laser basée sur une taille moyenne de machine (plateau 250 mm x 250 mm) » [13].**

Tous ces paramètres doivent être pris en compte afin d'estimer au mieux le coût global de l'investissement dans la FA qui reste actuellement supérieur à celui des procédés conventionnels. Les limites de la FA ne s'arrêtent pas au coût, à la taille et aux post-traitements nécessaires des pièces. L'impression 3D métal pose aussi des contraintes HSE (Hygiène, Sécurité, Environnement). Certaines poudres métalliques se révèlent être très réactives à l'oxygène et représentent donc un danger. Des équipements adaptés pour le transport, la manipulation mais aussi le stockage sont indispensables. De plus, les risques d'exposition et d'inhalation des poudres et/ou de gaz restent présents tout au long du processus de FA et rendent les équipements de protection individuels et collectifs incontournables. Un aspect différent mais tout aussi limitant est l'atteinte au droit de la propriété intellectuelle. L'impression 3D, qu'elle soit métallique ou non, permet de reproduire quasiment toutes les pièces et risque

d'engendrer des duplications illégales susceptibles d'engendrer un problème d'authenticité [23].

### I.1.3. Domaines d'applications

Il existe de nombreuses machines de FA métallique qui reposent sur différentes technologies d'assemblage des couches. Chaque technique possède donc des atouts et des inconvénients selon le domaine d'application, en fonction du volume de travail de la chambre de fabrication ainsi que de son atmosphère, des matériaux et sources d'énergie utilisés, mais aussi de la valeur ajoutée à la pièce.

Les premiers utilisateurs de la FA métallique proviennent des industries technologiques haut de gamme, tels que l'aéronautique, l'automobile et le médical. Grâce au potentiel de ses techniques, la FA métallique se diversifie de plus en plus et trouve des applications dans l'énergie, la joaillerie et d'autres secteurs de la vie quotidienne.

Dans cette partie, nous passerons en revue quelques intérêts de la FA métallique dans trois secteurs de pointe que sont l'aéronautique / l'aérospatial, l'automobile et le médical.

Les industries **aéronautique et aérospatiale** sont sans surprise les premières à avoir étudié et expérimenté les technologies de FA. En effet, ces industries souhaitent réaliser des pièces de géométries très complexes en petites séries, mais aussi alléger les structures afin de réduire la consommation en kérosène tout en renforçant la conception. Par exemple, la réduction d'un kilogramme de la masse de chaque appareil d'une flotte commerciale composée de 200 avions de ligne permettrait d'économiser environ 30 000 litres de carburant chaque année et réduirait de près de 80 tonnes les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère [24]. De plus, grâce au prototypage rapide, les industriels du secteur sont en mesure de tester et valider des produits plus rapidement qu'avec des méthodes conventionnelles et par conséquent de raccourcir le cycle de développement des pièces, mais aussi de réaliser des pièces de rechange à la demande. Un autre aspect très important réside dans le fait de pouvoir contrôler les paramètres de fabrication au cours du processus de mise en forme, ce qui permet d'optimiser les conditions de fabrication et par conséquent garantir une production répétable de pièces aux propriétés mécaniques optimales. La FA offre donc la possibilité de maximiser la performance des produits tout en garantissant la sécurité et la durabilité mécanique des matériaux. Cependant, le manque de diversité des matériaux métalliques, ainsi que l'état de surface des pièces, restent des freins dans le domaine aéronautique.

Dans l'industrie **automobile**, la FA métallique est principalement utilisée dans la fabrication des voitures de compétition, des voitures haut de gamme et des éditions limitées, en raison des faibles séries de production que ces applications nécessitent. Actuellement, la FA métallique est principalement utilisée pour le prototypage, les essais ou encore l'outillage, mais de plus en plus de fabricants automobiles de grandes séries souhaitent étendre l'usage de ces technologies à la réalisation de pièces finales (**Figure I-7**).

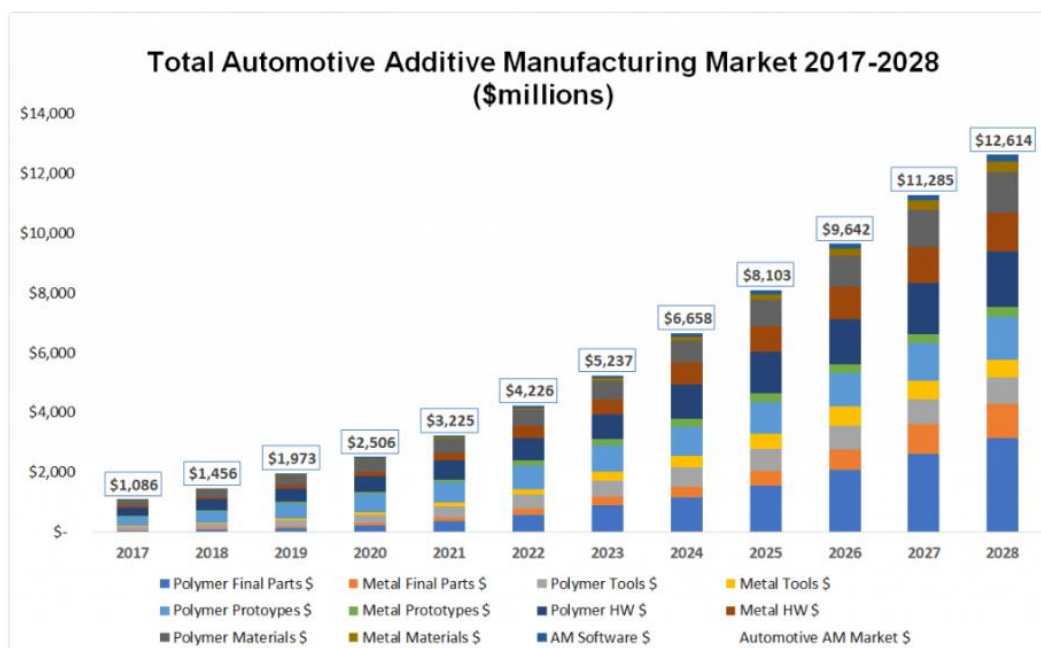


Figure I-7 : Prévisions de l'utilisation de la fabrication additive dans l'industrie automobile de 2017 à 2028 [25]

Tout comme l'industrie aéronautique, l'intérêt de la FA métallique dans le secteur automobile réside dans le gain de masse des structures, la minimisation du nombre de pièces à assembler et donc de points faibles tels que les soudures afin d'optimiser les performances et les coûts. Par exemple, le constructeur automobile Bugatti imprime et teste plusieurs pièces fonctionnelles qui permettent d'améliorer les performances de ses modèles. Parmi ces pièces, on retrouve le support de l'aileron arrière (réduction de 53 % de la masse), mais aussi l'étrier de frein en Ti6Al4V, qui doit être d'une grande légèreté et capable de résister à des conditions extrêmes, en termes de température et de résistance mécanique, lors de son utilisation [26,27].

La fabrication additive des pièces métalliques se positionne aussi dans l'industrie **médicale** pour de nombreuses applications telles que les implants médicaux, les instruments chirurgicaux, le secteur dentaire... Toutes ces applications demandent la production de très faibles séries et même une production personnalisée de produits à haute valeur ajoutée dans la plupart des cas. Cela rend leur production très coûteuse via les méthodes classiques d'élaboration. Dans ce domaine, la FA métallique permet à la fois de réduire les délais de fabrication et de livraison mais aussi les coûts, tout en améliorant les dispositifs médicaux. En effet, la souplesse de conception permet, par la fabrication de structures « lattices » ou trabéculaires<sup>1</sup>, de fonctionnaliser les surfaces des dispositifs médicaux, favorisant ainsi la repousse de l'os tout en allégeant les implants et en augmentant le confort du patient. De plus, la rugosité brute de fabrication peut ici participer à l'amélioration de l'ostéo-intégration [13,22]. Les principaux métaux biocompatibles utilisés dans ce secteur, que ce soit dans le dentaire ou l'orthopédie et mis en forme par FA, sont le titane pur, les alliages de titane type Ti6Al4V, les alliages chrome-cobalt ou encore l'acier inoxydable 316L [22]. Il est donc facile de

<sup>1</sup> Trabécule : petite saillie dans la cavité d'un tissu humain

constater, avec cette liste non-exhaustive de bénéfiques, pourquoi l'industrie médicale fut l'un des précurseurs pour l'utilisation des technologies de FA.

### I.1.4. Fabrication additive métallique par fusion

Les techniques de FA métallique par fusion se répartissent selon deux catégories, qui diffèrent par l'apport du matériaux lors du processus de fabrication [18] :

- les systèmes d'alimentation par une buse délivrant de la poudre ou un fil métallique directement dans la source d'énergie (procédés de type DED pour Direct Energy Deposition). L'énergie peut être apportée par un faisceau laser ou d'électrons comme dans le cas des procédés :

- LMD (Laser Metal Deposition, également appelé DMD (Direct Metal Deposition)),
- ENS (Laser Engineered Net Shaping),
- EBAM (Electron Beam Additive Manufacturing),

ou encore par un arc électrique comme c'est la cas pour les procédés de type WAAM (Wire Arc Additive Manufacturing).

- les systèmes sur lit de poudre (PB : Powder Bed) dont font partie par exemple les procédés :
  - EBM (Electron Beam Melting)
  - LBM (Laser Beam Melting) également appelé LMF (Laser Metal Fusion) ou SLM (Selective Laser Melting).

Les échantillons FA utilisés au cours de ce travail de thèse ayant été élaborés par le procédé de fusion laser sur lit de poudre (SLM), seul celui-ci est détaillé ci-dessous.

#### I.1.4.1. Principe du procédé SLM (Selective Laser Melting) et impact sur la microstructure de l'acier 316L

Le procédé SLM (fusion laser sélective sur lit de poudres métalliques) est apparu à la fin des années 1990. Ce procédé est peut-être la technique de fabrication additive la plus rapide et la plus attractive de ces dernières années de par sa précision élevée et une faible porosité.

Cette technique itérative consiste à fusionner sélectivement, dans une enceinte inerte, les particules d'un lit de poudre déposé sur un support grâce à un faisceau laser qui balaie la surface. Une fois la couche solidifiée, le support de construction s'abaisse afin de déposer un nouveau lit de poudre (**Figure I-8**). Le laser balaie une nouvelle fois la surface pour souder cette nouvelle section à la précédente. La pièce 3D est au final un empilement de sections planes 2D [28].

Plusieurs auteurs rapportent que les matériaux élaborés par fusion laser, comparés à ceux élaborés par métallurgie conventionnelle, présentent de meilleures propriétés mécaniques comme la résistance à l'usure, la résistance à la traction et une augmentation de la limite d'élasticité ainsi que de la dureté [29–31].

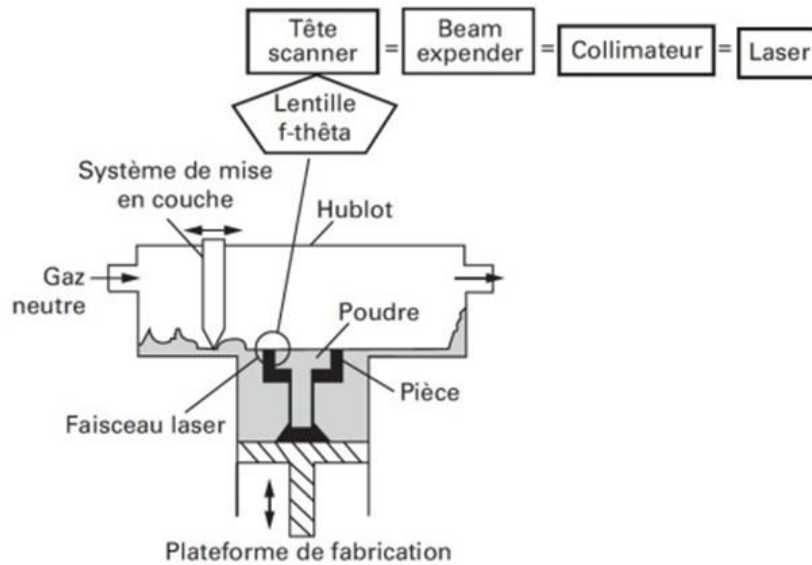


Figure I-8 : Schéma de principe du procédé SLM [32]

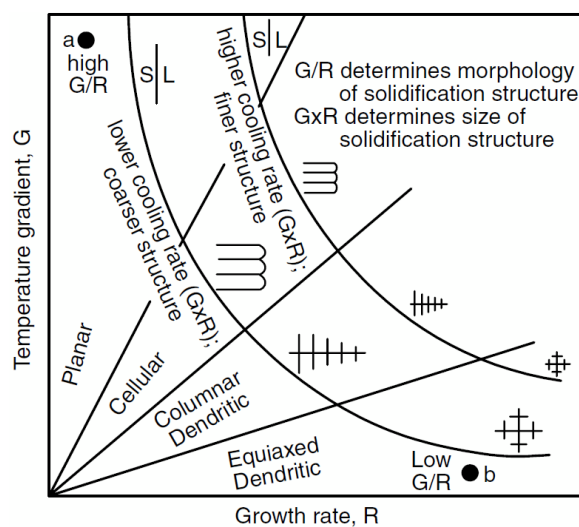
Le processus de fusion laser implique une fusion complète et des taux de refroidissement très élevés. Lors du passage du laser, celui-ci fait passer la poudre de l'état solide à l'état liquide par l'absorption de l'énergie du laser par la poudre. La zone de matière liquide appelée « melt pool » (ou « bain de fusion ») subit des vitesses de solidification pouvant atteindre des valeurs de l'ordre de  $10^8 \text{ K.s}^{-1}$  lorsque le faisceau sort du bain de fusion. Cette solidification rapide induit un affinement de la microstructure typique des procédés de fabrication additive par fusion laser, améliorant ainsi les propriétés mécaniques du matériau. La microstructure dépend donc de son histoire thermique. Chaque bain de fusion subit des cycles de chauffage-refroidissement lorsque les couches successives sont soudées, conduisant à des microstructures inhomogènes et à des compositions non-équilibrées des phases résultantes (anisotropie cristalline) [28–30,32–41].

En effet, dans un même bain de fusion, le gradient de température ( $G$ ), la vitesse de solidification ( $V_s$ ) et le taux de croissance cristalline ( $R$ ) varient de façon extrêmement importante d'une zone à l'autre. Ces fortes variations engendrent une germination hétérogène impliquant une microstructure composée de grains planaires, colonnaires et cellulaires, mais aussi équiaxes, dont l'orientation de croissance est dépendante de la direction du gradient thermique (**Figure I-9**). A la limite de la zone de matière liquide, les grains croissent soit de manière épitaxiale à partir des grains précédents, soit de manière non épitaxiale si la croissance est basée sur un nouveau mode de germination.

L'effet Marangoni [42] (phénomène de transport de matière le long d'une interface sous l'effet d'un gradient de température ou de tension superficielle) affecte également la microstructure car différentes directions de flux de chaleur existent dans la même masse fondue, créant différentes orientations de croissance. Saeidi *et al.* [36], Zhang *et al.* [41] ainsi que Yuan Zhong [43] expliquent mathématiquement ces différentes structures de solidification à partir de la théorie de Hunt [44] qui propose que le rapport du gradient de température ( $G$ ) sur la vitesse de solidification ( $V_s$ ) soit un paramètre de contrôle important pour la préférence morphologique de la microstructure de solidification :

- si  $\frac{G}{V_s}$  ou  $\frac{G}{R}$  est considérablement grand  $\rightarrow$  la microstructure de solidification se développe avec une interface plane lente, formant ainsi des grains planaires (croissance planaire),
- si  $\frac{G}{V_s}$  ou  $\frac{G}{R}$  est relativement élevé  $\rightarrow$  la fraction de grains équiaxes est mineure (<0,5), de sorte que la microstructure de solidification peut générer des dendrites colonnaires,
- si  $\frac{G}{V_s}$  ou  $\frac{G}{R}$  est faible  $\rightarrow$  la fraction volumique des grains équiaxes est importante (>0,5) de sorte que la microstructure de solidification privilégie les grains équiaxes (structure équiaxe ou cellulaire).

Alors que  $\frac{G}{R}$  contrôle la microstructure de solidification, le taux de refroidissement défini par le produit  $G \times R$  détermine la finesse de la microstructure. Comme le montre la **Figure I-9**, plus ce produit est élevé, plus la microstructure sera fine.



**Figure I-9 : Effet du gradient de température  $G$  et du taux de croissance cristalline  $R$  sur la morphologie et la finesse de la microstructure [45]**

On constate donc l'importance des paramètres de fabrication sur la morphologie de la microstructure et, par conséquent, sur les propriétés mécaniques. Les gradients de température et les vitesses de solidification sont influencés par un certain nombre de paramètres tels que la densité d'énergie du laser, l'épaisseur de la couche de poudre, le diamètre du faisceau laser, la vitesse de balayage, mais aussi la différence de conduction de chaleur entre la poudre et le matériau solidifié adjacent au bain de fusion [32]. Typiquement, la vitesse de balayage montre les effets les plus remarquables sur la microstructure, les propriétés mécaniques, mais aussi sur la géométrie des pièces réalisées.



## I.2. Impact du procédé de mise en forme sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier 316L

L'acier AISI 316L appartient à la famille des aciers inoxydables austénitiques, en raison de ses teneurs en Cr et Ni respectivement de plus de 16 % et 10 % en masse [46]. Sa composition selon la norme américaine AISI (American Iron and Steel Institute) est indiquée dans le **Tableau I-1**. Dans la norme européenne EN 10088, les compositions équivalentes sont celles des aciers 1.4404 (X2CrNiMo17-12-2), 1.4432 (X2CrNiMo17-12-3) ou 1.4435 (X2CrNiMo18-14-3) [47].

Tableau I-1 : Composition chimique (en % massique) de l'acier AISI 316L [47]

Nom	C	Si	Mn	S	N	Cr	Mo	Ni
AISI 316L	≤0,03	≤0,75	≤2,0	≤0,03	≤0,1	16,0 – 18,0	2,0 – 3,0	10,0 – 14,0

### I.2.1. Acier 316L issu de la métallurgie conventionnelle (laminage)

Le laminage est une technique de fabrication basée sur la réduction de l'épaisseur d'un matériau subissant une compression continue lors de son passage entre deux cylindres contrarotatifs (laminoir). Lors de l'écrasement entre les deux cylindres, le matériau subit une déformation plastique plus ou moins importante selon le pourcentage de réduction de l'épaisseur et selon le type de laminage utilisé. Il existe deux types de laminage : à chaud ou à froid.

Le laminage à chaud (environ 1300°C) permet de réduire une première fois l'épaisseur d'un « bloom » ou d'une billette issue de la coulée et est réalisé en amont du laminage à froid. Le procédé de laminage à froid (procédé employé pour élaborer les échantillons de référence utilisés tout au long de la thèse) est généralement réservé aux produits plats tels que des tôles d'acier. Il permet d'obtenir un acier de meilleure uniformité, à l'épaisseur souhaitée et avec la qualité de surface voulue. Toutefois, il engendre des modifications microstructurales, d'orientation cristallographique (textures) et mécaniques (contraintes résiduelles).

L'impact de cette technique sur les propriétés de l'acier AISI 316L a largement été rapporté et les auteurs s'accordent sur les points listés ci-après :

- L'acier 316L voit aussi sa microstructure fortement évoluer avec la formation :
  - de macles d'autant plus nombreuses que la contrainte est élevée [48,49],
  - de réseaux de dislocations [49–54],
  - de bandes de cisaillement à fort taux de réduction lors du laminage [48,49],
  - de grains polygonaux qui s'allongent dans le sens de laminage avec l'augmentation du taux de réduction de l'épaisseur [49].
  
- Le laminage engendre une orientation cristalline préférentielle (texture) qui est essentiellement de deux types dans les aciers CFC : texture de type cuivre {112} <111> ou de type laiton {011} <211> en fonction du pourcentage de réduction. Plus précisément, la texture est liée à l'énergie des fautes d'empilement (EFE) qui influence les mécanismes de déformation plastique à différents stades de la déformation, tels que le maclage mécanique, les structures et les mouvements de dislocations ou encore les différents systèmes de glissement [48,49,55,56]. Pour une faible EFE, la texture sera de type laiton, alors qu'elle sera de type cuivre dans le cas d'une forte EFE

[48,49,55,56]. Il est aussi rapporté que la texture évolue avec le pourcentage de réduction de l'épaisseur lors du laminage. La transition se fait de la texture de type cuivre vers la texture de type laiton avec l'augmentation du taux de réduction [48,49,55,56].

- Le taux de déformations augmente avec le pourcentage de réduction de l'épaisseur lors du laminage. Toutefois, ces déformations vont être relaxées lors de l'exposition du matériau à haute température et, pour de longs vieillissements, les contraintes résiduelles de compression, initialement présentes dans le matériaux, évoluent vers des contraintes de traction [57].

Lorsqu'un acier austénitique est soumis à des étapes de fabrication, de post -traitements ou de vieillissement, se déroulant à haute température, plusieurs phénomènes peuvent se produire au sein de son substrat :

- des modifications de l'état microstructural de départ ont lieu du fait de la recristallisation, la restauration mais aussi des mouvements des dislocations, des pores, ou encore des interfaces telles que les joints de grains, les macles...
- des précipités peuvent se former au sein du substrat métallique du fait de la métastabilité de l'austénite obtenue par hypertrempe.

Ces modifications sont fonction de la durée, de l'atmosphère, des éléments d'alliages présents ainsi que de la température de vieillissement [58], comme le montre les **Figure I-10** et **Figure I-12** dans le cas général des aciers inoxydables austénitiques et les **Figure I-11** et **Figure I-13** dans le cas des aciers de type 316.

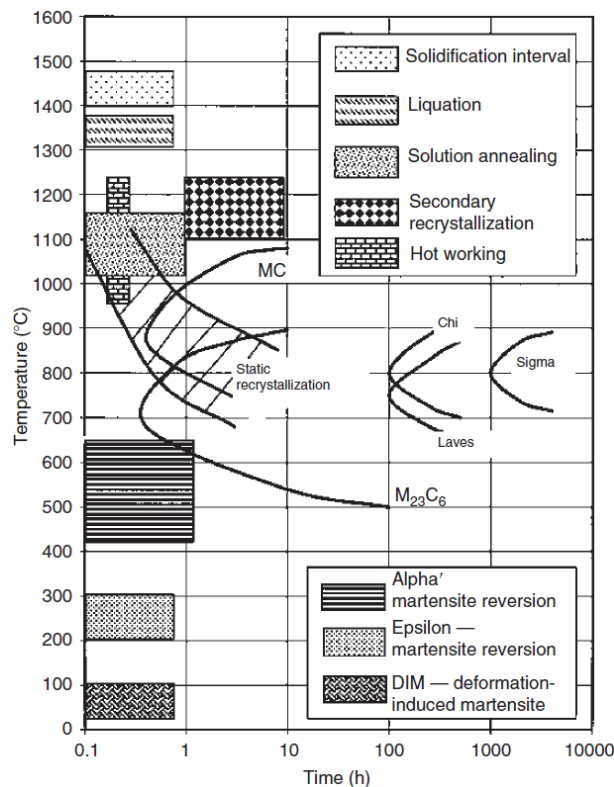


Figure I-10 : Principales transformations ayant lieu pendant les traitements thermiques des aciers inoxydables austénitiques [59]

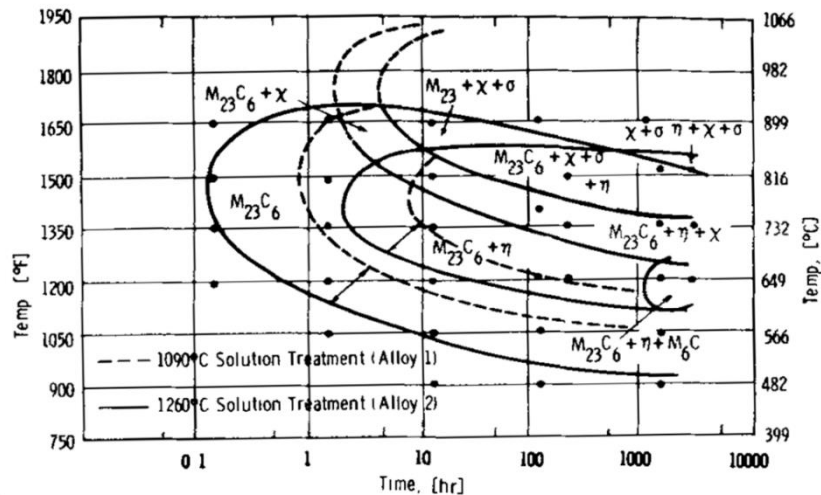


Figure I-11 : Diagramme Temps Températures Transformations (TTT) de deux aciers 316L recuits puis trempés à l'eau [50]

Le vieillissement des aciers inoxydables de type 316 est assez bien documenté. Les auteurs s'accordent quasiment tous sur les phases majoritairement présentes ainsi que sur la séquence de précipitation de celles-ci [50,60–66].

Pour l'acier AISI 316L, les précipités observés sont principalement des carbures de chrome  $M_{23}C_6$  et des phases intermétalliques dites « topologiquement compactes » telles que les phases  $\sigma$  et  $\chi$ , mais aussi les phases de Laves ( $\eta$ ) [50,59,67,68]. Ces phases sont détaillées ci-après.

- Les **carbures de chrome  $M_{23}C_6$** , de structure cubique à faces centrées du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  [50,59,62], sont les carbures les plus largement observés dans les aciers de la série des 300 (inoxydables austénitiques). Leur présence est aussi rapportée, en quantité beaucoup moins importante, pour des aciers ayant des taux de carbone très faibles (cas du 316L) [59]. Dans les aciers chromino-formeurs contenant d'autres éléments d'addition, le chrome peut être substitué par des atomes de fer, de nickel ou encore de molybdène. Par exemple, Weiss et Stickler [50] ont identifié des carbures de composition  $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$  dans un acier 316L vieilli à 900°C pendant 1 500 h.

De plus, comme le montre la **Figure I-11**, ces carbures sont susceptibles de se former dès les premiers instants d'oxydation pour des températures allant jusqu'à 1050°C [59,69,70] et précipitent principalement aux joints de grains du 316L, à partir de défauts intragranulaires, et pour des temps plus longs aux joints de macles [50,67]. Cependant, si le métal présente initialement de la ferrite résiduelle ( $\delta$ ), ces carbures se situeront en priorité aux interfaces  $\delta/\gamma$  du fait de la diffusion plus rapide, notamment du chrome et du molybdène, dans cette dernière [50,59,67,71], mais aussi de par la composition de chacune des deux phases : le carbone de la phase  $\gamma$  et le chrome de la phase  $\delta$ . Leur composition (riche en Cr) et leur localisation (aux joints de grain) lient souvent la présence de ces carbures à des risques d'oxydation intergranulaire du substrat métallique exposé à haute température du fait de la déchromisation locale engendrée lors de leur précipitation.

Les carbures  $M_{23}C_6$  pourraient aussi jouer le rôle, pour des temps plus long, de sites de germination pour la phase  $\sigma$  [60,72–74] mais cette théorie reste toutefois sujette à controverse.

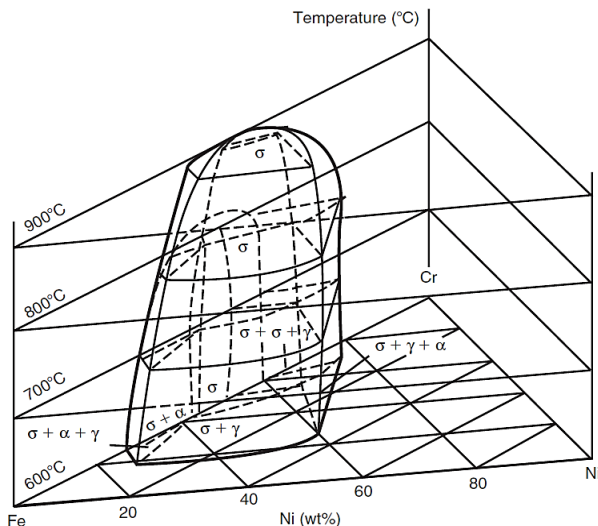


Figure I-12 : Diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni [59]

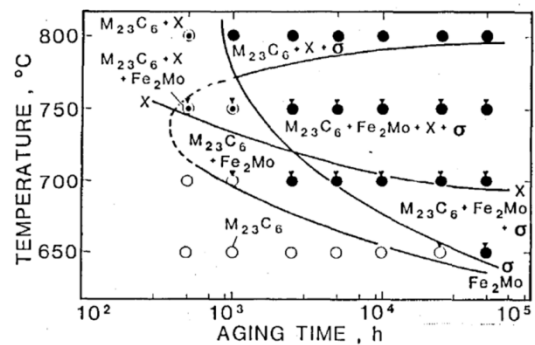


Figure I-13 : Diagramme Temps-Température-Précipitation d'un acier AISI 316H recuit à 1100°C pendant 30 min et trempé à l'eau [65]

•La **phase  $\sigma$** , de structure quadratique, correspond à la phase intermétallique la plus rapportée pour les aciers inoxydables. Elle précipite à des températures comprises entre 500 et 900°C (**Figure I-11,12,13**) [64,65,70,73,75,76], et sa composition est grandement influencée par la composition initiale de l'acier.

Weiss et Stickler [50], ainsi que Gill *et al.* [77], ont identifié que la phase  $\sigma$  a une composition massique de 55 %Fe, 29 %Cr, 11 %Mo, 5 %Ni [50] ou de 56,2 %Fe, 30,2 %Cr, 8,8 %Mo, 4,8 %Ni [77] respectivement dans des aciers types 316L et 316. Pour des aciers inoxydables austénitiques contenant du molybdène, cette phase peut être décrite par  $(Fe, Ni)_x(Cr, Mo)_y$  avec  $x$  et  $y$  prenant respectivement les valeurs 3 et 2 [64].

D'après les travaux de Singhal *et al.* [78], ainsi que de Weiss et Stickler [50], la phase  $\sigma$  se forme préférentiellement aux interfaces de haute énergie. Elle apparaît donc d'abord aux interfaces  $\delta/\gamma$ , puis aux joints triples, aux joints de grains, et pour des temps d'oxydation plus longs aux joints de macles ainsi qu'au niveau des inclusions intragranulaires [50,60,71]. Cette phase intermétallique peut également se former à partir de la ferrite, de l'austénite, ou encore de différents types d'inclusions présentes au sein de la matrice métallique.

Du fait de la diffusion plus rapide des éléments tels que Cr et Mo dans la ferrite (d'environ deux ordres de grandeur par rapport à l'austénite) [50,59,62,64,67,71,79], la précipitation de la phase  $\sigma$  est donc elle aussi plus rapide (de deux ordres de grandeur) à partir de la ferrite [60]. De plus, Farrar *et al.* [66] ont montré qu'un simple changement cristallographique est nécessaire à la formation de la phase  $\sigma$  à partir de la phase  $\delta$  du fait de leur composition chimique très proche.

Villanueva *et al.* [71] ont étudié la précipitation de la phase  $\sigma$  dans un acier 316L possédant de la ferrite résiduelle et ont proposé le mécanisme illustré dans la **Figure I-14**. Ces auteurs rapportent que la phase  $\sigma$  d'un acier 316L n'a pas la même composition chimique selon si elle se forme à partir de la ferrite ou à partir de l'austénite. En effet, la phase sigma formée à partir de la ferrite est plus riche en éléments  $\alpha$ -gènes (Cr, Mo) et conserve la morphologie de la ferrite  $\delta$  [71,80] (longues bandes dans la direction de laminage dans le cas d'un acier laminé), alors que celle transformée à partir de la phase  $\gamma$  est enrichie en éléments  $\gamma$ -gènes (Mn, Ni) et précipite principalement aux joints de grains [50,59,65,81].

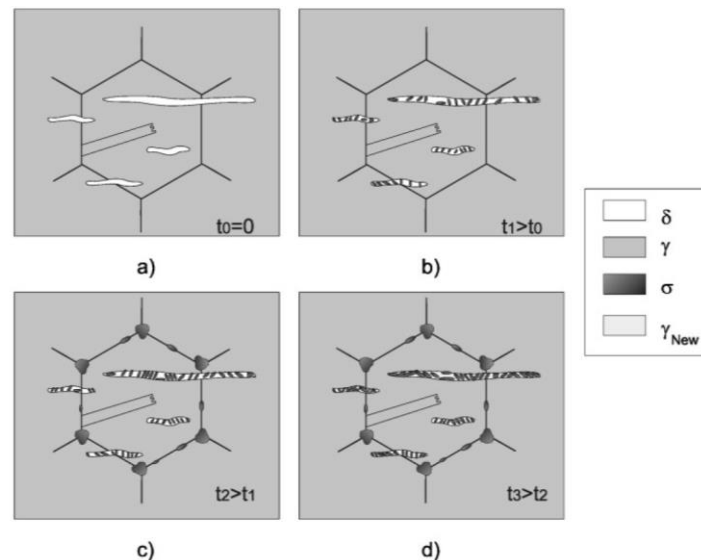


Figure I-14 : Représentation schématique de la précipitation de la phase  $\sigma$  dans un acier 316L [71]

La précipitation de la phase  $\sigma$  depuis la ferrite provoque donc la formation d'une austénite appelée austénite secondaire, du fait de l'appauvrissement de la ferrite en éléments  $\alpha$ -gènes (Cr, Mo) et de l'enrichissement conséquent en éléments  $\gamma$ -gènes (Ni) [60,63,71].

La germination de phase  $\sigma$  directement à partir de la phase  $\gamma$  ( $\gamma \rightarrow \sigma$ ) est toutefois bien plus compliquée et nécessite des centaines voire des milliers d'heures, ainsi que des interfaces de haute énergie [50,59,64]. Cette vitesse très faible peut-être expliquée dans un premier temps par la diffusion lente des éléments dans l'austénite. Une seconde explication se trouve dans le fait que le carbone est très peu soluble dans la phase  $\sigma$ . Par conséquent, la formation de cette phase à partir de l'austénite aura lieu uniquement lorsque le taux de carbone sera très bas, généralement après la précipitation des carbures [60,64]. La structure cristallographique complexe de la phase  $\sigma$  (très différente de celle de la phase  $\gamma$ ) est la troisième raison donnée par Padilha *et al.* [64] pour expliquer la difficulté de la transformation  $\gamma \rightarrow \sigma$ . Cette transformation est décrite par Vitek et David [82] comme étant contrôlée par la germination de la phase  $\sigma$  dans un premier temps, puis par la diffusion des éléments d'alliage à l'interface  $\gamma/\sigma$  lors de la croissance. De plus, Minami [65] montre que la quantité de phase  $\sigma$  est dépendante du rapport massique des éléments  $\alpha$ -gènes et  $\gamma$ -gènes.

L'impact de la phase  $\sigma$  sur le comportement des aciers face à la corrosion n'a été cependant que très peu étudié. Tout comme les carbures  $M_{23}C_6$ , la phase  $\sigma$  impacte la résistance à la corrosion des aciers, de par sa localisation et sa composition (riche en chrome) [83].

La phase  $\sigma$  n'est pas obligatoirement présente dans tout le substrat métallique. En effet, lors du vieillissement à haute température, il y a compétition entre la formation de la couche de chromine ( $Cr_2O_3$ ) à la surface de l'échantillon et la formation de la phase  $\sigma$  dans la matrice. La formation de la chromine consomme beaucoup de chrome et diminue donc sa teneur dans le substrat, défavorisant la précipitation de phase  $\sigma$ . Plusieurs études rapportent en effet la présence d'une zone sans précipités à proximité de la couche d'oxyde appelée Precipitate Free Zone (PFZ) [84,85].

• La phase  $\chi$ , la plupart du temps considérée comme une phase intermétallique mineure des aciers inoxydables contenant du molybdène, est principalement observée pour des aciers de type 316 et 316L [50,61,65,68,80] à des températures supérieures à  $750^\circ C$  [58,67]. En effet, la formation de cette phase, de structure cubique centrée du groupe d'espace I-43m et

de composition nominale  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ , dépend du taux initial en Mo. Elle est rapportée être plus riche en Mo que la phase  $\sigma$  et apparaît uniquement dans les aciers contenant du Mo (contrairement à la phase  $\sigma$ ). De plus, et contrairement à la phase  $\sigma$ , sa structure cristalline permet au carbone de s'insérer dans sa structure (C est soluble dans la phase  $\chi$ ) engendrant ainsi des modifications de composition et de cinétique de germination [50,67] ; pour cette raison, elle peut être identifiée en tant que carbure  $\text{M}_{18}\text{C}$ . Kautz *et al.* [86] ont identifié la phase  $\chi$ , de composition  $(\text{Fe,Ni})_{36}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_4$ , dans un acier 316 vieilli pendant 1 500 h à une température proche de  $900^\circ\text{C}$ .

Weiss et Stickler [50] ont étudié les séquences de précipitation de la phase  $\chi$  et ont montré qu'elle apparaissait aux joints de grains, aux joints de macles et pour des temps plus longs à l'intérieur des grains [64,87]. Les précipités de phase  $\chi$  se forment à des températures élevées comme le montrent les travaux de Lai [68] et de Minami *et al.* [65], qui ont identifié la phase  $\chi$  ( $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$ ) dans des aciers de type 316 vieillis entre  $750$  et  $850^\circ\text{C}$  sur des durées allant jusqu'à 10 000 heures. Pour des températures supérieures à  $900^\circ\text{C}$  [80], la germination de la phase  $\chi$  aux joints de grains est immédiate, tout comme celle de la phase  $\sigma$  [50]. En raison de la capacité de la phase  $\chi$  à dissoudre le carbone et de sa facilité de germination, sa précipitation précède celle de la phase  $\sigma$ .

La présence de la phase  $\chi$  va impacter les propriétés des matériaux. En effet, la composition de cette phase étant très proche de celle de la phase  $\sigma$ , sa précipitation engendre les mêmes phénomènes d'appauvrissement local en Cr et Mo et donc un impact similaire sur la résistance envers la corrosion.

- La phase de **Laves ( $\eta$ )**, de structure hexagonale du groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ , est une phase intermétallique dont la présence dans les aciers inoxydables austénitiques a été beaucoup moins rapportée. Sa composition dépend grandement des éléments d'alliages. Pour un acier stabilisé au molybdène, sa composition est  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ . Pour les aciers du type 316 (contenant entre 2 et 2,5% massique de Mo), Minami *et al.* [64] rapportent la présence de la phase  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  après plus de 1000h à des températures comprises entre  $600$  et  $800^\circ\text{C}$ . La stabilité des phases de Laves est rapportée par Weiss et Stickler [50], Lai [68] ainsi que Lai et Horton [88]. Ces auteurs observent la dissolution des phases de Laves pour des températures supérieures à  $815^\circ\text{C}$ . Weiss et Stickler [50] expliquent ce phénomène par la compétition qu'il existe avec la formation des phases  $\sigma$  et  $\chi$  qui consomment le molybdène. De plus, s'il reste de la ferrite résiduelle au sein du matériau, celle-ci favorisera la formation des phases  $\sigma$  et  $\chi$  par l'apport de chrome et retardera donc la formation des phases  $\eta$ . Weiss et Stickler [50] et Lai [68] présentent aussi dans leurs travaux les principaux sites de germination et ne s'accordent pas sur ceux-ci. Weiss et Stickler [50] rapportent, pour des aciers 316 et 316L oxydés 1 500 h à  $730^\circ\text{C}$ , la présence de la phase  $\eta$  dans les grains et plus occasionnellement aux joints de grains, alors que Lai identifie cette phase, après 39 000 h à  $685^\circ\text{C}$ , principalement aux joints de grains, au contact de la phase  $\sigma$  et aux joints de macles [68].

Plusieurs auteurs rapportent également [50,54,89–91] que le processus de laminage promeut la formation de carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et de phases intermétalliques ( $\chi$ ,  $\sigma$  et  $\eta$ ) lors du vieillissement à haute température. La formation des précipités de  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , de phase  $\sigma$ , mais aussi de phase  $\chi$ , est accélérée avec l'augmentation du taux de laminage.

Lors de l'exposition à haute température de l'acier 316L laminé, Weiss et Stickler [50] rapportent que les carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  se forment dès les premiers instants d'oxydation mais aussi que le taux de phase  $\chi$  est moins important que celui de la phase  $\sigma$  lors du maintien en

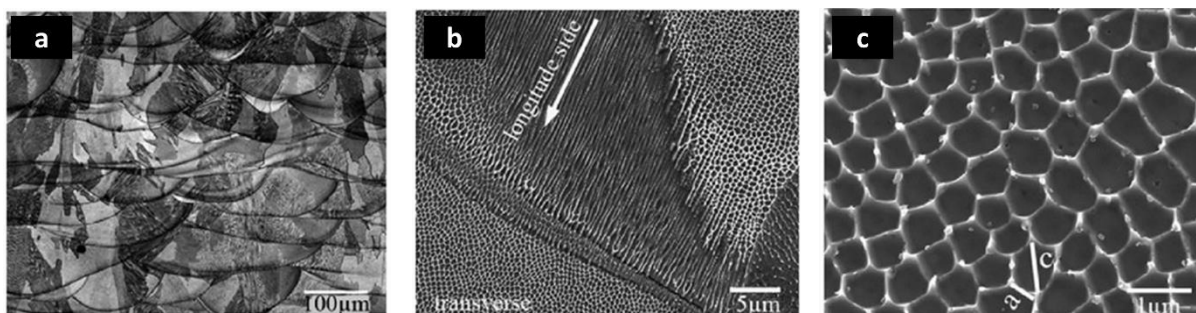
température. Cette observation est en accord avec celles de P.K. Koh [92] qui va plus loin en indiquant que la quantité de phase  $\chi$  par rapport à la phase  $\sigma$  est nettement diminuée par le processus de laminage. Ces résultats sont principalement dus aux défauts engendrés lors de la mise en forme par laminage à froid jouant le rôle de site de germination pour ces précipités mais aussi par le vaste réseau de dislocations et de joints de grains, assurant au chrome une diffusion plus rapide [51,52].

Cependant, d'autres auteurs [92–95] rapportent que le nombre de précipités de phase  $\sigma$  augmente considérablement dans la zone de surface impactée par le phénomène de recristallisation ayant eu lieu lors du processus de laminage. Cette observation est cohérente avec la littérature puisque, comme vu précédemment, la germination de la phase  $\sigma$  nécessite une énergie d'interface élevée, telle que celle correspondant aux joints de grain triples, par exemple, que l'on retrouve en nombre important dans les zones recristallisées.

La précipitation de ces différentes phases est connue pour fragiliser les aciers. En effet, la majorité des publications rapporte un durcissement structural, diminuant la ductilité et améliorant par conséquent la résistance au fluage [50,96,97]. Certains auteurs [74,97] mettent toutefois en évidence que la précipitation de ces phases peut impacter positivement ou négativement la résistance au fluage selon la proportion, la morphologie mais également de la localisation des phases formées lors du vieillissement. Une précipitation intergranulaire importante aura par exemple un effet néfaste sur les propriétés mécaniques en induisant une décohésion des grains. Au contraire, la précipitation, intragranulaire et/ou intergranulaire, de petits précipités peut augmenter la résistance mécanique en interagissant avec les dislocations lors de leur mouvement.

### I.2.2. Acier 316L issu de la fabrication additive

La microstructure du 316L élaboré par SLM présente une certaine hiérarchie de structure (**Figure I-15**). A l'échelle macroscopique, on retrouve la trace des bains de fusion solidifiés (**Figure I-15a**), représentative de la stratégie de fabrication et présentant une structure similaire à un matériau soudé. La taille des bains de fusion dépend du diamètre du faisceau laser et de sa densité d'énergie. Ces bains de fusion peuvent être vus comme des superstructures (**Figure I-15b**), remplis d'une structure cellulaire avec un espacement intercellulaire descendant jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  (**Figure I-15c**). Des grains allongés ont également été largement rapportés, dépendant du type de processus de fabrication additive.



**Figure I-15** : Images après attaque chimique de la microstructure d'un acier 316L réalisé par SLM. Image des bains de fusion obtenue au microscope optique (a), image MEB révélant la morphologie des sous grains (b) ainsi que la structure cellulaire intra granulaire (c) [35].

La forme de la structure cellulaire pourrait être considérée comme équiaxe ou en forme de barre (« columnar » dans la littérature) en fonction de la direction de croissance des plus gros grains colonnaires les contenant. Comme la vitesse de refroidissement du processus SLM est très élevée (environ  $10^7$  K.s<sup>-1</sup>), les bras dendritiques n'ont pas le temps de se former et donc seule la morphologie cellulaire est observée. Cette structure existe dans chaque grain colonnaire avec une taille de cellule comprise entre 0,5 et 1  $\mu$ m. Cependant, elle ne peut pas être interprétée comme correspondant à des grains, car les cellules adjacentes présentent quasiment la même orientation cristallographique [36].

Il a aussi été montré pour l'acier 316L que les dislocations et les contraintes résiduelles associées s'accumulent, formant ainsi les parois des cellules, lesquelles sont enrichies en Cr et Mo. A l'échelle nanométrique, la formation locale de nano-inclusions sphériques riches en oxygène, dont la composition varie selon les auteurs, a largement été observée [35,36,98].

La majorité des auteurs rapporte uniquement la présence d'austénite dans les pièces 316L fabriquées par le procédé SLM [29,33–37]. Cependant, un certain nombre d'études rapportent aussi la présence d'une petite quantité de ferrite delta ( $\delta$ ) (5 à 10%), de forme irrégulière et située aléatoirement au sein de la matrice austénitique [30,99–101]. Ces auteurs expliquent la présence de cette ferrite résiduelle de la façon suivante : une petite quantité de ferrite delta ( $\delta$ ) a été retenue sans transformation en austénite à basse température à cause du refroidissement rapide au cours du processus SLM. De plus, les auteurs observent grâce aux analyses DRX un élargissement des pics de diffraction par rapport à la poudre initiale. Ceci traduit que le processus SLM engendre une distorsion de la maille cristalline.

### **I.3. Oxydation sous air à haute température de l'acier AISI 316L**

#### **I.3.1. Oxydation à haute température sous air : généralités**

La corrosion des matériaux métalliques à haute température sous air ambiant (ou corrosion sèche) est un phénomène qui fait l'objet de nombreux travaux de recherche. En effet, d'un point de vue économique, on estime que le quart de la production des aciers est détruit par la corrosion. Bien que la corrosion à haute température ne représente que 3 % des phénomènes de corrosion, elle n'en reste pas moins un enjeu industriel majeur [102].

Les métaux non nobles ont tendance à retourner à leur état natif, c'est-à-dire sous la forme oxydée dans laquelle ils se trouvent au sein du minerai. Grâce aux diagrammes d'Ellingham il est possible de connaître les domaines de stabilité des oxydes, qui sont, du point de vue thermodynamique, plus stables que le métal. Ces diagrammes permettent donc de savoir quels oxydes sont susceptibles de se former à une température et une pression de gaz données [103]. La vitesse à laquelle s'effectue ce retour va dépendre de différents critères comme la température, la cinétique de la réaction d'oxydation, la nature et les caractéristiques physico-chimiques des produits de réaction, ou encore l'état de surface du matériau. En conséquence, une règle claire a été établie : on ne peut pas stopper les phénomènes de corrosion, au mieux on peut les ralentir. L'élément principalement responsable de ce phénomène est l'oxygène.



L'oxydation d'un métal s'opère selon une succession de processus illustrés en **Figure I-16**. Dans un premier temps, le dioxygène s'adsorbe à la surface du métal (1), puis il se dissocie. La réaction entre les atomes d'oxygène adsorbés et le métal va permettre la formation des premiers germes d'oxydes (2). Leur croissance se fait dans un premier temps de manière latérale, conduisant au recouvrement complet, ou non, de la surface du métal. Une fois créée, la couche d'oxyde continue va s'épaissir (3). Cette croissance s'effectue par la diffusion des espèces ioniques au travers de la couche d'oxyde principalement aux niveaux des défauts, tels que les joints de grains, les lacunes, les dislocations ou encore les microfissures (4). La réaction d'oxydation peut avoir lieu par diffusion anionique (les ions  $O^{2-}$  traversent la couche d'oxyde pour réagir à l'interface oxyde/métal), cationique (les ions métalliques  $M^{n+}$  traversent la couche d'oxyde pour réagir à l'interface oxyde/gaz), ou encore selon une diffusion mixte cationique-anionique. Les contraintes résultant de la croissance de la couche ainsi que les défauts générés dans le métal peuvent alors entraîner un décollement ou un écaillage de la couche (5) (cf coefficient de Pilling et Bedworth [104]).

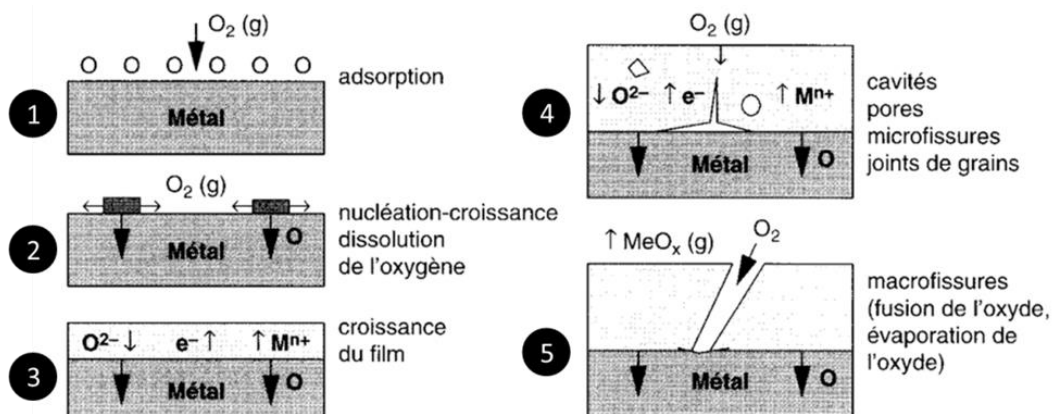


Figure I-16 : Mécanismes d'oxydation d'un métal (tiré de Per. Kofstad [105])

La température influe fortement sur les cinétiques de corrosion. En effet, les phénomènes de corrosion sont des phénomènes thermiquement activés ; aussi, à température élevée, il est possible d'observer différentes lois cinétiques de corrosion à haute température [106], indiquées sur la **Figure I-17**.

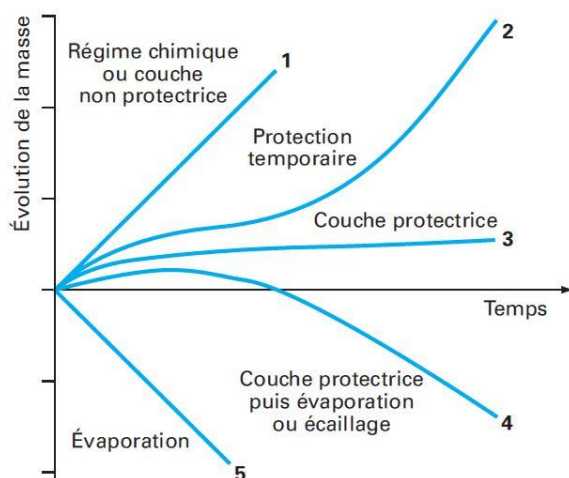


Figure I-17: Exemple de différentes courbes thermogravimétriques et comportements associés [106]

La courbe (3) représente un régime parabolique. Cette allure témoigne de la formation d'une couche d'oxyde dense et protectrice pour laquelle le transport des espèces est assuré par la diffusion à l'état solide qui est aussi l'étape limitante. De cette courbe parabolique, il est possible de déterminer une constante de vitesse parabolique en traçant la transformée  $\frac{\Delta m}{S} = f(\sqrt{t})$ ,  $k_p$  étant la constante cinétique de vitesse parabolique obtenue à partir de la pente de la droite obtenue.

La courbe (1) représente un régime linéaire croissant ; dans ce cas, l'oxydation génère une couche d'oxyde poreuse et non

protectrice résultant des réactions chimiques aux interfaces. A l'inverse, la courbe (5) caractérise une cinétique linéaire décroissante qui révèle une perte de masse continue due à la volatilisation d'un composé gazeux. Il est possible de déterminer la constante de vitesse linéaire  $k_l$  à partir de la droite  $\frac{\Delta m}{s} = k_l * t$ .

La courbe (2) et la courbe (4) présentent un changement de régime cinétique. Après un régime de type parabolique, résultat de la croissance lente d'une couche protectrice, les deux courbes évoluent vers des régimes linéaires plus rapides. Dans le cas de la courbe (2), après la transition cinétique, la couche devient poreuse du fait de la formation d'oxydes non protecteurs, lesquels engendrent une accélération de l'oxydation. A l'inverse, le régime de la courbe (4) devient décroissant, ce qui caractérise un phénomène de volatilisation ou d'écaillage prépondérant.

Il existe d'autres lois cinétiques telles que la loi cubique [102], la loi logarithmique ou encore la loi complète [107]. Cette dernière loi, définie par l'**Équation I-1**, ajoute un terme linéaire en plus du terme au carré. D'après Monceau et Pierraggi [107], cette loi, plus générale, permet de déterminer la valeur du  $k_p$  d'oxydation, ainsi que de la présence éventuelle d'un régime transitoire, ce qui n'est pas le cas de la loi carrée. Par conséquent, cette loi devrait systématiquement être utilisée à la place de la loi carrée.

$$t = A + B \left( \frac{\Delta m}{s} \right) + C \left( \frac{\Delta m}{s} \right)^2 \quad \text{Équation I-1}$$

avec  $C = \frac{1}{k_p}$

### I.3.2. Oxydation sous air à haute température de l'acier AISI 316L issu de la métallurgie classique

Malgré ses nombreuses utilisations dans l'industrie en tant qu'échangeur thermique, matériau de soudage, collecteur d'échappement, pièces de four, pièces de moteur à réaction, garnitures de vannes et de pompes par exemple [1,108,109], relativement peu de travaux présentent des résultats d'oxydation à haute température de l'alliage AISI 316L. De plus, ces études sont réalisées sur des aciers 316L élaborés classiquement ou par métallurgie des poudres, mais jamais par les méthodes de fabrication additive.

#### I.3.2.1. Produits de corrosion en condition isotherme

El Messki [110] a étudié l'oxydation de l'alliage AISI 316L élaboré par métallurgie conventionnelle à des températures variant de 700 à 1000°C. Ses résultats montrent qu'à chaque température la vitesse de réaction suit une loi parabolique avec des constantes  $k_p$  de l'ordre de  $10^{-17} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  à 700°C et de  $10^{-14}$  à  $10^{-12} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  entre 800 et 1000°C. Ces cinétiques d'oxydation témoignent d'un bon comportement face à la corrosion à haute température. En effet, ce comportement parabolique est synonyme de la croissance d'une couche d'oxyde dense, adhérente et protectrice où le transport des espèces est assuré par la diffusion à l'état solide, laquelle est l'étape limitante de la réaction d'oxydation. El Messki explique ce comportement par la non présence d'oxyde de fer dans les produits de corrosion, et ce, même après oxydation à 1000°C pendant 90 heures, mais aussi par la présence de

plots d'ancrage dans la matrice métallique assurant une bonne adhérence de la couche d'oxydes [110]. Les analyses MEB, EDS et DRX ont permis d'analyser la nature des produits de corrosion. Après des durées d'exposition de 125 heures entre 700 et 1000°C, l'acier forme en surface une couche continue de chromine,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , surplombée d'un oxyde spinelle,  $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$  à l'interface interne (métal-oxyde), la présence de silicium (probablement  $\text{SiO}_2$ ) et de molybdène (sous forme de  $\text{NiMoO}_4$ ) est détectée le long des joints de grain du métal [110].

Les travaux menés par Ben Afia [111] entre 650 et 750°C montrent qu'après une exposition sous air de 20 h, les échantillons de 316L suivent une loi parabolique avec des constantes de vitesse de  $7,0 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  à 650°C et jusqu'à  $7,3 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  à 750°C. Les épaisseurs des couches d'oxydes correspondantes sont comprises entre 250 nm et 3,14  $\mu\text{m}$ . Les analyses par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman ont permis d'identifier au sein de la couche d'oxyde la présence d'oxydes de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en tant que phases majoritaires, mais également d'une petite quantité de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

La présence d'oxydes de fer a aussi été rapportée par Frutos *et al.* [40]. Après avoir oxydé un acier AISI 316L laminé pendant 150 heures à des températures comprises entre 700 et 900°C, les auteurs constatent deux types de comportements en fonction de la température d'étude. A 700 et 800°C, les couches d'oxydes sont uniformes et composées de spinelle Cr-Mn dans la partie externe et de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans la partie interne ; leurs épaisseurs sont relativement faibles, de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$  à 800°C. Toutefois, après une exposition à 900°C, de larges nodules d'une taille d'environ 25-30  $\mu\text{m}$  sont répartis de façon irrégulière au-dessus de la couche d'oxyde uniforme. Ces nodules sont composés de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans la partie extérieure et de  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  dans la partie intérieure. Il est aussi constaté que la cinétique tend à s'éloigner du régime parabolique avec l'augmentation de la température, indiquant une diminution graduelle de la protection fournie par l'oxyde qui contrôle l'oxydation [40].

M. Ziomek-Moroz *et al.* [112,113] et Holcomb *et al.* [114] ont étudié l'oxydation à 634 et 700°C d'échantillons tubulaires d'AISI 316L, pour une application en tant qu'interconnecteur métallique dans les piles à combustibles. Après 100 h dans une atmosphère air/air, les auteurs ont identifié des phases d'oxydes différentes sur les deux côtés des tubes :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur la surface extérieure et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur la surface intérieure. De plus, des oxydes spinelles Fe-Cr-Ni ont également été identifiés des deux côtés des tubes, en surplomb de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et sous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### I.3.2.2. Impact de la vapeur d'eau en condition isotherme

La résistance à la corrosion à haute température est aussi impactée par l'atmosphère environnante, qui peut contenir d'autres espèces corrosives telles que la vapeur d'eau. Plusieurs auteurs ont étudié l'impact de la vapeur d'eau sur l'oxydation d'alliages chromino-formeurs [115–130]. Une grande majorité de ces travaux portent sur le comportement des aciers ferritiques [123–125,127,131–133].

Essuman *et al.* [127], Fuji *et al.* [124,125] ainsi que Galerie *et al.* [123] ont étudié l'impact de la vapeur d'eau (dans une atmosphère argon) sur le comportement à haute température (800-1100°C) des aciers ferritiques contenant de 0 à 25 % massique de chrome. Jianian *et al.* [131] se sont intéressés à l'impact de la vapeur d'eau en présence d'oxygène sur un acier Fe-20Cr exposé à 900°C. Dans toutes ces études, les auteurs rapportent la formation d'une couche d'oxyde duplex. La partie supérieure (interface oxyde/gaz) est composée d'oxydes de fer : wüstite, magnétite, hématite en fonction de la température, du temps de maintien et du

pourcentage de vapeur d'eau présent dans les atmosphères corrosives. La partie interne (interface oxyde/métal) se compose quant à elle de spinelle d'oxyde de fer contenant du chrome. L'étude des cinétiques d'oxydation présentée dans chaque publication met en évidence une accélération de la vitesse d'oxydation après un certain temps d'incubation, dépendant du pourcentage de vapeur d'eau présent dans l'atmosphère [131]. Toutefois, la constante de vitesse parabolique déterminée avant le phénomène de breakaway est rapportée comme étant indépendante du taux de vapeur d'eau présent dans l'atmosphère.

Lorsque les études s'intéressent aux aciers inoxydables austénitiques, la plupart des travaux présentent l'impact de l'eau dans des conditions particulières : sous eau supercritique ( $T > 374^{\circ}\text{C}$  et  $P > 22 \text{ MPa}$ ) [134–139], au sein des réacteurs à eau pressurisée (REP) [140,141] ou encore en conditions de piles à combustible (atmosphères  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) [112–114,121,142,143].

Les études effectuées sous atmosphère air ou oxygène enrichie en vapeurs d'eau rapportent des comportements similaires des aciers austénitiques à ceux observés pour les aciers ferritiques.

Buscail *et al.* [129] ont étudié le comportement isotherme de l'acier AISI 316L entre  $800$  et  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 96 h sous air contenant 10 %vol. de vapeur d'eau. Leurs résultats montrent qu'en dessous de  $900^{\circ}\text{C}$  la vapeur d'eau n'a quasiment aucune influence sur les cinétiques d'oxydation. Cependant, un phénomène de breakaway apparaît après 30 h d'oxydation à  $1000^{\circ}\text{C}$ , du fait de la croissance d'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans la partie externe de la couche d'oxyde mais aussi de spinelle  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  dans la partie interne.

Cheng *et al.* [128] se sont intéressés à l'oxydation de l'acier 316 entre  $800$  et  $1030^{\circ}\text{C}$  dans de l'air contenant jusqu'à 0,1 atm. de vapeur d'eau. Leurs travaux ont révélé un phénomène de breakaway important dès les premières heures d'oxydation aux températures supérieures à  $950^{\circ}\text{C}$ . Cette accélération de la vitesse de prise de masse apparaît d'autant plus rapidement que le taux de vapeur d'eau est élevé dans l'atmosphère ou que la température est élevée. Après un temps de maintien de 8 h à  $1030^{\circ}\text{C}$ , la couche se compose de deux parties (interne et externe) séparées par un grand nombre de cavités. La couche extérieure, hétérogène et contenant de larges fissures, est composée de nodules d'oxyde de fer. Elle surplombe une couche interne d'oxydes spinelles  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  qui s'enrichit en Fe avec le temps de maintien en température. De plus, les auteurs rapportent aussi une oxydation interne stratifiée, avec une alternance de matrice métallique déchromée, riche en Ni et d'oxydes spinelles Fe-Cr riches en chrome.

Otsuka *et al.* [119] ainsi qu'Ericsson *et al.* [144] ont également observé cette oxydation interne stratifiée sur des aciers austénitiques Fe-13-25%Cr-11-15%Ni oxydés jusqu'à 1000h à des températures comprises entre  $500$  et  $900^{\circ}\text{C}$  sous vapeur d'eau, respectivement à pression atmosphérique et sous 50 atm., et contenant 0,2 ppm d' $\text{O}_2$ . Ils rapportent aussi la formation d'une couche d'oxyde de structure duplex avec la présence d'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de spinelle  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ , respectivement dans sa partie externe et interne.

Yu *et al.* [116] font des observations similaires sur un acier inoxydable austénitique Fe-15%Cr-20%Ni oxydé 100 h à  $800^{\circ}\text{C}$  sous oxygène enrichi de 10 % de vapeur d'eau. En effet, après le test d'oxydation, ils rapportent la formation d'une couche d'oxyde formée de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans sa partie externe et d'oxydes spinelles  $\text{Mn}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$  dans la partie interne. De plus, cette couche d'oxydes est affectée d'un grand nombre de pores,

fissures et cavités. Du point de vue de la cinétique, le phénomène de breakaway intervient après 15 h d'oxydation.

Que ce soit dans le cas des aciers ferritiques ou austénitiques, les auteurs s'accordent sur le fait que la présence de vapeur d'eau impacte négativement la cinétique et les produits de corrosion. Après une période d'incubation pendant laquelle se forment des oxydes protecteurs  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ , la cinétique d'oxydation s'accélère brutalement du fait de la croissance d'oxydes de fer poreux et non protecteurs. Les hypothèses pour expliquer ce phénomène divergent selon les auteurs et selon les conditions d'oxydation [118,124,124,131–133,145–153]. Différents mécanismes ont été proposés afin d'interpréter l'influence de la vapeur d'eau.

Dans le cas où la vapeur d'eau se trouve dans une atmosphère oxygénée, la plupart des études attribuent le changement de comportement à la formation d'espèces volatiles riches en chrome  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  [145–147,149]. La présence simultanée d' $\text{H}_2\text{O}$  et d' $\text{O}_2$  dans l'atmosphère permet la volatilisation des espèces chromées à des températures inférieures à  $1000^\circ\text{C}$ . Pour l'acier 304L exposé pendant 168h à des températures comprises entre  $500$  et  $800^\circ\text{C}$ , Asteman *et al.* [145–147] montrent que la volatilisation d'espèces chromées engendre la perte de protection de la chromine protectrice à partir de  $600^\circ\text{C}$ , permettant ainsi la formation d'oxydes de fer. Ces résultats sont en accord avec ceux de Yamauchi *et al.* [149] qui ont étudié la volatilisation, sur 100 h, de chromine frittée par SPS et dense à 95% dans des atmosphères contenant du dioxygène, de l'azote et de la vapeur d'eau à des températures comprises entre  $900$  et  $1100^\circ\text{C}$ . Yamauchi *et al.* mettent également en évidence, et en accord avec Opila *et al.* [148,153], que le taux de volatilisation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dépend des concentrations relatives d'oxygène et de vapeur d'eau. De plus, Peng *et al.* [118] et Opila *et al.* [148] ont montré que la compétition entre la croissance de la chromine et la volatilisation d'espèces chromées pourrait entraîner une perte de masse et donc une légère diminution de la constante de vitesse parabolique. Tedmon [154], Berthod [155] et Hagel [156] montrent que, si les phénomènes de volatilisation sont significatifs, il est nécessaire de les prendre en compte en ajoutant un terme linéaire à l'équation de la loi parabolique :

$$\frac{\Delta m}{A} = \sqrt{2k_p t} - k_v t \quad \text{Équation I-2}$$

avec  $k_v$  la constante de vitesse de volatilisation.

### 1.3.2.3. Impact de l'oxydation cyclique

En conditions réelles d'utilisation, les aciers sont souvent soumis à des oxydations cycliques (cycles de chauffage et refroidissement répétés). Ces cycles engendrent, lors du refroidissement, des contraintes thermiques impactant négativement l'intégrité de la couche d'oxyde formée pendant le maintien en température. En effet, du fait de la différence des coefficients d'expansion thermique du métal et des oxydes, des contraintes mécaniques sont engendrées dans la couche d'oxyde lors des étapes de refroidissement. Ces contraintes thermiques, additionnées aux contraintes de croissance des oxydes, provoquent des phénomènes de fissuration importants, pouvant conduire à un l'écaillage partiel ou total de la couche d'oxyde [103,110,157–161]. Ce phénomène est d'autant plus important que la vitesse de refroidissement est élevée et que la couche d'oxyde est épaisse. En effet, plus l'épaisseur de la couche d'oxyde est importante, plus l'énergie élastique est importante et moins la couche d'oxyde est capable d'accommoder les déformations. A la suite de l'écaillage, le substrat

métallique peut-être mis de nouveau à nu et va se réoxyder. Toutefois, cette nouvelle oxydation peut conduire à la formation d'oxydes moins protecteurs (pour le 316L, de Fe) du fait de l'appauvrissement de certains éléments nobles (ici, Cr) à la surface du métal [160,162]. La répétition des cycles thermiques peut par conséquent mener à une consommation plus rapide du métal et, à terme, accélérer la détérioration du substrat métallique. La vitesse d'écaillage, et par conséquent la perte du comportement protecteur de la couche d'oxyde, est d'autant plus importante que la fréquence des cycles est élevée [161]. Les résultats obtenus à la suite d'oxydations cycliques dépendent donc des paramètres de cyclage imposés. Les tests de cyclages thermiques sont donc souvent reconnus comme utilisés à titre qualitatifs étant donné qu'ils intègrent de nombreux effets tels que les cinétiques d'oxydation, l'évolution du substrat, les contraintes mécaniques ainsi que l'adhérence des couches d'oxydes [163].

De nombreux auteurs se sont intéressés au comportement en oxydation cyclique des aciers inoxydables, qu'ils soient ferritiques [110,159,164–169] ou austénitiques [110,159–162,164–166,168,170,171]. Quelques études rapportent le comportement en cyclage thermique de l'acier AISI 316L issu de la métallurgie conventionnelle [110,165].

El Messki [110] a étudié le vieillissement cyclique du 316L sous air entre 700 et 1000°C. Chaque cycle consiste à chauffer l'échantillon à la température d'oxydation pendant 20 h puis à le refroidir brutalement (150°C/min). Ces cycles sont répétés 50 fois, représentant un temps total en température de 1000h. El Messki met en évidence un comportement cinétique parabolique pour chaque température étudiée et cela tout au long des 50 cycles. Ce comportement est expliqué par la formation d'une couche continue et adhérente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ . La présence de Si et Mo le long des joints de grains du substrat ainsi qu'une augmentation de l'épaisseur des couches avec l'élévation de température sont aussi rapportées.

Lins *et al.* [165] rapportent les résultats obtenus suite à l'oxydation cyclique entre 600 et 800°C selon le programme suivant : sur les 30 premières minutes, les échantillons ont été chauffés puis refroidis sous air à des intervalles de 5 min, puis à des intervalles de 30 min jusqu'à 5 h d'oxydation, et enfin toutes les heures jusqu'à 20 h d'oxydation. Les auteurs observent la croissance, à toutes les températures étudiées, d'une couche d'oxyde composée de deux morphologies distinctes : l'une, située à l'interface oxyde/gaz, d'aspect vermiculaire, poreuses et riche en fer et l'autre, à l'interface oxyde/métal, formée de petits grains enrichis en chrome. En contradiction avec les résultats de El Messki, les analyses DRX effectuées par Lins *et al.* ont montré qu'après 20 h d'oxydation sous air à 800°C, la couche d'oxyde est principalement composée d'oxyde spinelle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  contenant du Ni, Mn et Cr, ainsi que de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ . De plus, Lins *et al.* rapportent un comportement parabolique jusqu'à 750°C uniquement.

Après 240 h d'oxydation cyclique à 900°C (20 h à haute température et 4 h à température ambiante), Bautista *et al.* [164] observent sur des échantillons de 316L issus de la métallurgie des poudres deux structures corindon  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  ainsi qu'une structure spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

### I.3.3. Oxydation sous air à haute température de l'acier AISI 316L issu de la fabrication additive

Il existe un nombre important d'articles portant sur la fabrication additive du 316L. Ces études s'intéressent principalement aux paramètres de fabrication et à leurs influences sur la microstructure, les propriétés mécaniques (**Tableau I-2**) ainsi que sur le comportement contre la corrosion aqueuse grandement influencé par la porosité des échantillons [20,29,38,39,98]. Comme le montre la **Figure I-18**, très peu de publications font état de la tenue à l'oxydation à haute température des matériaux élaborés par FA. Pourtant l'impact sur la durabilité à haute température des microstructures typiques de ces procédés de fabrication nécessite d'être étudié en conditions réelles d'utilisation (température, atmosphère, etc.).

Tableau I-2 : Tableau présentant des valeurs de certaines propriétés mécaniques du 316L selon son mode de mise en en forme.

Mode de mise en forme	Taille de grains ( $\mu\text{m}$ )	Dureté (HV)	Résistance à la traction (MPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Elongation (%)
Conventionnel	39 [172]	165 [31]	586 [173]	220 [173]	65 [173]
	61 [173]		450 [31]		
	91 $\pm$ 17 [31]		700 [174]		
	50 [174]				
SLM	25 [172] 13 $\pm$ 4 [31]	230 [31]	630 [31]	475 [31]	27 [31]

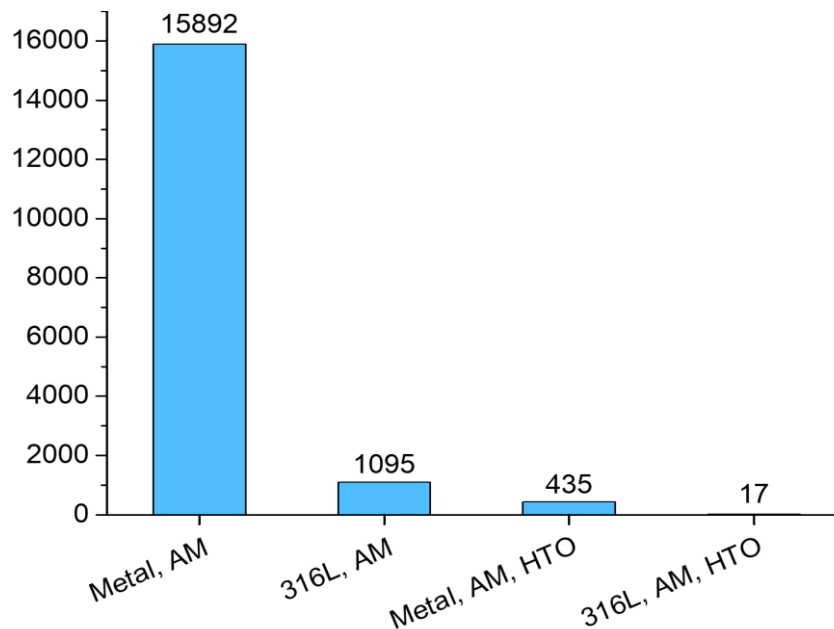


Figure I-18 : Nombre de publications en fonction du type de recherche sur Web of Science. Recherche dans toutes les bases de données avec les mots-clés : Metal, 316L, Additive Manufacturing (AM) et High Temperature Oxidation (HTO). Données du 29/09/2021

### I.3.3.1. Impact du procédé SLM sur la résistance envers l'oxydation à haute température des matériaux métalliques et cas du 316L

La majorité des études portant sur la corrosion à haute température des matériaux élaborés par fusion laser se concentre principalement sur les alliages de titane [176–179] et de nickel [180–183]. Zhou *et al.* [177] ont étudié le comportement à haute température dans l'air d'un alliage de Ti produit par fusion laser (Laser Beam Melting : LBM). En comparant avec des échantillons conventionnels de même composition, une meilleure résistance à l'oxydation a été mise en évidence pour les échantillons LBM après une exposition de 96 h à 700°C, avec une prise de masse deux fois plus faible. En parallèle, Casadebaigt *et al.* [179] ont rapporté que les cinétiques d'oxydation d'échantillons Ti-6Al-4V LBM et laminés sont similaires pour un vieillissement de 500 heures à des températures comprises entre 500°C et 600°C. Les valeurs de  $k_p$  correspondantes sont très proches. Juillet *et al.* [181] ont fait des observations similaires pour le superalliage de Ni IN-718 après des expositions pendant 48 heures sous air sec et sous argon entre 600°C et 800°C. Les auteurs ont montré que les échantillons SLM et forgés présentaient des comportements en oxydation comparables. Leurs conclusions sont en accord avec celles de Sanviemvongsak *et al.* [183] qui ont également observé des résistances à l'oxydation similaires d'alliages IN-718 exposé à 850°C sous air de laboratoire, mis en forme par fusion par faisceau d'électron (EBM) ou par forgeage. Sanviemvongsak *et al.* [183] ont également réalisé des tests d'oxydation sur des échantillons bruts de fabrication additive et possédant donc une rugosité de surface importante. Les auteurs ont observé que la rugosité de surface n'a qu'un impact limité sur la résistance à l'oxydation à haute température par rapport aux matériaux conventionnels. Leurs conclusions sont en accord avec celles de Kuner *et al.* [184] faites sur l'Hastelloy X élaboré par EBM et oxydé en conditions de cyclage thermique, selon des cycles de 100 h à 800°C, pendant 500 h sous air de laboratoire. Romedenne *et al.* [185] ont comparé la résistance à l'oxydation sous air sec de l'Hastelloy X forgé et élaboré SLM. Pour des expositions allant jusqu'à 1000 h à 950°C, les échantillons SLM ont montré une meilleure résistance que l'alliage forgé. Lyszkowski [186] a évalué la cinétique d'oxydation dans l'air à 1000°C et 1200°C d'un alliage Fe<sub>3</sub>Al mis en forme par Laser Engineered Net Shaping (LENS). Les échantillons LENS ont une résistance à l'oxydation similaire ou légèrement meilleure que des matériaux coulés de composition similaire.

Dans le cas de l'acier AISI 316L, les auteurs ne s'intéressent pas directement à l'oxydation à haute température, mais au post-traitement des pièces de FA dans un but d'homogénéisation de la microstructure par des phénomènes de restauration et de recristallisation. En effet, de manière plus générale, toutes les publications rapportent l'évolution microstructurale des substrats métalliques issus des procédés de FA pendant des maintiens à haute température de courtes durées (quelques heures). L'étude bibliographique montre que pour des températures inférieures à 800°C et des temps de maintiens allant jusqu'à 6 h, la microstructure du 316L SLM ne subit que très peu de modifications [81,187–196]. La microstructure cellulaire dendritique typique du procédé de fusion laser reste observable. Toutefois, le diamètre des cellules est susceptible de croître légèrement avec l'augmentation du temps de maintien et l'élévation de la température [81,81,188,192,196,197] alors que le taux de dislocations et par conséquent le taux de contraintes au sein du substrat diminue avec le maintien en température [187,188,196–199].

Tascioglu *et al.*[197] estiment que la température critique à partir de laquelle la microstructure du 316L commence à s'homogénéiser est de 850°C. Leurs travaux, effectués à 600, 850 et 1100°C sur des échantillons SLM, montrent qu'après des traitements thermiques



sous argon pendant 2 h, les « melt pools », ainsi que la structure cellulaire, commencent à ne plus être observables à partir de 850°C. A 1100°C, ces derniers ont totalement disparu laissant place à une microstructure recristallisée plus grossière et plus homogène.

De nombreux autres auteurs ont rapporté des observations similaires pour des températures supérieures à 800°C [81,188–193,196,197,199–202]. Salman *et al.* [188] ont montré que des traitements thermiques sous argon allant jusqu'à 6 h à 300, 600, 1000 et 1100°C engendrent une croissance des grains, une augmentation de la taille des cellules ainsi qu'une diminution du taux de dislocations de l'acier 316L SLM, qui sont d'autant plus importantes que la température est élevée. Cependant, à partir de 1000°C, la microstructure cellulaire typique du 316L SLM résultant du procédé SLM n'est rapidement plus observable. C'est aussi ce que rapportent Kamariah *et al.* [191] et Sistiaga *et al.* [198] après des maintiens de 2 h à 950 et 1100°C, De Bruycker *et al.* [192] après 2 h à 950°C ainsi que Kong *et al.* [193,200] après 30 min sous argon à 1050°C.

Lou *et al.* [189,190] rapportent qu'un traitement thermique du 316L LBM, effectué sous argon pendant 4 h à 955°C, conduit à une recristallisation partielle, estimée à 30 %. Selon Lou *et al.*, cette recristallisation partielle s'explique par la distribution non-uniforme des contraintes initiales au sein du matériau brut de FA. A la suite du traitement thermique, le matériau présente donc deux types de microstructures : l'une non-recristallisée et présentant la même structure cellulaire dendritique que lorsque le 316L SLM est recuit à des températures inférieures à 800°C, l'autre recristallisée, avec la présence de grains équiaxes plus grossiers et plus désorientés les uns par rapport aux autres, contenant des macles et libres de contraintes résiduelles. Ces observations ont également été rapportées par Yan *et al.* [202,203] après des traitements thermiques allant jusqu'à 2 h à la température de 1200°C.

Kong *et al.* [193,200,201] ont également mis en évidence l'évolution de la taille des grains, ainsi que de la désorientation au niveau des joints de grains, grâce à des expositions sous argon à 1050 et 1200°C sur des durées de 0,5, 1 et 2 h. Leurs résultats montrent que la taille des grains augmente lentement à 1050°C alors qu'elle est plus rapide et uniforme à 1200°C. De plus, à 1050°C, les angles de désorientation entre les grains ne changent presque pas. En comparaison, à 1200°C, les angles de désorientation entre les grains augmentent rapidement du fait de la recristallisation. La microstructure après 2 h à 1200°C est très proche de celle d'un acier 316L classique, *i.e.* composée de grains équiaxes, contenant des macles, avec une forte désorientation entre les grains (60°) et l'absence du réseau cellulaire-dendritique.

Après exposition à 800, 900 et 1100 °C sous argon pendant 1 h et à 1400°C pendant 6 min, Saeidi *et al.* [81,199] ont montré que la microstructure hiérarchique typique du 316L SLM reste stable jusqu'à 800°C malgré une diminution du taux de dislocations. De plus, les auteurs ont proposé un mécanisme pour l'évolution de la structure cellulaire lors de son exposition à des températures supérieures à 800°C [199]. Selon eux, lors du maintien en température (à 800-1100°C) du 316L SLM, les sous-structures adjacentes présentes au sein des plus gros grains (colonnaires) vont fusionner entre elles pour former des sous-structures de tailles plus importantes, mais toujours confinées au sein des grains macroscopiques. A des températures supérieures à 1200°C, la sous-structure cellulaire n'est plus observable car elle a laissé place à une nouvelle sous-structure composée de nouveaux grains de forme irrégulière et de taille supérieure à celle des cellules. A ce stade, cette nouvelle sous-structure

est toujours confinée dans les gros grains colonnaires. Au-dessus de 1200°C, les nouveaux grains croissent rapidement jusqu'à atteindre les dimensions des grains macroscopiques.

Certaines études se sont également intéressées à l'évolution ainsi qu'au rôle des nano-inclusions pendant les maintiens en température ; les observations qui ont été faites divergent. Puichaud *et al.* [194] mettent en évidence la cristallisation des inclusions MnSi lors d'un traitement thermique d'une heure sous argon à 700°C. Malgré le passage de l'état amorphe à un état cristallisé, la taille et la proportion de ces nano-inclusions restent similaires à celles du matériau initial. Kong *et al.* [201] rapportent qu'après avoir passé 2h à 1200°C, la forme et la quantité de nano-inclusions, composées principalement de Al, Si et O, ne changent pas, contrairement à leur composition. En effet, les auteurs observent une diminution du taux d'aluminium au sein des inclusions. Yan *et al.* [203] ont observé un grossissement des nano-inclusions de rhodonite ( $\text{MnSiO}_3$ ) après des traitements thermiques de 30 min à 1200°C. Au-delà de 1 h à 1200°C, les nanoparticules initialement sphériques sont devenues pour la plupart prismatiques et ont changé de composition. Elles sont désormais composées de  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . De plus, Yan *et al.* [202,203] ont montré que les nano-inclusions sont capables d'épingler les joints de grains (effet Zener), retardant le mouvement de ces derniers et, par conséquent, ralentissant la croissance des grains lors des traitements thermiques.

### **I.3.4. Impact de la porosité sur la résistance envers l'oxydation à haute température de l'acier 316L issu de la métallurgie des poudres**

Plusieurs auteurs rapportent l'impact du procédé de fabrication sur la résistance à la corrosion haute température de l'acier inoxydable 316L [164,204–211]. Il est observé que la tenue à haute température des échantillons élaborés par métallurgie des poudres est différente de celle des mêmes matériaux mis en forme de façon conventionnelle [164,205]. Les auteurs s'accordent tous sur le fait que cette différence de comportement est due à la présence de pores rapportés être souvent présents au sein de ces matériaux. Le matériau délimitant ces pores, qu'ils soient ouverts ou fermés, s'oxydera à haute température, changeant ainsi, selon les auteurs, le mécanisme d'oxydation et donc la nature des produits de corrosion formés [164]. Ainsi, l'oxyde  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , absent sur des échantillons de 316L classiques, a été rapporté sur des échantillons 316L frittés puis oxydés à haute température [164,204,206,207,211,212]. Cette phase est rapportée comme non protectrice et favorisant l'écaillage de la couche d'oxyde [164,206]. De plus, certains auteurs rapportent des vitesses d'oxydation ou des prises de masse supérieures pour les échantillons frittés (i.e., poreux) [142,210].

Bautista *et al.* [164,204] ont étudié le comportement face à l'oxydation isotherme et cyclique (24 h à haute température / 4 h à température ambiante) de l'acier 316L fritté. Le matériau contenant 15% de porosité résiduelle a été exposé à l'air entre 600 et 900°C pendant 240 h. Que ce soit en conditions isothermes ou cycliques, les résultats sont similaires à la précision près que l'oxydation cyclique engendre un plus grand pourcentage d'écaillage de la couche d'oxyde. Après 240 h d'exposition à haute température, la couche d'oxyde formée à la surface du métal comprend trois sous-couches distinctes. La première, poreuse, située à l'interface oxyde/air, est composée d'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La deuxième sous-couche est un oxyde spinel poreux  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , à la différence d'un 316L conventionnel. La troisième sous-couche, moins poreuse que les deux précédentes, est formée de  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  et se trouve en

contact avec le substrat. De plus, Bautista *et al.* mettent également en évidence l'oxydation des pores au sein du métal. Ils rapportent que ceux-ci se corrodent de la même manière que la surface à l'exception de la présence de la phase  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Lee *et al.* [206,207] et Kim *et al.* [211] rapportent exactement les mêmes résultats sur un acier 316L fritté (contenant 15 % de porosité résiduelle) oxydé sous air à 900°C pendant 210 heures.

Bautista *et al.* [164] expliquent la formation de la phase  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  dans la zone intermédiaire de la couche d'oxyde et l'absence de cette phase dans les pores oxydés du substrat. D'après eux, les pores ouverts permettent à l'oxygène de diffuser au sein de la couche d'oxyde et ainsi de réagir avec le métal. Du fait de l'oxydation privilégiée du Cr et du Fe, le Ni se retrouve en quantité suffisamment importante pour former l'oxyde spinel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Ce phénomène n'est pas observé pour les pores fermés au sein du substrat car la quantité d'oxygène présent est trop faible. Thermodynamiquement, le Fe et le Cr s'oxyderont préférentiellement au Ni, expliquant la présence de Ni sous forme de substrat métallique enrichi en nickel.

Des résultats similaires ont été rapportés par Peruzo *et al.* [212] pour l'acier 316L contenant 8 et 15 % de porosité résiduelle après 12 cycles d'oxydation sous air composés d'un palier de 8h à 900°C suivi d'un refroidissement rapide à température ambiante. En effet, les auteurs mettent en évidence une couche d'oxydes mixte, riche en Fe et Ni dans sa partie externe, riche en Cr dans sa partie interne et contenant Cr, Fe et Ni dans une région intermédiaire. D'après des analyses DRX, la couche d'oxydes est composée de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiCrFeO}_4$ .

Sobral *et al.* [210] observent des résultats différents sur un acier 316L fritté et oxydé à 900°C sous air. Leurs observations sont proches des résultats obtenus pour des échantillons de 316L classiques. En effet, ils ne constatent pas la présence de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  entre la couche d'oxyde interne riche en Cr et celle externe riche en Fe, respectivement identifiées par DRX comme  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ce résultat peut être expliqué par le taux de porosité après frittage, de 5 %, plus faible que dans les études citées ci-dessus. De plus, Sobral *et al.*, en accord avec Molin *et al.* [142], montrent que la réactivité d'un acier 316L contenant 4 % de porosité est supérieure d'au moins un ordre de grandeur par rapport à celle d'un 316L dense.

Molin *et al.* [142] ont observé, sur un acier 316L poreux, qu'une oxydation de 65 h à des températures inférieures à 700°C menait principalement à la formation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A des températures comprises entre 700 et 900°C, une couche de  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  a également été observée.

## I.4. Synthèse

L'étude bibliographique présentée au cours de ce chapitre a permis, dans un premier temps, de démontrer et d'expliquer l'intérêt croissant pour la fabrication additive métallique. Il est clair que ces procédés d'élaboration représentent, dans le contexte économique et environnemental actuel, un des enjeux majeurs de l'industrie du XXI<sup>ème</sup> siècle.

Dans un second temps, l'accent a été porté sur l'acier inoxydable austénitique AISI 316L, élaboré de façon conventionnelle, et sur sa tenue face à la corrosion à haute température (650°C-1000°C). Les études ont montré que lorsque cet alliage commercial est exposé à l'air, une couche continue d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  se forme à la surface du métal selon une cinétique parabolique. Cette couche d'oxydes protectrice voit sa protection diminuer avec l'apparition de nodules d'oxydes de fer non protecteurs, se formant aux plus hautes températures et/ou longs temps de maintien. La croissance de ces oxydes se traduit par une cinétique d'oxydation linéaire. L'impact de la vapeur d'eau s'est révélé être négatif : plus l'atmosphère contenant de l' $\text{O}_2$  est enrichie en vapeur d'eau, plus le phénomène de breakaway, et donc la perte du comportement protecteur de la couche d'oxyde, intervient rapidement lors de l'oxydation. De même, le cyclage thermique va favoriser les phénomènes d'écaillage, engendrant une accélération de la consommation du métal et une diminution de la durabilité du 316L à haute température. En parallèle de la formation des oxydes, de nombreux phénomènes prennent place au sein du substrat. Les études rapportent des évolutions microstructurales avec la formation possible de carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et de phases intermétalliques  $\sigma$ ,  $\chi$  et  $\eta$  en fonction de la température et de la durée de l'exposition.

Enfin, l'impact du procédé de fabrication additive par fusion laser sur lit de poudre (SLM) sur les propriétés du 316L a été mis en évidence. La microstructure du 316L élaboré par SLM est largement documentée à l'heure actuelle. Cette dernière présente une certaine hiérarchie de structure : de larges grains colonnaires allant jusqu'à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  de longueur le long de la direction de fabrication de la pièce, au sein desquels se trouve une sous-structure cellulaire en nid d'abeilles ( $\varnothing_{\text{cellule}} \approx 0,5 \mu\text{m}$ ). Cette sous-structure cellulaire formée de dislocations enchevêtrées et contenant de nombreuses nano-inclusions sphériques va subir des modifications en fonction de la durée et de la température de vieillissement :

- diminution du taux de dislocations,
- augmentation du diamètre des cellules,
- augmentation des angles de désorientations,
- formation de macles,
- conversion de la structure cellulaire-dendritique en une microstructure de grains équiaxes plus grossiers.

Malgré de nombreuses études sur les propriétés mécaniques du 316L SLM, rapportées comme meilleures que celle du 316L conventionnel, l'impact de sa microstructure sur la durabilité à haute température du 316L SLM n'a encore jamais été rapporté.



# Chapitre II : Techniques expérimentales

<b>II.1. Matériau.....</b>	<b>46</b>
II.1.1. Acier 316L laminé .....	46
II.1.2. Acier 316L élaboré par SLM.....	47
<b>II.2. Tests d'oxydation à haute température.....</b>	<b>49</b>
II.2.1. Préparation des échantillons pour l'oxydation .....	49
II.2.2. Tests d'oxydation à haute température .....	49
II.2.2.1. Oxydation isotherme de courte durée .....	49
II.2.2.2. Oxydation isotherme de longue durée .....	50
II.2.2.3. Oxydation isotherme sous air enrichi en vapeur d'eau.....	50
II.2.2.4. Oxydation cyclique sous air de laboratoire .....	51
II.2.2.5. Marquage isotopique sous $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ .....	52
<b>II.3. Techniques de caractérisation .....</b>	<b>53</b>
II.3.1. Microscope Optique (MO) .....	53
II.3.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	53
II.3.3. Electron BackScattered Diffraction (EBSD).....	54
II.3.4. Microscope Electronique en Transmission (MET) .....	55
II.3.5. Diffraction des Rayons X (DRX).....	55
II.3.5.1. Identification des phases cristallines.....	55
II.3.5.2. Texture cristallographique .....	56
II.3.5.3. Détermination des contraintes résiduelles .....	56
II.3.6. Spectromètre de Masse d'Ions Secondaire (SIMS).....	56
II.3.7. Microdureté Vickers (HV) .....	57

## II.1. Matériau

L'acier choisi pour cette étude est l'acier inoxydable austénitique AISI 316L. Cette nuance étant réputée comme relativement difficile à usiner [213], son élaboration par SLM apporte un réel intérêt technique et économique. Sa faible teneur en carbone (<0,03 %mass.) lui confère une bonne soudabilité, le rendant très intéressante pour le procédé SLM. De plus, cet acier est beaucoup étudié dans la littérature car largement utilisé dans l'industrie nucléaire, l'industrie pétrolière, l'équipement marin ou encore le biomédical en raison de ses bonnes propriétés mécaniques combinées à une bonne résistance envers la corrosion [30,33,34].

Dans ce travail de thèse, la résistance envers la corrosion à haute température des échantillons d'acier 316L issus du procédé de fabrication additive SLM a été évaluée et comparée à celle d'échantillons 316L laminés, utilisés en tant que référence.

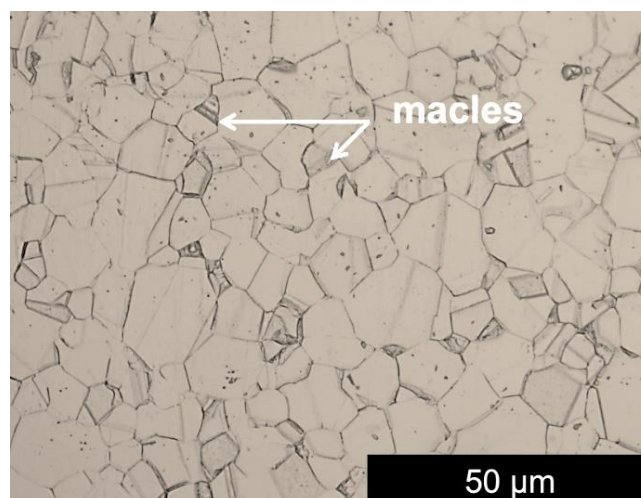
### II.1.1. Acier 316L laminé

Les échantillons de 316L issus du procédé de laminage ont été fournis par Arcelor Mittal sous forme de plaques rectangulaires (100 mm x 10 mm x 1 mm). La composition élémentaire, en pourcentage massique, donnée par le fournisseur et déterminée par spectroscopie de fluorescence X, est indiquée dans le **Tableau II-1**.

**Tableau II-1 : Composition chimique en pourcentage massique de l'acier 316L laminé selon le fournisseur Arcelor Mittal et déterminée par spectroscopie de fluorescence X**

Éléments	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	C	P	S	N	Fe
Fournisseur	17,37	11,025	2,16	1,64	0,564	0,15	0,025	0,014	0,002	/	Bal.
Fluorescence X	17,53	11,20	2,12	1,69	0,38	0,35	n.c.	468ppm	/	n.c.	Bal.

La microstructure de l'acier 316L laminé (**Figure II-1**) est typique des aciers inoxydables laminés. En effet, elle correspond à une structure régulière composée de grains hexagonaux de taille comprise entre 15 et 30  $\mu\text{m}$ . De plus, et en accord avec la littérature, de nombreuses macles sont présentes.

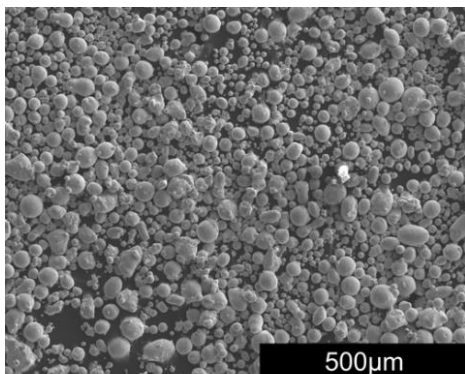


**Figure II-1 : Micrographie optique de l'acier AISI 316L mis en en forme par le procédé de laminage après une attaque chimique de 15 secondes par une solution d'HCl et d'HNO<sub>3</sub> (1 vol. : 1 vol.)**

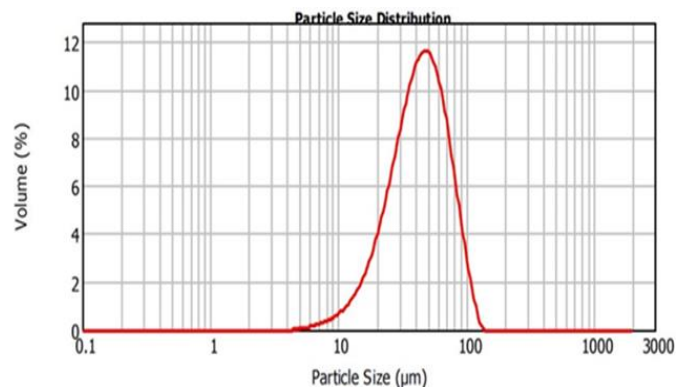
### II.1.2. Acier 316L élaboré par SLM

Les échantillons issus du procédé SLM ont été élaborés par BV PROTO<sup>2</sup> à l'aide d'une machine EOS M280 équipée d'un laser Yb de puissance 200 W et de diamètre 100  $\mu\text{m}$ . Les paramètres du processus de fabrication ont été préalablement optimisés par BV PROTO afin d'atteindre un taux de porosité résiduelle inférieur à 1 %.

La matière première utilisée est une poudre sphérique d'acier AISI 316L (**Figure II-2**) atomisée à l'argon et de distribution granulométrique moyenne de 44  $\mu\text{m}$  (**Figure II-3**). Cette poudre a été fournie par Aubert & Duval et sa composition chimique est présentée dans le **Tableau II-2**.



**Figure II-2** : Image MEB de la poudre de 316L utilisée pour la fabrication des échantillons de 316L par SLM



**Figure II-3** : Analyse granulométrique de la poudre de 316L utilisée dans le procédé SLM

**Tableau II-2** : Composition élémentaire en pourcentage massique de la poudre utilisée pour élaborer les échantillons SLM selon le fournisseur Aubert & Duval et du matériau final déterminée par spectroscopie de fluorescence X

Éléments	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	S	N	Fe
Poudre	18,0	12,0	2,3	0,029	0,47	0,01	≤0,045	≤0,005	0,014	Bal.
Echantillons	18,11	11,97	2,32	0,18	0,52	n.c	/	183 ppm	n.c	Bal.

Deux types d'échantillons SLM ont été élaborés (**Figure II-4**) afin de tester l'impact de la morphologie des pièces sur les propriétés de l'acier mis en forme : des barreaux de dimensions 50 mm x 10 mm x 10 mm et des murs verticaux de 10 mm x 10 mm x 1,5 mm (**Figure II-4a**). Des tranches d'environ 1 mm d'épaisseur, appelés sections SLM, ont été extraites perpendiculairement et parallèlement à la direction de fabrication du barreau (**Figure II-4b**) et représentent le premier type d'échantillon SLM. Les seconds échantillons, appelés murs SLM, sont, eux, utilisés sans découpe, après un polissage de surface (qui sera détaillé en **Partie II.2.1.** ). Il faut noter que la rugosité de surface des échantillons bruts de fabrication additive reste importante du fait de la présence de particules de poudres à la surface de ces derniers, comme présenté dans la **Figure II-5**.

<sup>2</sup> Société de prototypage et de fabrication rapide de pièces métalliques, via le procédé de fabrication laser sur lit de poudre, basée à Sévenans, France.



La microstructure des échantillons AISI 316L élaborés par SLM, que ce soit celle des murs ou des sections, est caractéristique des aciers inoxydables élaborés par fusion laser. Comme détaillé dans le **Chapitre I**, la microstructure du 316L élaboré par SLM présente une certaine hiérarchie de structure (**Figure II-6**).

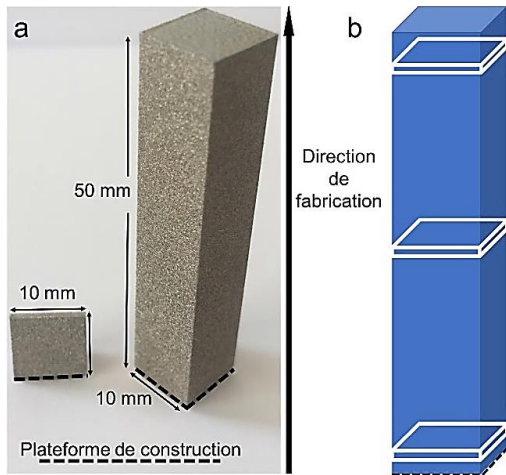


Figure II-4 : (a) Image des deux types d'échantillons de 316L SLM élaborés par BV PROTO, (b) schéma de découpe des sections SLM provenant des barreaux SLM

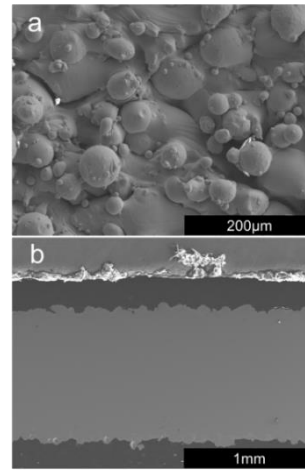


Figure II-5 : Micrographie MEB des échantillons bruts de SLM observés (a) en surface et (b) en coupe transverse

A l'échelle macroscopique, on retrouve à la fois les traces de passage du laser mais aussi des bains de fusion solidifiés (selon si le plan est perpendiculaire ou parallèle à la direction de fabrication), représentatives de la stratégie de fabrication et présentant une structure similaire à un matériau soudé (**Figure II-6a,b**). Ces bains de fusion peuvent être vus comme des superstructures, lesquelles présentent plusieurs sous-structures orientées différemment en fonction du gradient de température et de la vitesse de refroidissement (**Figure II-6c**). Parmi ces sous-structures, une structure cellulaire avec un espacement intercellulaire descendant jusqu'à 0,5 µm, typique de ce mode d'élaboration, a été identifiée (**Figure II-6d**).

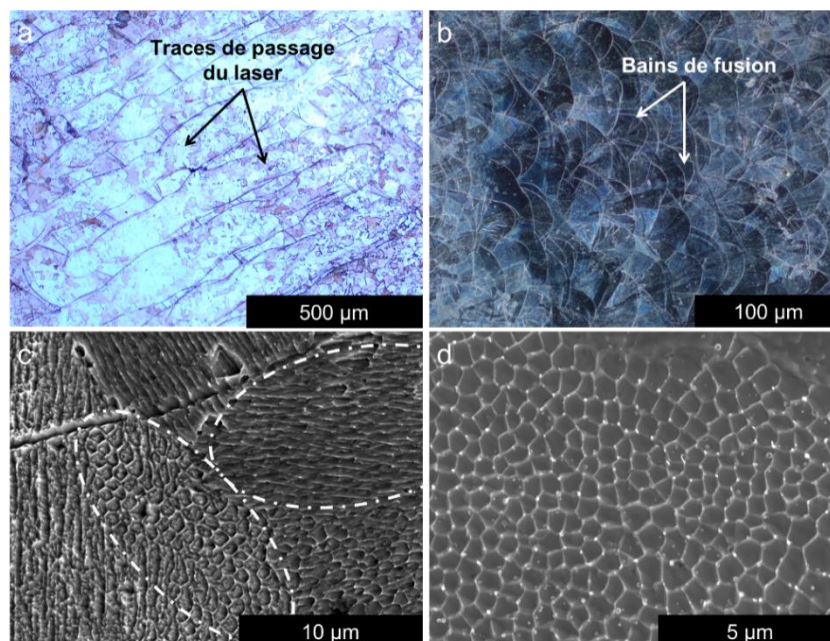


Figure II-6 : Micrographies optiques (a,b) et images MEB (c,d) des échantillons 316L SLM après attaque chimique de 30 s par un mélange  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (1vol. : 1vol.)

## II.2. Tests d'oxydation à haute température

Différentes atmosphères oxydantes ont été utilisées afin d'étudier l'impact du procédé de fabrication sur le comportement envers l'oxydation à haute température de l'acier 316L. Les expériences d'oxydation se sont déroulées à la fois dans des conditions isothermes sous air sec, sous air de laboratoire ainsi que sous air enrichi en vapeur d'eau, mais également dans des conditions d'oxydation cyclique sous air de laboratoire.

### II.2.1. Préparation des échantillons pour l'oxydation

Chaque échantillon, laminé ou issu du procédé SLM, exposé à haute température a été préalablement préparé selon le protocole suivant :

- a) découpe à l'aide d'une tronçonneuse PRESI MECATOME T201, afin d'obtenir des échantillons de dimensions approximatives 10 mm x 10 mm x 1 mm ;
- b) polissage de toutes les faces des échantillons au papier SiC jusqu'au grade P1000 de la norme FEPA<sup>3</sup> afin de s'affranchir de la rugosité de surface qui s'avère être importante pour les échantillons issus du procédé SLM (**Figure II-5**) ;
- c) prise de côtes à l'aide d'un pied à coulisse digital Fischer ( $\pm 0,01$  mm) dans le but de déterminer la surface totale de chaque échantillon ;
- d) nettoyage des échantillons à l'éthanol à l'aide d'un bac à ultrasons ;
- e) détermination de la masse initiale des échantillons à l'aide d'une balance Mettler Toledo ( $\pm 0,1$  mg).

Certain murs SLM ont toutefois été utilisés à l'état brut de fabrication afin d'étudier l'impact de l'état de surface sur la résistance à la corrosion haute température.

### II.2.2. Tests d'oxydation à haute température

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, deux échantillons ont été utilisés pour chaque test de vieillissement à haute température.

#### II.2.2.1. Oxydation isotherme de courte durée

Des analyses thermogravimétriques de courtes durées (100 h) ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance SETSYS Evolution SETARAM (**Figure II-7**). Les échantillons, préalablement percés, sont suspendus à un fil en platine dans l'enceinte réactionnelle. Les tests d'oxydation, entre 700 et 1000°C, ont été effectués sous flux d'air synthétique de 38 mL.min<sup>-1</sup> et avec une rampe de montée en température de 10°C/min. La descente en température, à la vitesse de 10°C/min, a été effectuée sous un flux d'argon de 38 mL.min<sup>-1</sup>.

---

<sup>3</sup> Fédération Européenne des Producteurs d'Abrasifs. Selon cette échelle, les indications de grain sont précédées par la lettre « P ». Le nombre suivant la lettre P précise le nombre de grains abrasifs par (unité de surface)<sup>2</sup>.

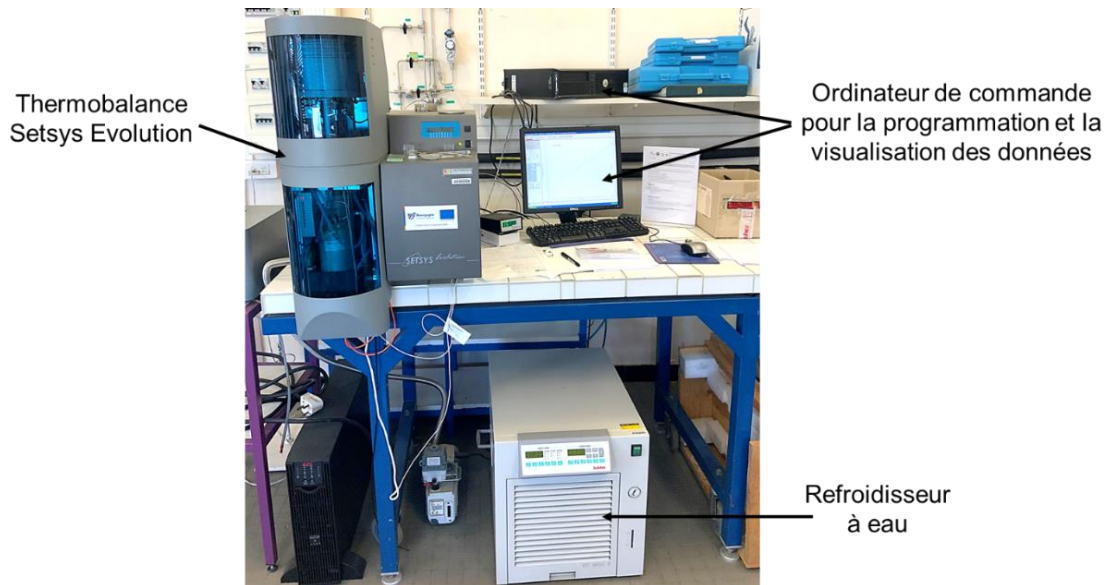


Figure II-7 : Thermobalance SETSYS Evolution de SETARAM utilisée pour les tests d'oxydation de courte durée

### II.2.2.2. Oxydation isotherme de longue durée

Le comportement des alliages 316L a également été étudié sur des durées allant jusqu'à 10 000 heures ( $\approx$  1 an et 2 mois) aux températures de 800 et 900°C. Ces expériences ont été réalisées sous air de laboratoire dans un four à moufle Carbolite équipé d'un contrôleur Eurotherm. Chaque échantillon a été placé dans un creuset en alumine, pesé seul et avec son creuset, puis enfourné pour des durées de 100, 200, 500, 1000, 3000, 5000 et 10 000 heures. Une fois le temps de maintien terminé, l'échantillon est sorti du four et refroidi à l'air ambiant. L'échantillon est ensuite pesé dans son creuset, mais aussi seul, afin de prendre en compte d'éventuels phénomènes d'écaillage. La prise de masse surfacique correspondante est ensuite représentée en fonction du temps sur une courbe  $\frac{\Delta m}{S} = f(t)$ .

### II.2.2.3. Oxydation isotherme sous air enrichi en vapeur d'eau

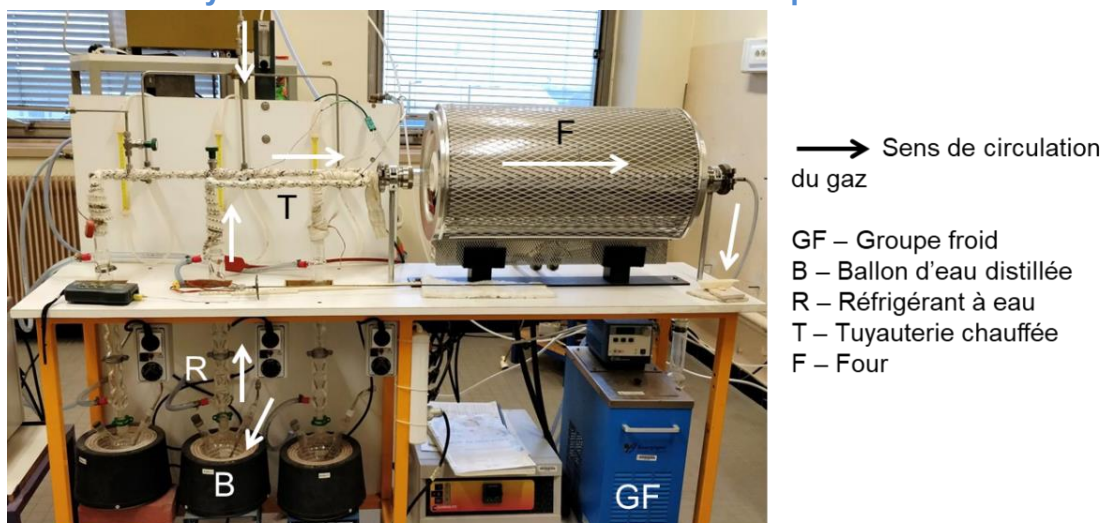


Figure II-8 : Montage d'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau (tiré de [214])

Des tests d'oxydation sous air synthétique enrichi avec 10 %vol. H<sub>2</sub>O ont également été réalisés dans le but d'évaluer l'impact de la vapeur d'eau sur le comportement à haute température des différents échantillons 316L. Le choix d'un taux de 10% volumique a été fait afin d'avoir une atmosphère beaucoup plus riche en vapeur d'eau que l'atmosphère ambiante (à 900°C), contenant entre 0 et 5 % volumique selon les conditions météorologiques. De plus, ce choix a également été fait afin de pouvoir comparer les résultats de la présente étude avec ceux issus de la littérature [116,118,128,129,131]; en effet, certains auteurs rapportent des résultats obtenus dans une atmosphère contenant un taux de vapeur d'eau de 10 %.

L'enrichissement de l'air synthétique en vapeur d'eau est réalisé à l'aide du montage présenté en **Figure II-8**. Le gaz circulant avec un flux de 10 mL.min<sup>-1</sup> passe à travers un ballon d'eau distillée chauffé à 90°C (B) permettant de saturer l'air en vapeur d'eau. Le gaz saturé en vapeur d'eau traverse ensuite le réfrigérant tempéré à 29°C (R) par le groupe froid (GF), fixant ainsi l'hygrométrie à 10 % [215]. L'air enrichi à 10 %vol. de vapeur d'eau se dirige ensuite vers le four à travers des tuyaux de circulation chauffés à 80°C (T) pour éviter toute recondensation et perte d'humidité sur des parois froides. Enfin, le gaz à l'hygrométrie souhaitée traverse le tube en quartz du four tubulaire Carbolite (F) où sont disposés les échantillons. Le four est équipé d'un contrôleur Eurotherm permettant de contrôler la température d'oxydation, qui est de 900°C dans le cadre de la présente étude.

### II.2.2.4. Oxydation cyclique sous air de laboratoire

Afin d'approcher le plus possible les conditions réelles d'utilisation de l'acier 316L, des expériences en condition de cyclage thermique ont également été effectuées. Les échantillons ont été placés dans le tube en quartz du dispositif présenté en **Figure II-9**. Grâce au déplacement du four tubulaire sur une vis sans fin (actionné par un moteur électrique), les échantillons subissent des cycles de chauffage/refroidissement de 2 h. Après avoir passé 1 heure à haute température (900°C), le four se déplace et les échantillons refroidissent pendant 1 heure. Une fois l'heure de refroidissement passée, le four se déplace de nouveau au niveau des échantillons et un nouveau cycle à haute température commence.

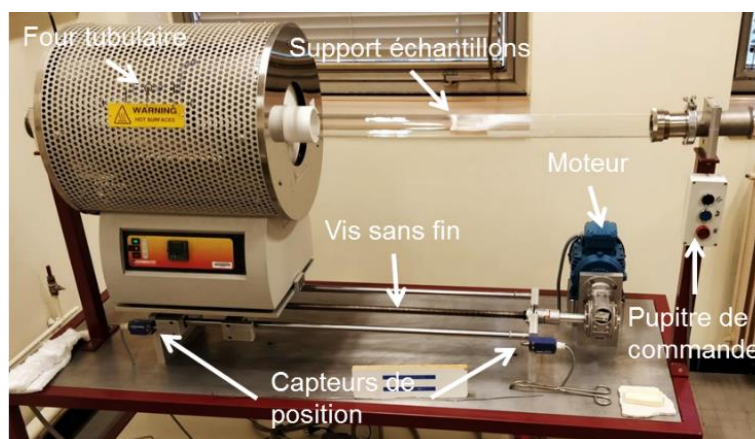


Figure II-9 : Banc de cyclage thermique utilisé pour imposer les cycles chaud/froid [214]

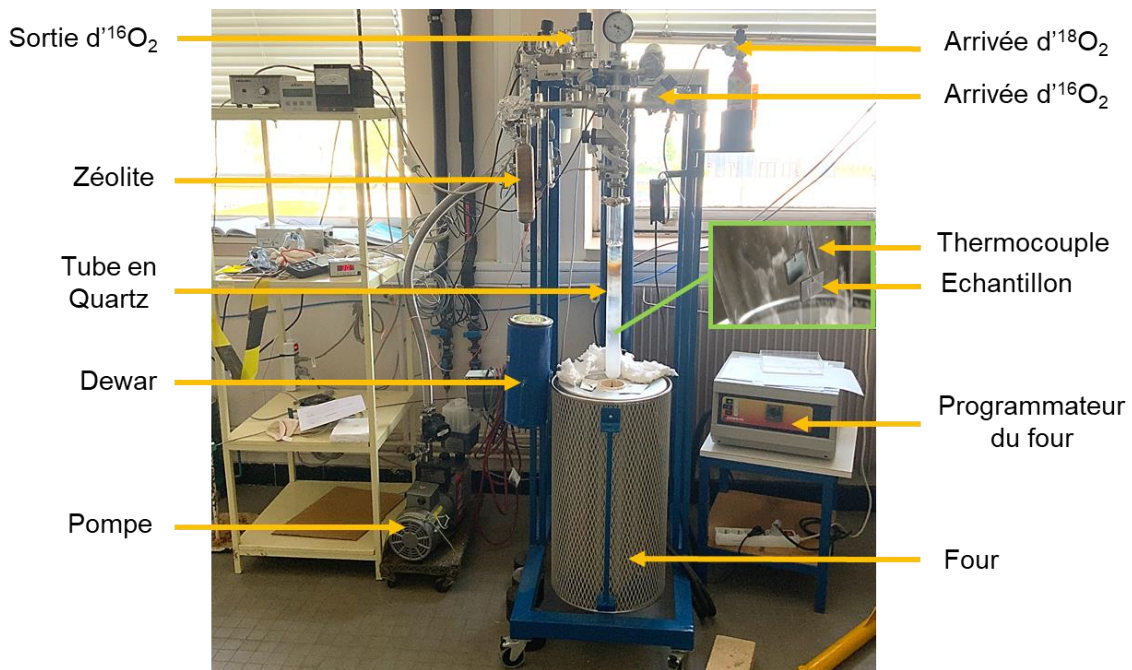
Comme pour les expériences de longues durées, les échantillons ont été placés dans des creusets en alumine, lesquels ont été déposés sur un support en stumatite. L'ensemble creuset-échantillon ainsi que l'échantillon seul sont pesés lorsque ceux-ci sont à température ambiante afin de déterminer respectivement les prises de masses brute et nette. Ces deux prises de masse diffèrent par la prise en compte ou non des éventuelles écailles d'oxyde se trouvant dans le creuset en alumine. La différence éventuelle entre les deux courbes de prise

de masse en fonction du temps témoigne donc de l'écaillage de la couche d'oxyde intervenant lors du refroidissement.

### II.2.2.5. Marquage isotopique sous $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$

La formation d'une couche d'oxyde à la surface d'un alliage métallique résulte de processus diffusionnels qui peuvent être cationique, anionique ou mixte cationique-anionique. Afin de connaître le mécanisme de croissance qui régit la formation des oxydes à la surface des échantillons de 316L étudiés, des expériences de marquage isotopiques sous  $^{18}\text{O}_2$  et  $^{16}\text{O}_2$  ont été réalisées à  $900^\circ\text{C}$  à l'aide de l'appareil présenté en **Figure II-10** et selon le protocole suivant :

- i. introduction des échantillons dans l'enceinte réactive (tube en quartz) ;
- ii. mise sous vide ( $P = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mbar) du tube contenant les échantillons ;
- iii. introduction de 200 mbar (à  $25^\circ\text{C}$ ) d' $^{18}\text{O}_2$  ;
- iv. montée en température du four à  $900^\circ\text{C}$  (mesurée au niveau des échantillons) ;
- v. oxydation sous  $^{18}\text{O}_2$  pendant 9 h ;
- vi. pompage de l' $^{18}\text{O}_2$  par la zéolite refroidie à l'azote liquide ;
- vii. mise sous vide ( $P = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mbar) en 10 minutes du tube contenant les échantillons ;
- viii. introduction de 300 mbar (à  $900^\circ\text{C}$ ) d' $^{16}\text{O}_2$  ;
- ix. oxydation sous  $^{16}\text{O}_2$  pendant 15 h à  $900^\circ\text{C}$  ;
- x. descente en température du four ;
- xi. une fois les échantillons à  $T=25^\circ\text{C}$ , mise sous pression atmosphérique du tube et sortie des échantillons.



**Figure II-10 : Image et description du montage expérimental utilisé afin de réaliser les expériences de marquage isotopique sous  $^{18}\text{O}_2 / ^{16}\text{O}_2$**

Les aciers, introduits ensemble dans l'enceinte réactive, ont été oxydés sous  $^{18}\text{O}_2$  pendant 9 h puis sous  $^{16}\text{O}_2$  pendant 15 h afin de faire croître deux couches d'environ 500 nm d'épaisseur pour une épaisseur totale d'environ  $1\ \mu\text{m}$  (déterminée à l'aide des courbes thermogravimétriques de la **section III-1.1**).

Une fois les oxydations sous  $^{18}\text{O}_2$  et  $^{16}\text{O}_2$  effectuées, l'analyse par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaire-SIMS (**section II.3.6**) des échantillons permet d'étudier la répartition de ces deux isotopes au sein des couches d'oxydes et par conséquent de mettre en évidence les mécanismes d'oxydation.

### II.3. Techniques de caractérisation

Les échantillons oxydés dans les conditions présentées ci-dessus ont été caractérisés systématiquement afin d'identifier la morphologie et la composition des couches d'oxydes formées, mais également une éventuelle évolution du substrat métallique suite au vieillissement.

#### II.3.1. Microscope Optique (MO)

La microstructure initiale des échantillons à l'échelle macroscopique a été caractérisée à l'aide d'un microscope optique OLYMPUS BX51 TRF couplé à une caméra OLYMPUS SC100. Avant les observations, la microstructure a été révélée à l'aide d'une attaque chimique de 30 secondes par un mélange  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (1vol. : 1vol.) sur des échantillons préalablement polis jusqu'à l'état miroir (1  $\mu\text{m}$ ) à l'aide d'une suspension de silice colloïdale.

#### II.3.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a principalement été utilisée pour caractériser les couches d'oxydes formées lors de l'exposition à haute température, en surface et en coupe transverse, mais également pour suivre l'évolution des substrats métalliques suite au vieillissement. Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés sous une tension d'accélération de 15 kV :

- un appareil HITACHI SU8230 équipé d'une sonde Thermo-Scientific UltraDry pour analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)
- un appareil JEOL JSM-7600F à émission de champ (FEG), équipé d'un détecteur EDX Oxford Instrument.

Dans un premier temps, la morphologie de surface des couches d'oxydes a été observée. Dans un second temps, la caractérisation en coupe transverse des échantillons a systématiquement été réalisée. Pour cela, les échantillons ont été préparés de la manière suivante : une fine couche d'or a été déposée, par volatilisation, à la surface des échantillons oxydés dans le but de rendre les oxydes conducteurs électriques. Un dépôt électrolytique de cuivre (35  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pendant 20 min) a ensuite été réalisé, afin d'assurer l'intégralité de la couche lors des opérations futures. Pour finir, les échantillons ont été enrobés dans une résine phénolique conductrice à l'aide de l'enrobeuse à chaud PRESI Mecapress3 avant d'être polis jusqu'à l'état miroir (1  $\mu\text{m}$ ) grâce à la polisseuse automatique ATM GmbH Saphir 520 de chez ESCIL.

L'étude en coupe transverse, réalisée en électrons rétrodiffusés, a permis de caractériser l'épaisseur des couches d'oxyde et d'identifier leur composition chimique. Des cartographies chimiques élémentaires et des profils de concentrations chimiques ont été acquis par EDX afin de connaître la répartition des éléments dans la couche d'oxyde. Un intérêt particulier a été porté à la concentration en chrome dans la partie externe du substrat métallique, de manière à identifier d'éventuels appauvrissements en cet élément du fait de l'oxydation. Lorsqu'il y avait un gradient de concentration en chrome, les profils de concentration chimique, associés à la seconde loi de Fick (**Équation II-1**), ont été utilisés pour déterminer le coefficient de diffusion apparent ( $D_{app}$ ) du chrome dans l'alliage :

$$\frac{C(x,t)-C_s}{C_0-C_s} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{app}t}}\right) \quad \text{Équation II-1}$$

avec  $C(x, t)$  la concentration à la distance  $x$  de la surface,  $C_0$  la concentration initiale,  $C_s$  la concentration à la surface du métal (*i.e.*, à l'interface métal/oxyde) et  $t$  le temps de diffusion. Il est à noter que l'**Équation II-1** néglige la récession de la surface.

### II.3.3. Electron BackScattered Diffraction (EBSD)

L'évolution de la microstructure des substrats métalliques (taille des grains, défauts, nature des phases minoritaires) a été suivie par des analyses de diffraction d'électrons rétrodiffusés (Electron BackScattered Diffraction, EBSD). Ces analyses ont pour but d'étudier les phénomènes de restauration et de recristallisation entrant en jeu lors de l'exposition à haute température.

Deux microscopes électroniques à balayage équipés de systèmes EBSD ont été utilisés dans le cadre de ce travail :

- un appareil JEOL JSM-7600F, sous 20 kV de tension et 3 à 5 nA d'intensité, équipé d'un système EBSD TSL EDAX, avec caméra Digiview4 et utilisant le logiciel d'acquisition Data Collection 7 avec correction de champ magnétique,
- un appareil Zeiss Auriga 40 du laboratoire LEM3 de METZ, équipé d'un détecteur Oxford Symmetry sous une tension de 15 kV et d'une intensité d'environ 2 nA. Le dépouillement des données a été réalisé à l'aide du logiciel ATEX [216].

L'analyse EBSD nécessite une préparation spécifique afin d'obtenir des clichés de diffraction exploitables. En effet, les échantillons doivent présenter un état de surface exempt de toute trace d'écaillage liées au polissage. Préalablement enrobés en résine conductrice, les échantillons ont été polis à l'état miroir, en terminant à l'aide d'une solution de silice colloïdale de 0,3  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le polissage a été poursuivi pendant 2 h à l'aide d'une polisseuse vibrante Buehler VibroMET 2 avec une solution de polissage MasterMET 2.

Les données EBSD ont été dépouillées à l'aide des logiciels OIM Analysis 8 et ATEX.

Des échantillons 316L bruts de laminage et bruts de SLM ont été analysés, dans un premier temps, en coupe transverse. Afin d'étudier l'évolution de la microstructure lors du processus d'oxydation, des échantillons laminé et SLM ont également été analysés après

oxydation de 1000 h à 900°C. Dans ce dernier cas, l'intérêt s'est porté sur les substrats métalliques ainsi que sur les couches d'oxydes.

### II.3.4. Microscope Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été utilisée afin de caractériser finement la microstructure des échantillons avant oxydation et après oxydation sous air de laboratoire à 900°C pendant 1000 heures.

Les échantillons non oxydés ont été amincis par meulage concave jusqu'à atteindre une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  avant d'être percés par abrasion ionique ( $\text{Ar}^+$ ) à l'aide de l'instrument Gatan Model 691- Precision Ion Polishing System (PIPS).

L'analyse des échantillons non oxydés a été réalisée à l'aide d'un microscope JEOL JEM 2100F couplé à une sonde EDX XFlash® 5030 de Brüker AXS sous une tension d'accélération de 200 kV.

Dans les cas des échantillons oxydés 1000 h sous air de laboratoire à 900°C, des lames ont été extraites par Focussed Ion Beam (FIB) sur la plateforme Raimond Castaing à Toulouse. Deux lames ont été prélevées pour chaque échantillon, une première à l'interface métal/oxyde (partie interne de la couche d'oxyde + interface métal/oxydes) et une deuxième au cœur du matériaux métallique. Les lames FIB ont été préparées à l'aide d'un MEB/FIB HELIOS NanoLab 600i-ThermoFisher sous une tension de 30 kV. L'amincissement des lames, initialement de taille 20  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ , a été réalisé *in situ* par faisceau d'ions Galium sous un angle de 52° afin d'obtenir une lame d'épaisseur comprise entre 50 et 100 nm et de dimensions latérales de 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ .

Les lames FIB ont été analysées à la plateforme Castaing à Toulouse sur un appareil identique et dans les mêmes conditions que les lames préparées mécaniquement à partir des échantillons non oxydés.

### II.3.5. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X a été utilisée pour identifier la nature des phases composant les échantillons de départ et les couches d'oxydes se formant à leur surface, mais également pour la caractérisation des substrats métalliques en termes d'orientation cristallographique ou de contraintes résiduelles de surface.

#### II.3.5.1. Identification des phases cristallines

L'identification des phases cristallines présentes dans les échantillons de départ et dans les couches d'oxydes formées lors de l'exposition à haute température a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre BRUCKER D8 Discover équipé d'un tube de rayons X de longueur d'onde du Cu ( $\lambda=0,154056$  nm) et d'un détecteur LYNXEYE XE. La géométrie Bragg-Bentano a été utilisée pour l'analyse des matériaux bruts de fabrication, alors qu'une géométrie à angle d'incidence fixe de 2° (correspondant à une profondeur de pénétration comprise entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ ) a été préférée pour la caractérisation des produits de corrosion.



### II.3.5.2. Texture cristallographique

La texture cristallographique des échantillons avant oxydation a été déterminée à l'aide du diffractomètre Brucker D8 Discover, équipé d'un cercle d'Euler, d'un générateur de rayons X avec la longueur d'onde du Co ( $\lambda=0,1789$  nm) et équipé d'un détecteur bidimensionnel Gadds. La taille de faisceau a été définie à l'aide d'un capillaire de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Les analyses de texture ont été effectuées à l'aide des raies de diffraction (111) ( $2\theta = 50,784^\circ$ ) et (200) ( $2\theta = 59,359^\circ$ ) de l'austénite sur des échantillons laminé et SLM poli-miroir (1  $\mu\text{m}$ ). Les enregistrements ont été réalisés aux deux inclinaisons  $\chi = 40^\circ$  et  $\chi = 70^\circ$ , avec une rotation  $\varphi$  variant de 0 à  $360^\circ$  par pas de  $3^\circ$ . L'interprétation des figures de pôles ainsi obtenues a été réalisée à l'aide du logiciel LaboTex.

### II.3.5.3. Détermination des contraintes résiduelles

Les analyses de contraintes résiduelles à la surface des matériaux bruts de fabrication ont été réalisées à l'aide du diffractomètre Brucker D8 Discover, présenté ci-dessus.

La détermination des contraintes a été réalisée par la méthode des  $\sin^2\psi$  [217] à partir de la raie (311) de l'austénite se situant à l'angle  $2\theta_0 = 110,392^\circ$ . La méthode des  $\sin^2\psi$  consiste à déterminer les contraintes à partir des déformations mesurées en utilisant l'Equation II-2 :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_{11} \cos^2\phi + \sigma_{12} \sin 2\theta + \sigma_{22} \sin^2\phi) \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} \sigma_{22}) \quad \text{Éq. II-2}$$

$$\text{avec } \varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{\sin\theta_0 - \sin\theta}{\sin\theta_0}$$

Afin de déterminer les contraintes en deux directions perpendiculaires à la surface des échantillons non oxydés, les mesures des angles  $\theta$  ont été effectuées à  $\varphi=0^\circ$  et  $\varphi=90^\circ$ , avec une inclinaison  $\psi$  variant de  $-50^\circ$  à  $+50^\circ$  par pas de  $5^\circ$ . Les valeurs du module d'Young et du coefficient de Poisson sont celles correspondant à l'austénite ( $E= 200$  GPa,  $\nu=0,3$ ). Trois points de mesure ont été effectués sur chaque échantillons (poli-miroir 1  $\mu\text{m}$ ) à l'aide d'un faisceau de diamètre 500  $\mu\text{m}$  : un point au centre et deux points aux bords, afin de tester l'homogénéité de l'état de surface.

### II.3.6. Spectromètre de Masse d'Ions Secondaire (SIMS)

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) a été employée afin de déterminer les mécanismes d'oxydations, après marquage isotopique, des deux types de 316L étudiés tout au long de cette thèse. En effet, cette technique, destructive, permet d'analyser, en profondeur la composition élémentaire de surface d'un échantillon. Dans notre cas, l'analyse des ions secondaires produits lors de la pulvérisation permet d'identifier la localisation des ions  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  utilisés lors de l'expérience de marquage isotopique.

L'instrument utilisé est un spectromètre à temps de vol NanoTOF II de la marque ULVAC-PHI. L'analyse consiste à pulvériser, à l'aide d'une source d'ions Césium ( $\text{Cs}^+$ ) possédant une énergie de 2 keV, une intensité de 100 nA et orientée sous un angle d'incidence de  $45^\circ$ , la surface (200 x 200  $\mu\text{m}^2$ ) d'un échantillon. L'analyse s'effectue toute les 10 s de

pulvérisation grâce à un faisceau d'ions Bismuth pulsé (128 ps) ayant une énergie de 30 keV pour une dose totale de  $8,56 \cdot 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> sur une surface de 40 x 40 μm<sup>2</sup>.

### II.3.7. Microdureté Vickers (HV)

Les analyses de microdureté Vickers ont été utilisées dans ce travail pour suivre l'évolution de la dureté sur toute l'épaisseur des échantillons en fonction du temps d'oxydation. En effet, lorsqu'un métal est exposé à haute température, celui-ci subit des phénomènes de restauration et recristallisation qui modifient son état mécanique et sa microstructure, notamment de surface. La restauration, liée à l'annihilation des dislocations présentes dans les matériaux de départ, est plus ou moins importante en fonction du procédé de fabrication employé. Le taux de dislocations encore présentes dans un matériau peut être évalué, dans un premier temps, à l'aide des mesures de dureté.

Des tests de microdureté Vickers sur les échantillons non oxydés ont été réalisés et ont permis de déterminer la valeur de dureté de référence pour chaque type d'échantillon 316L (laminé ou SLM). Des profils de dureté ont été réalisés sur des échantillons oxydés depuis l'interface métal/oxyde jusqu'au cœur des substrats métalliques.

Les empreintes de microdureté Vickers ont été effectuées à l'aide d'un microduromètre Zwick Roell Indentec ZHμ commandé par ordinateur à l'aide du logiciel Zwick/Roell ZHμ HD et d'une charge appliquée sur l'indenteur en diamant de 100 grammes.



# Chapitre III : Impact du procédé SLM sur l'oxydation sous air de l'acier 316L

<b>III.1. Oxydation isotherme sous air.....</b>	<b>60</b>
III.1.1. Oxydation de courte durée sous air sec .....	60
III.1.1.1. Cinétique d'oxydation .....	60
III.1.1.2. Caractérisation des produits de corrosion.....	62
III.1.1.2.1. 316L laminé.....	62
III.1.1.2.2. 316L SLM.....	66
III.1.1.3. Détermination des énergies d'activations .....	70
III.1.2. Oxydation isotherme de longue durée sous air de laboratoire.....	71
III.1.2.1. Vieillissement à 800°C.....	71
III.1.2.1.1. Cinétique d'oxydation .....	71
III.1.2.1.2. Caractérisation des produits de corrosion .....	72
III.1.2.2. Vieillissement à 900°C.....	78
III.1.2.2.1. Cinétique d'oxydation .....	78
III.1.2.2.2. Caractérisation des produits de corrosion .....	78
III.1.3. Détermination des mécanismes d'oxydation .....	88
III.1.4. Discussion autour de l'oxydation isotherme sous air de l'acier 316L .....	92
<b>III.2. Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation isotherme de l'acier 316L .....</b>	<b>100</b>
III.2.1. Cinétique d'oxydation.....	100
III.2.2. Caractérisation des produits de corrosion .....	100
III.2.2.1. 316L laminé.....	100
III.2.2.2. 316L SLM.....	103
III.2.3. Discussion .....	106
<b>III.3. Oxydation cyclique sous air de laboratoire de l'acier 316L.....</b>	<b>108</b>
III.3.1. Cinétiques d'oxydation .....	108
III.3.2. Caractérisation des produits de corrosion .....	109
III.3.3. Discussion .....	113
<b>III.4. Conclusion .....</b>	<b>115</b>

Ce troisième chapitre se propose de décrire les résultats obtenus lors de différents essais d'oxydation à haute température des aciers AISI 316L laminé et élaboré par procédé SLM. Dans un premier temps, la résistance à l'oxydation des deux matériaux sera évaluée sur une courte période (100 h), en conditions isothermes, sous air synthétique, entre 700 et 1000°C. Les cinétiques d'oxydation sous air de laboratoire seront suivies et la caractérisation des produits de corrosion sera effectuée. Les mécanismes d'oxydation sous air sec des deux aciers 316L seront ensuite déterminés via des expériences de marquage isotopique sous  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ . A la suite des expérimentations sous air, l'impact d'un ajout de 10 %vol. de vapeur sur la réactivité à 900°C des deux aciers 316L sera étudiée. Enfin, la dernière partie de ce chapitre s'intéressera à l'influence du cyclage thermique sur la résistance à l'oxydation à 900°C, sous air de laboratoire, des aciers 316L laminé et SLM.

Les résultats présentés ici concernent des sections horizontales SLM. Des tests identiques ont été effectués sur des murs verticaux et sur des sections verticales afin d'étudier l'orientation de la surface exposée par rapport à la direction de fabrication. Les cinétiques étant identiques à celles des sections horizontales, ces résultats sont présentés en **Annexe A**. Ce chapitre se concentrera uniquement sur l'étude des sections SLM horizontales.

### III.1. Oxydation isotherme sous air

#### III.1.1. Oxydation de courte durée sous air sec

Dans un premier temps, les échantillons 316L laminés et SLM ont été oxydés sous air sec pendant 100 h à des températures comprises entre 700 et 1000°C. La variation de masse surfacique en fonction du temps d'exposition a été suivie par analyse thermogravimétrique.

##### III.1.1.1. Cinétique d'oxydation

Les courbes de prises de masses des échantillons SLM à 700, 800, 900 et 1000°C sont représentées en fonction du temps d'exposition sur la **Figure III-1** et comparées avec celles obtenus sur l'acier 316L laminé utilisé comme référence. Pour chaque température étudiée, le gain de masse des échantillons laminés est supérieur à celui des échantillons SLM. De plus, l'écart entre les deux types d'échantillons augmente avec la température d'oxydation.

L'analyse cinétique des courbes thermogravimétriques (**Figure III-2**) montre que l'oxydation des échantillons SLM suit, à chaque température étudiée, une loi purement parabolique décrite par l'**Équation III-1** :

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p * t \quad \text{Équation III-1}$$

où  $(\Delta m/A)$  représente la prise de masse surfacique,  $t$  le temps d'oxydation et  $k_p$  la constante de vitesse parabolique.

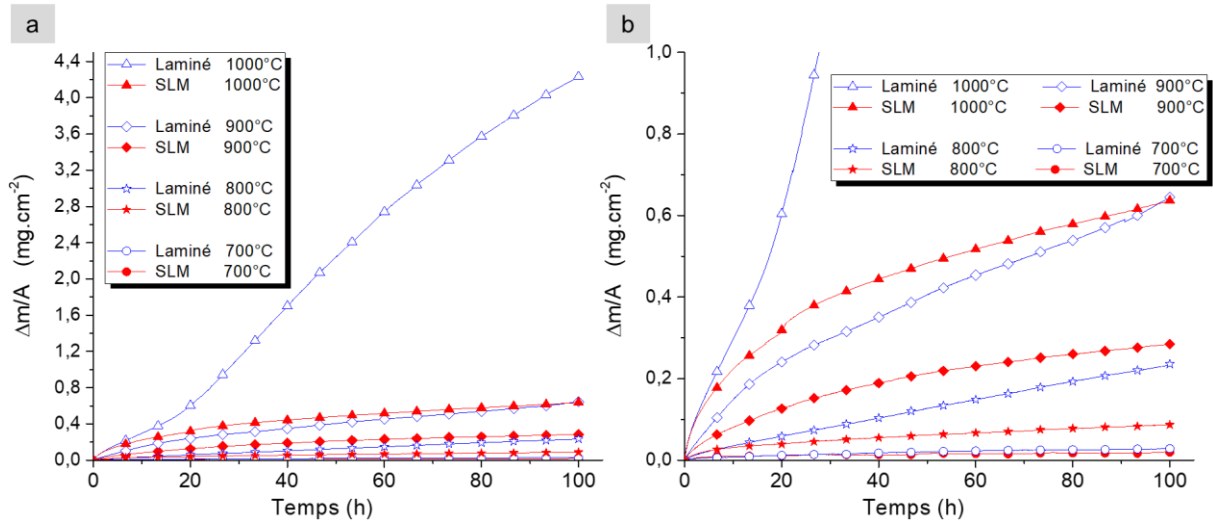


Figure III-1 : (a) Prises de masse surfaciques en fonction du temps mesurées pour les échantillons 316L laminés et SLM exposés sous air sec pendant 100 h à des températures comprises entre 700°C et 1000°C ; (b) région de faible gain de masse de la figure (a)

En comparaison, les échantillons laminés présentent un comportement parabolique uniquement jusqu'à 800°C. Au-delà de cette température, le régime cinétique change et suit une loi cinétique complète [107]. Cette loi est décrite par l'Équation III-2 :

$$t = A + B \left( \frac{\Delta m}{s} \right) + C \left( \frac{\Delta m}{s} \right)^2 \quad \text{Équation III-2}$$

avec  $A$  une constante,  $B$  l'inverse de la constante de vitesse linéaire  $k_l$  et  $C$  l'inverse de la constante de vitesse parabolique  $k_p$ . A 1000°C, la cinétique d'oxydation de l'échantillon laminé présente une nette accélération après 17 h d'exposition menant à une seconde loi complète entre 20 et 100 h. Les constantes paraboliques calculées pour chaque température étudiée sont présentées dans le **Tableau III-1**. Pour les deux types d'échantillons (SLM et laminés), la valeur du  $k_p$  augmente avec la température de vieillissement. A chaque température étudiée, les échantillons SLM présentent des valeurs  $k_p$  inférieures à celles obtenues pour les échantillons 316L laminés.

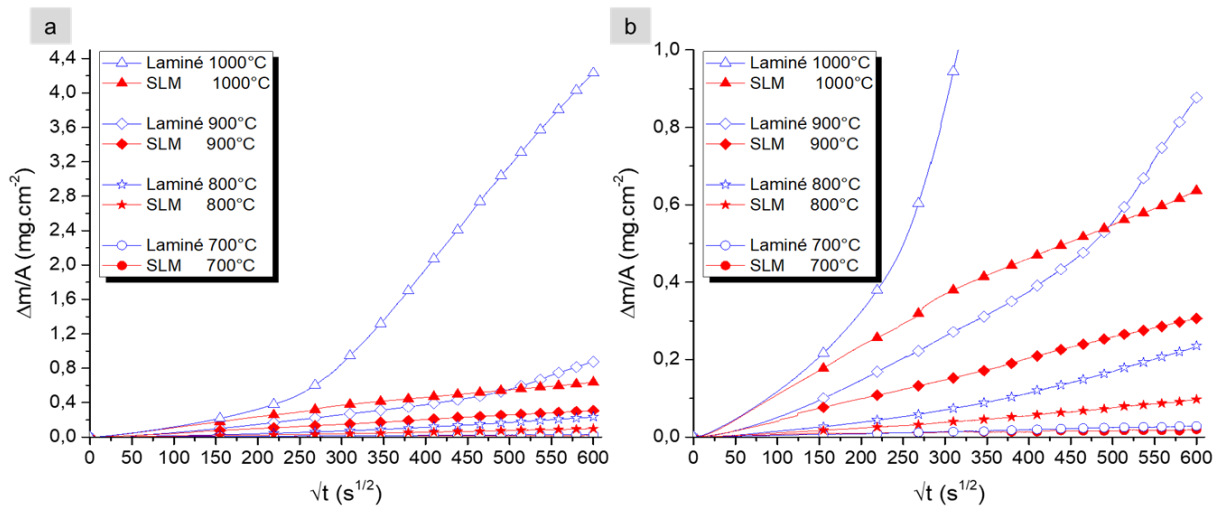


Figure III-2 : Transformées en fonction de la racine carrée du temps des courbes cinétiques de la Figure III-1

Tableau III-1 : Constantes de vitesses paraboliques déterminés lors de l'exposition sous air sec pendant 100 h entre 700 et 1000°C des échantillons d'acier AISI 316L laminés et SLM.

		700°C	800°C	900°C	1000°C
Laminé	Loi cinétique	Parabolique	Complète	Complète	Complètes
	$k_p$ ( $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ )	$2,5 \cdot 10^{-15}$	$6,9 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$9,7 \cdot 10^{-12}$ (0-17h) $1,3 \cdot 10^{-10}$ (20-100h)
SLM	$k_p$ ( $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ )	$1,2 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$
	Loi cinétique	Parabolique	Parabolique	Parabolique	Parabolique

### III.1.1.2. Caractérisation des produits de corrosion

#### III.1.1.2.1. 316L laminé

La **Figure III-3** présente les images de surface obtenues par MEB des échantillons 316L laminés, oxydés pendant 100 h sous air sec entre 700 et 1000°C. A 700°C (**Figure III-3a**), la couche d'oxyde formée pendant le maintien en température est continue et homogène. Pour des températures supérieures ou égales à 800°C, les couches d'oxydes deviennent hétérogènes. Des nodules, distribués de façon aléatoire, peuvent être observés au-dessus de la couche continue (**Figure III-3b-d**). La taille et le nombre de nodules augmentent avec la température.

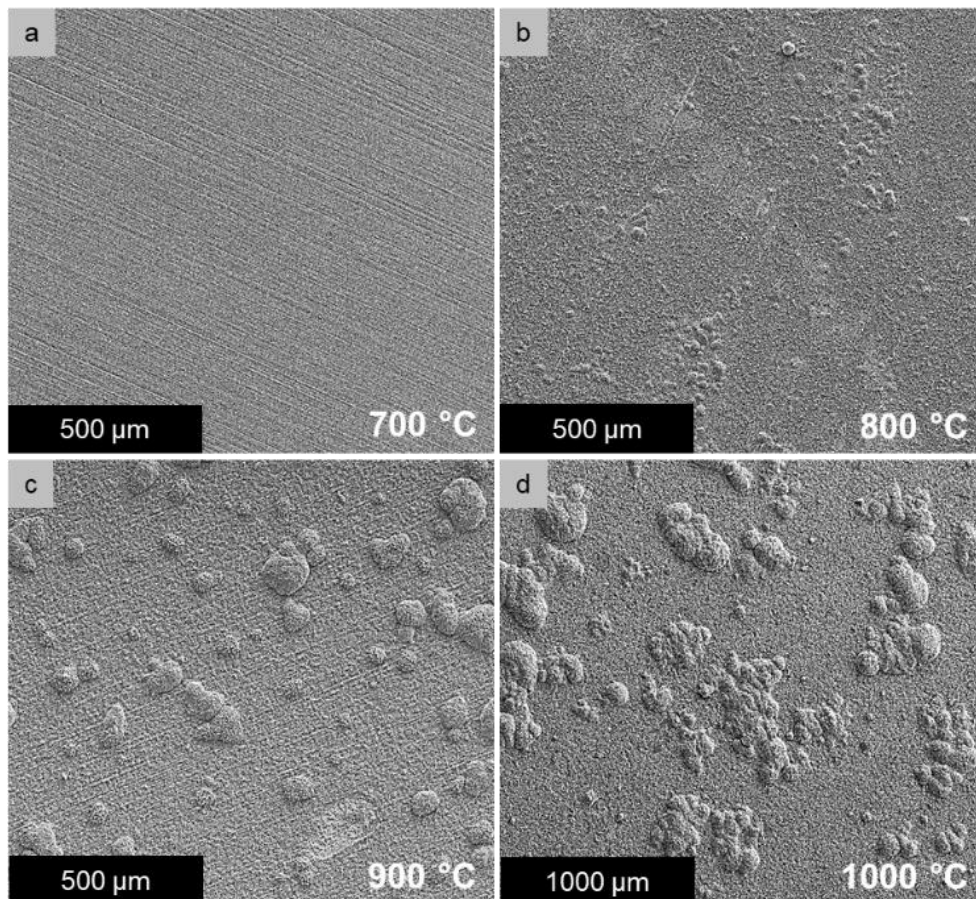
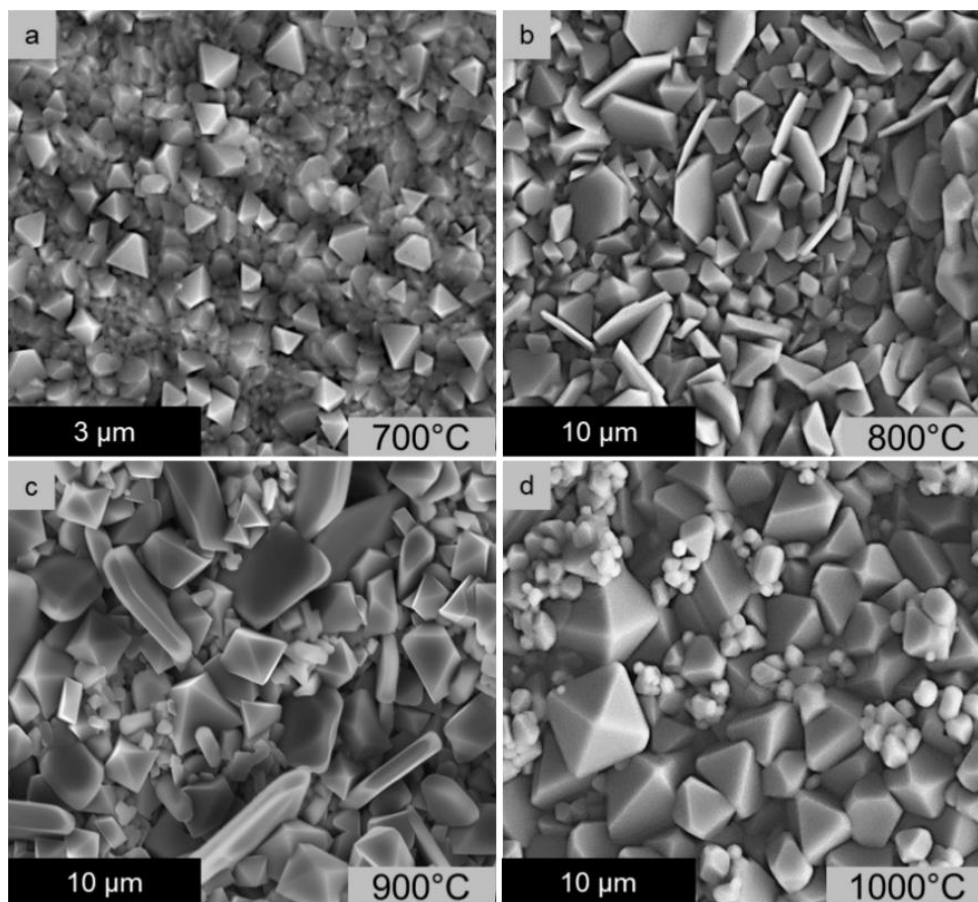


Figure III-3 : Images MEB de surface des échantillons 316L laminés après 100 h d'exposition sous air sec à (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C et (d) 1000°C

La **Figure III-4** détaille l'évolution avec la température de la microstructure de la couche d'oxyde continue formée à la surface de l'acier 316L laminé. Après exposition à 700°C, la

couche d'oxyde est composée de petits grains octaédriques (de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ ) (**Figure III-4a**). A des températures plus élevées (800°C et 900°C), des grains en forme de plaquettes hexagonales sont présents à la surface des échantillons, en plus des grains octaédriques (**Figure III-4b-c**). La taille des grains octaédriques et hexagonaux augmente avec la température. Après 100 h à 1000°C, les grains hexagonaux ne sont plus visibles, et la couche d'oxyde continue n'est constituée que de grains octaédriques présentant une distribution bimodale (petits grains de moins de 1  $\mu\text{m}$  et gros grains de taille allant jusqu'à environ 7  $\mu\text{m}$ ) (**Figure III-4d**). L'analyse MEB-EDX montre que les grains octaédriques contiennent en moyenne 56 %at. d'O, 24 %at. Cr et 16 %at. de Mn, alors que les grains hexagonaux sont composés d'environ 60 %at. d'O, 35 %at. Cr et 3 %at. de Mn.



**Figure III-4 : Images MEB de la couche d'oxyde formée continue à la surface des échantillons laminés après 100 h d'exposition sous air sec à (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C et (d) 1000°C**

Les nodules d'oxyde qui se forment au-dessus de la couche d'oxyde continue sont constitués de gros grains facettés (**Figure III-5**). La plupart d'entre eux contiennent des pores en leur centre. Leur taille augmente avec la température pour dépasser 10  $\mu\text{m}$  après une exposition de 100 h à 1000°C. Ces gros grains facettés perdent toutefois leur aspect géométrique avec l'augmentation de température, se rapprochant plus d'un aspect « fondu » à 1000°C (**Figure III-5c**). L'analyse MEB-EDX des nodules a montré la présence d'O, Fe et Cr. Lorsque la température augmente, la teneur en Fe des nodules augmente, alors que la teneur en Cr diminue. En effet, après exposition à 800°C, les nodules ont des teneurs similaires en Fe et Cr, tandis qu'après oxydation à 1000°C, les nodules sont constitués de Fe et O.



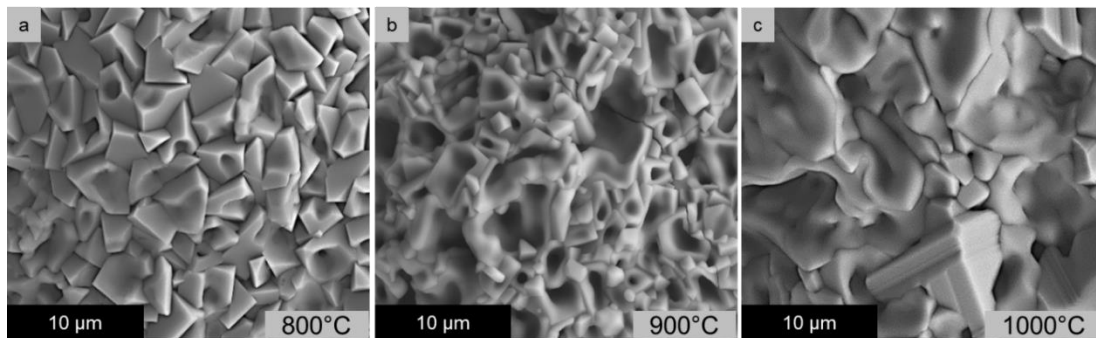


Figure III-5 : Images MEB des nodules d'oxyde formés à la surface des échantillons laminés après 100 h d'exposition sous air sec à (a) 800°C, (b) 900°C et (c) 1000°C

Les analyses DRX (**Figure III-6**) ont permis d'identifier que la couche continue est composée, de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et d'oxyde spinelle  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ , en accord avec les analyses MEB-EDX de surface. La diminution de l'intensité des pics du substrat indique que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec la température. De même, la réduction en intensité des raies de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et l'augmentation en intensité des raies d'oxyde spinelle met en évidence que la quantité de ce dernier croît avec la température d'oxydation. Les nodules sont constitués d'oxydes de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et d'oxyde mixte  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ .

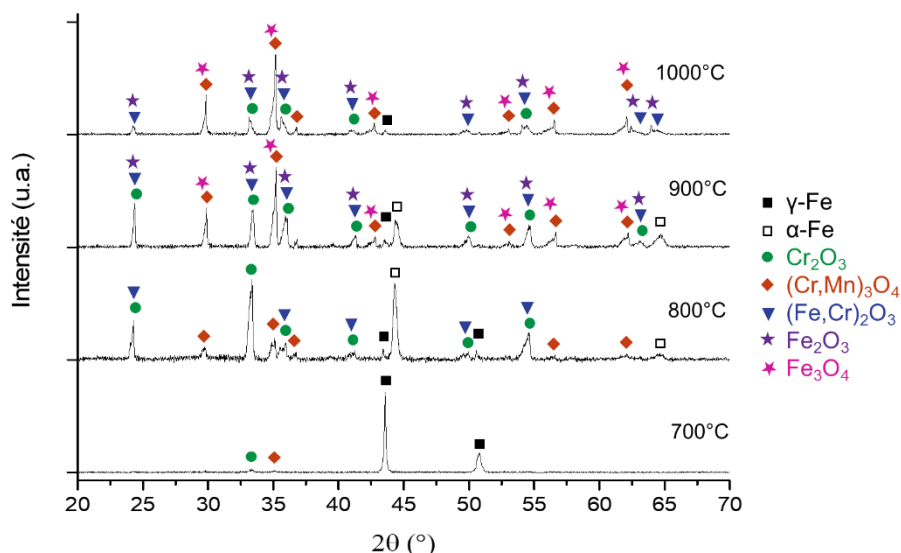


Figure III-6 : Diffractogrammes des rayons X obtenus à angle d'incidence fixe ( $2^\circ$ ) sur les échantillons 316L laminés oxydés sous air sec pendant 100 h entre 700 et 1000°C

Les images en coupe transverse des échantillons laminés oxydés 100 h sous air sec entre 700 et 1000°C sont présentées en **Figure III-7**. L'épaisseur des couches d'oxydes continues augmente avec la température : 0,10-0,35  $\mu\text{m}$  après oxydation à 700°C, 2-3  $\mu\text{m}$  à 800°C, 4-6  $\mu\text{m}$  à 900°C et 7-8  $\mu\text{m}$  à 1000°C. L'épaisseur des nodules présente une évolution similaire avec la température : 8-10  $\mu\text{m}$  après exposition à 800°C, 20-30  $\mu\text{m}$  à 900°C et 100-150  $\mu\text{m}$  à 1000°C. La taille latérale des nodules augmente également avec la température.

La **Figure III-7** montre également une forte déformation du substrat (interface métal/oxyde non plane) et la présence de « plots d'ancrage » sous forme d'oxydation intergranulaire dans la partie externe du matériau métallique, au niveau des joints de grains du métal. Les longueurs et le nombre de ces plots d'ancrage deviennent plus importants avec l'augmentation de la température. Des précipités, en gris clair, sont visibles au sein des substrats laminés lors des expositions entre 700°C et 900°C (**Figure III-7a-d**).

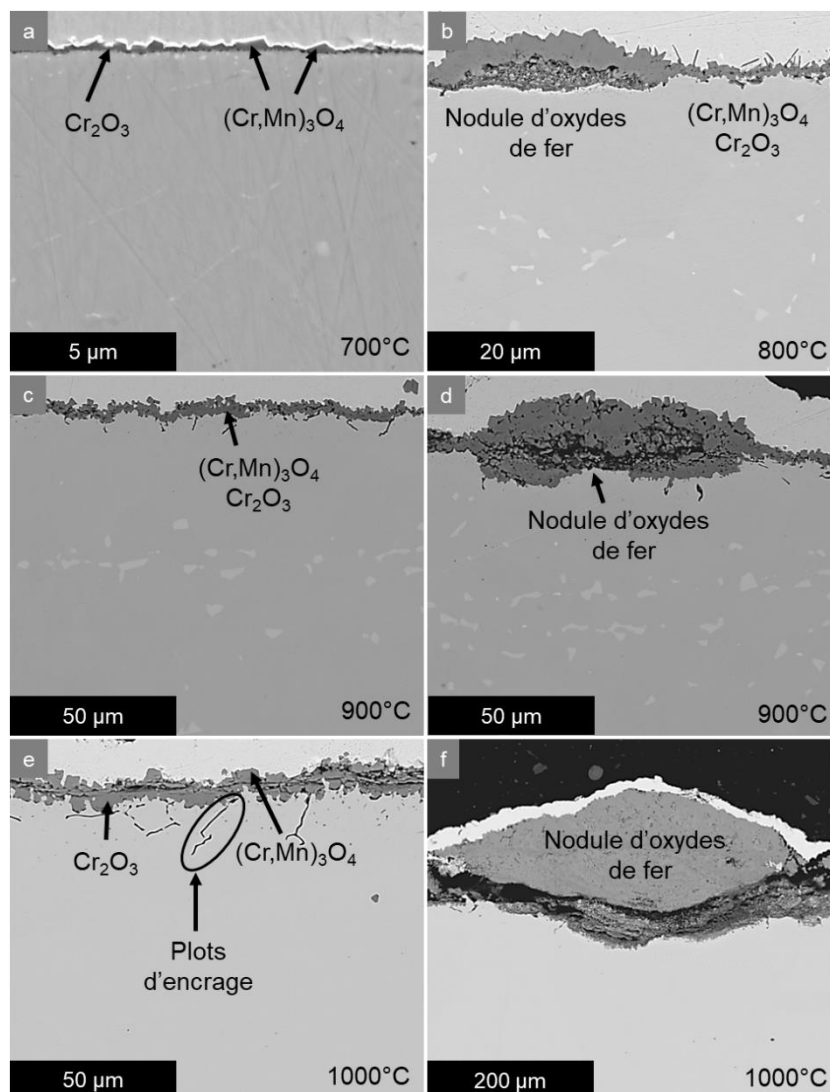


Figure III-7 : Images MEB en coupe transverse de échantillons 316L laminés après 100 h d'exposition sous air sec à (a) 700°C, (b) 800°C, (c,d) 900°C et (d,e) 1000°C

Les analyses MEB-EDX des couches d'oxydes et des nodules sont en parfait accord avec les analyses MEB-EDX et DRX de surface. La **Figure III-8** présente la cartographie élémentaire MEB-EDX de l'échantillon laminé oxydé 100 h à 900°C. La partie extérieure de la couche d'oxyde continue (**Figure III-8a**) est composée d'oxyde mixte Cr-Mn correspondant à l'oxyde spinelle  $(Cr,Mn)_3O_4$  identifié par DRX, tandis que la partie intérieure correspond à la chromine  $Cr_2O_3$ . Les nodules (**Figure III-8b**) sont quant à eux composés de Fe, Cr et O correspondant aux phases  $(Fe,Cr)_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$  mises en évidence par l'analyse DRX. De plus, les plots d'ancrages observés aux joints de grain du métal à l'interface avec l'oxyde ont été identifiés comme étant des oxydes de Si. Les précipités clairs se trouvant plus profondément dans les substrats aux températures inférieures à 1000°C sont riches en Cr et Mo.

La cartographie EDX du Cr (**Figure III-8a**) semble indiquer un appauvrissement de cet élément sur une profondeur de plusieurs micromètres dans la partie externe du substrat métallique. Cet appauvrissement semble être plus important au niveau des joints de grains. Les profils de concentration en chrome réalisés au sein du substrat laminé à proximité de l'interface métal/oxyde quantifient cette diminution significative de la teneur en Cr par rapport au taux initial de 17,5 % massique. Que ce soit sous la couche d'oxyde continue (**Figure**

**III-8a**), ou sous un nodule d'oxyde de fer (**Figure III-8b**), la teneur en Cr dans la partie externe du métal chute en dessous de 10 % massique dans les 5 premiers  $\mu\text{m}$  sous l'interface métal/oxyde après 100 h à  $900^\circ\text{C}$ . L'épaisseur de la zone appauvrie en Cr augmente avec la température d'oxydation : elle est d'environ  $4 \mu\text{m}$  à  $800^\circ\text{C}$ ,  $5 \mu\text{m}$  à  $900^\circ\text{C}$  et  $10 \mu\text{m}$  à  $1000^\circ\text{C}$ . Ce phénomène d'appauvrissement en Cr est un phénomène déjà rapporté dans la littérature pour les aciers chromino-formeurs austénitiques issus de la métallurgie conventionnelle après exposition à haute température [218,219].

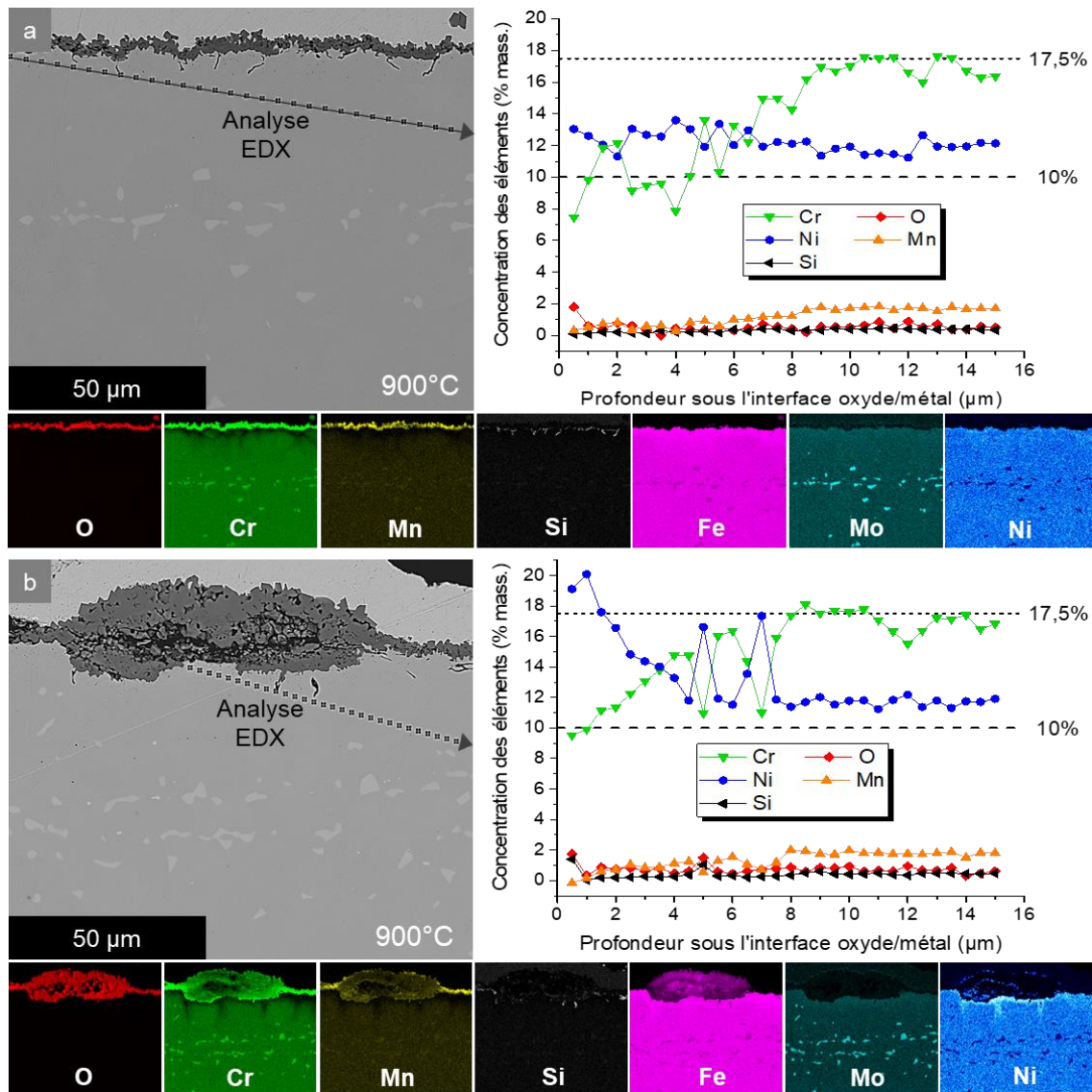


Figure III-8 : Cartographies élémentaires MEB-EDX en coupe transverse (a) de la couche d'oxyde continue et (b) d'un nodule s'étant formés à la surface de l'acier 316L laminé après exposition de 100 h sous air sec à  $900^\circ\text{C}$ . Concentrations élémentaires en fonction de la profondeur mesurées (a) sous la couche continue et (b) sous un nodule

### III.1.1.2.2. 316L SLM

En accord avec les courbes de prises de masse, l'acier 316L SLM présente des couches d'oxydes continues, compactes et homogènes à chaque température étudiée entre  $700$  et  $1000^\circ\text{C}$  (**Figure III-9**). Aucun nodule n'a été observé pour ces échantillons, même aux températures les plus élevées. Aux températures inférieures ou égales à  $900^\circ\text{C}$ , la couche

d'oxyde est composée de grains en forme de plaquettes hexagonales (**Figure III-9d,f**). Après oxydation de 100 h à 1000°C (**Figure III-9g,h**), quelques grains octaédriques peuvent également être observés. Les analyses MEB-EDX effectuées après oxydation à 700°C montrent la présence de tous les éléments du substrat, suggérant que la couche d'oxyde est extrêmement fine. Au-dessus de 800°C, les couches d'oxydes sont constituées d'environ 40 %at. Cr et 60 %at. O. Les grains octaédriques présents après oxydation à 1000°C sont composés de 28 %at. Cr, 6 %at. Mn et 66 %at. O.

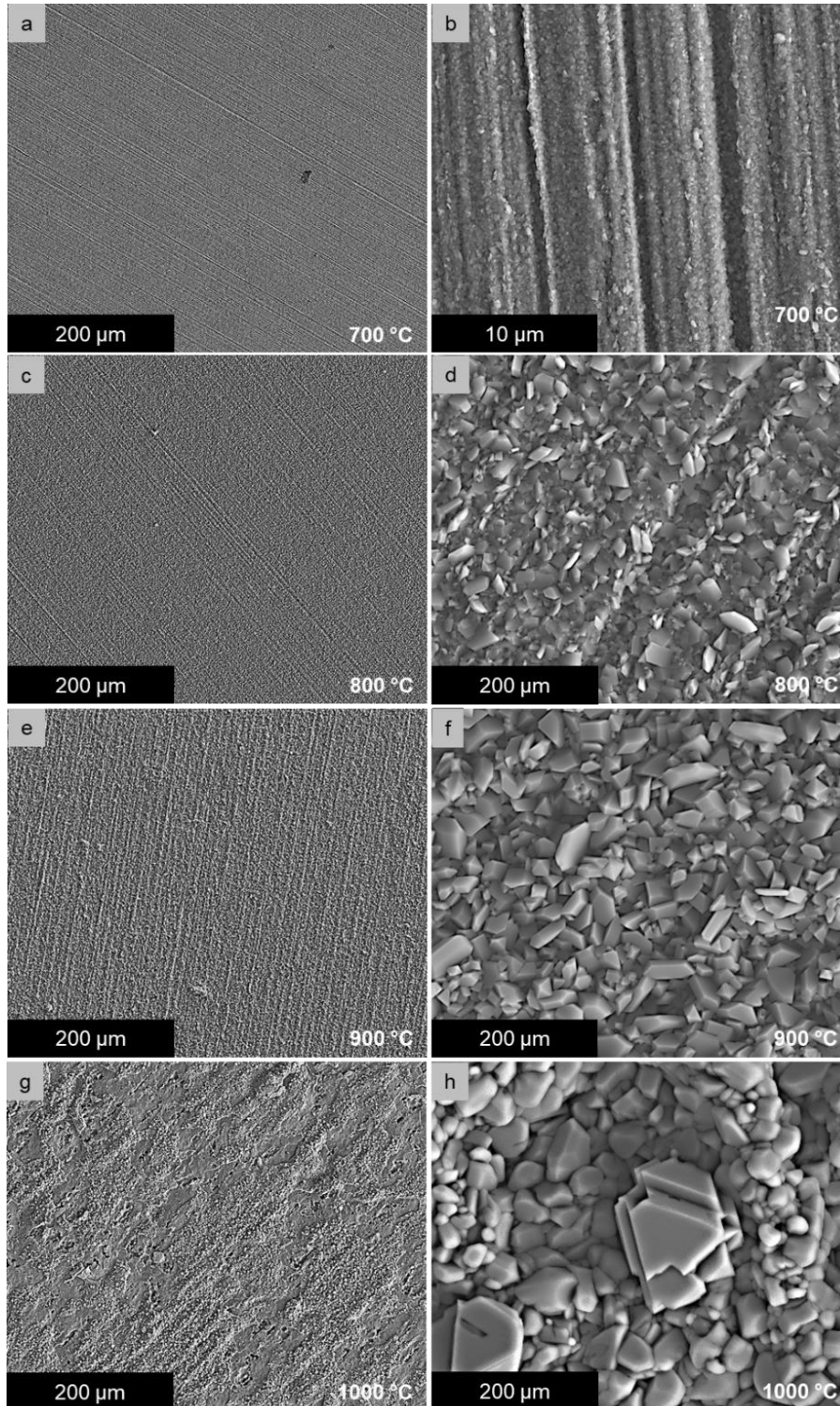
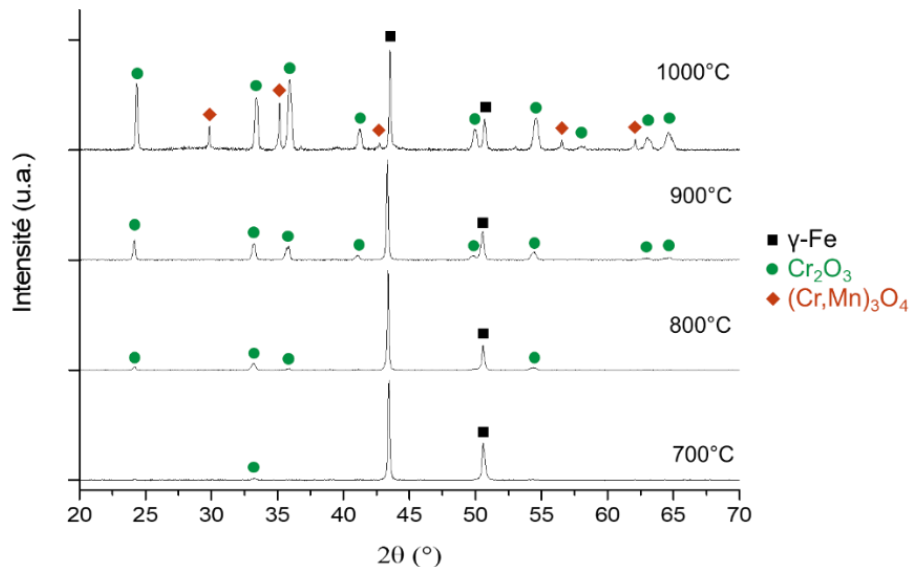


Figure III-9 : Images MEB de surface des échantillons 316L SLM après 100 h d'exposition sous air sec à (a,b) 700°C, (c,d) 800°C, (e,f) 900°C et (g,h) 1000°C

Les analyses DRX (**Figure III-10**) révèlent que, pour toutes les températures d'exposition inférieures à 900°C, la couche d'oxyde est composée exclusivement de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Une très petite quantité d'oxyde spinelle  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  a été détecté, en plus de la chromine majoritaire, pour l'échantillon oxydé à 1000°C. Les raies de diffraction du substrat, les plus intenses sur les diffractogrammes de la **Figure III-10**, témoignent de la très faible épaisseur des couches d'oxydes formées entre 700 et 1000 °C. L'augmentation de l'intensité des pics de chromine avec la température suggère que son épaisseur augmente.



**Figure III-10 : Diffractogrammes des rayons X obtenus en incidence fixe (2°) sur les échantillons 316L SLM oxydés sous air sec pendant 100 h entre 700 et 1000°C**

La caractérisation MEB-EDX en coupe transverse (**Figure III-11**) montre que les couches d'oxydes formées sont continues et adhérentes. L'épaisseur des couches de chromine augmente avec la température (0,10-0,35 μm à 700°C, 0,30-1,0 μm à 800°C, 1-2 μm à 900°C et 4-7 μm à 1000°C), en accord avec les courbes de prise de masse et les analyses DRX. Comme pour les échantillons laminés, les échantillons SLM présentent une forte déformation du substrat qui a été engendrée par la formation des oxydes [220]. Les plots d'ancrage riches en Si et O ainsi que des précipités riches en Cr et Mo peuvent également être observés respectivement à l'interface métal/oxyde et plus en profondeur au sein des matrices métalliques oxydées aux températures inférieures ou égales à 900°C.

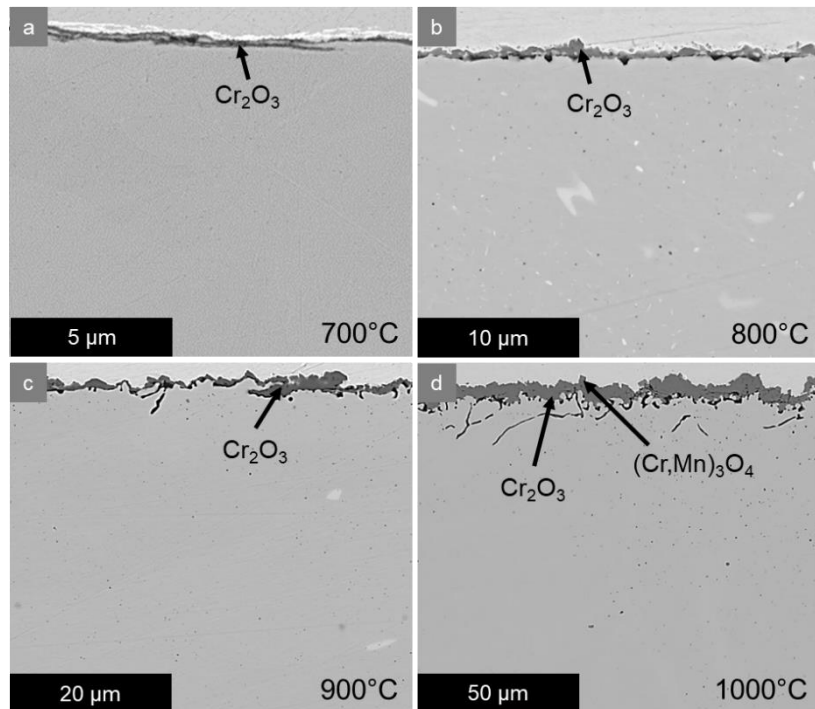


Figure III-11 : Images MEB en coupe transverse des échantillons 316L SLM après 100 h d'exposition sous air sec à (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C et (d) 1000°C

Les cartographies élémentaires MEB-EDX de l'échantillon SLM oxydé à 900°C (**Figure III-12**) indiquent que la couche d'oxyde continue est composée exclusivement de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . De plus, la cartographie élémentaire du Cr présentée dans la **Figure III-12** suggère un appauvrissement de cet élément à proximité de l'interface métal/oxyde. Toutefois, cet appauvrissement semble bien moins prononcé que dans le cas de l'échantillon laminé exposé dans les mêmes conditions. En effet, la teneur en Cr de l'échantillon SLM, initialement de 18 % massique, ne chute jamais en dessous de 12% massique, quelle que soit la profondeur sous la couche.

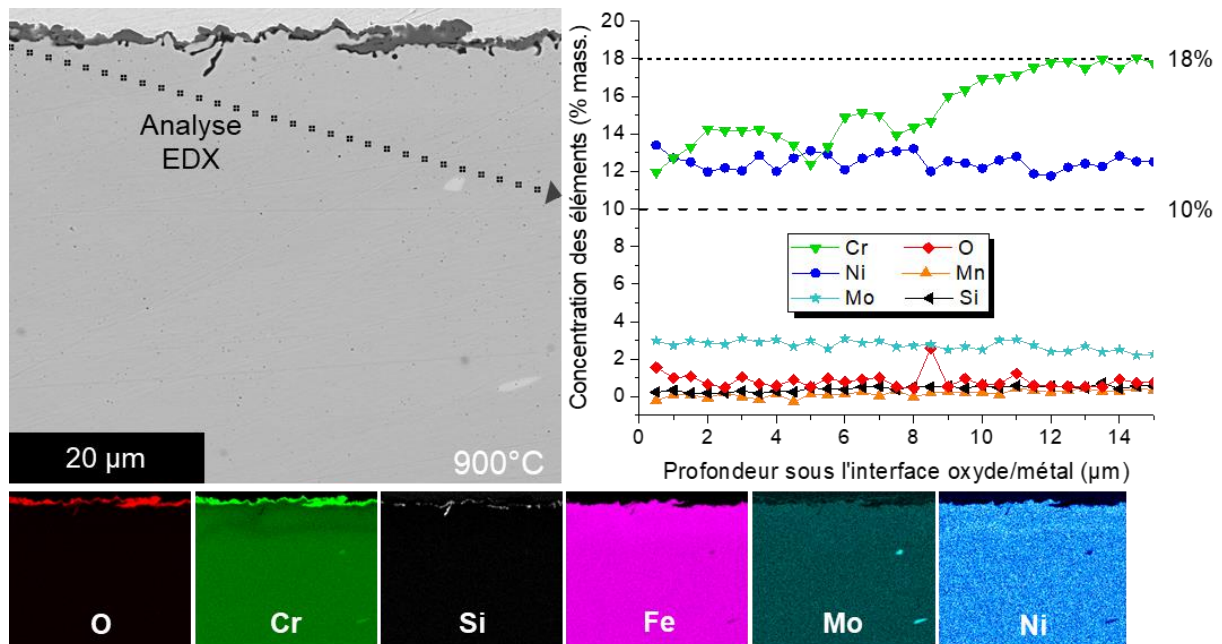


Figure III-12 : Cartographies élémentaires MEB-EDX en coupe transverse et concentrations des éléments en fonction de la profondeur sous l'interface métal/oxyde de l'acier 316L SLM après exposition de 100 h sous air sec à 900°C

### III.1.1.3. Détermination des énergies d'activations

L'oxydation à haute température étant un processus thermiquement activé, il est possible de déterminer l'énergie d'activation, qui est l'énergie qui doit être apportée pour que la réaction se produise. Cette énergie peut donc être calculée à partir d'une loi d'Arrhenius (Équation III-3) :

$$k_p = A. \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad \text{Équation III-3}$$

avec  $A$  une constante,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  la température en Kelvin (K),  $Ea$  l'énergie d'activation en  $\text{J.mol}^{-1}$  et  $k_p$  la constante cinétique parabolique déterminée aux différentes températures d'exposition.

La **Figure III-13** présente le diagramme d'Arrhenius réalisé à partir des constantes de vitesses paraboliques ( $k_p$ ) des échantillons laminés et SLM obtenues à des températures comprises entre  $650^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  et présentées dans le **Tableau III-1**. Les énergies d'activation indiquées sur la **Figure III-13** ont été déterminées en multipliant par  $\frac{-1}{R}$  la pente de chaque droite  $\ln(k_p) = -\frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + cste$ . Pour les échantillons laminés, la **Figure III-13** montre un changement de pente se produisant aux environs de  $800^\circ\text{C}$ . Deux valeurs d'énergies d'activation ont donc été déterminées :  $286 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $146 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  correspondant respectivement à l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation se produisant aux températures inférieures  $800^\circ\text{C}$  et supérieures à  $800^\circ\text{C}$ . Pour l'acier SLM, toute la gamme de température est décrite par une valeur unique d'énergie d'activation, de  $239 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

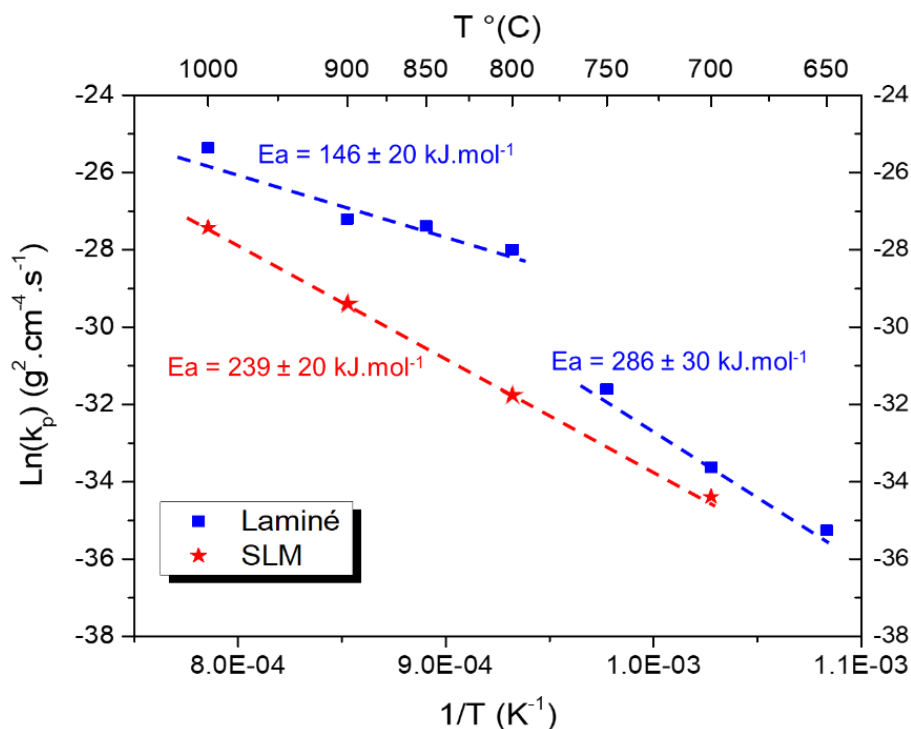


Figure III-13 : Diagramme d'Arrhenius  $\ln(k_p) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  et énergies d'activation des aciers 316L laminé et SLM

### III.1.2. Oxydation isotherme de longue durée sous air de laboratoire

L'étude thermogravimétrique présentée dans la **partie III.1.1.** a été réalisée en amont des tests d'oxydation de longue durée afin de déterminer la ou les températures les plus intéressantes pour des vieillissements de longue durée. Deux températures ont été identifiées comme les plus intéressantes : 800 et 900°C. En effet, l'écart de réactivité entre les échantillons SLM et laminés est le plus important à 1000°C, mais une étude de longue durée à cette température n'aurait pas été intéressante dans le cas de l'échantillon laminé, puisque ce dernier présente une accélération de l'oxydation dès 20 h d'oxydation sous air sec. A 700°C, les vitesses d'oxydation et les épaisseurs des couches d'oxydes sont tellement similaires après 100 h d'exposition qu'il aurait été très probablement difficile de comparer le comportement du 316L laminé avec celui du 316L SLM.

#### III.1.2.1. Vieillissement à 800°C

##### III.1.2.1.1. Cinétique d'oxydation

Les cinétiques d'oxydation sous air de laboratoire des deux types d'échantillons 316L ont été suivies jusqu'à 10 000 h d'exposition à 800°C. Les prises de masses ont été déterminées de manière discontinue.

Les prises de masse surfacique présentées en **Figure III-14** mettent en lumière un comportement similaire des échantillons 316L SLM et laminé. En effet, jusqu'à 10 000 h d'oxydation, les deux cinétiques obéissent à des lois paraboliques dont les constantes de vitesse sont de  $1,1 \cdot 10^{-14}$  et  $5,7 \cdot 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement pour les échantillons laminé et SLM. Il faut toutefois mentionner que les échantillons retirés après 10 000 h d'oxydation ont subi un très léger écaillage.

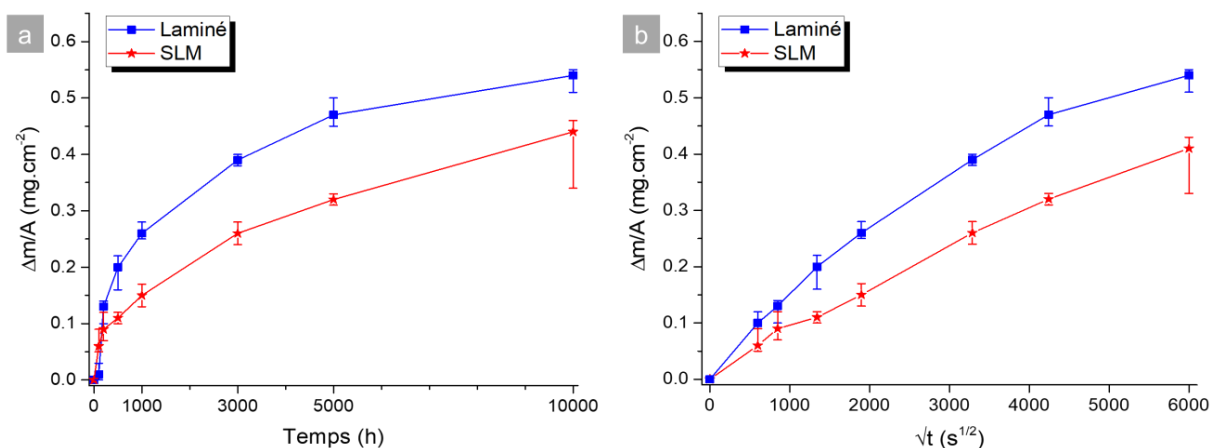


Figure III-14 : (a) Prise de masse surfacique en fonction du temps et (b) transformation linéaire ( $\sqrt{t}$ ) des échantillons 316L laminés et SLM exposés pendant 10 000 h à 800°C sous air de laboratoire

Comme sous air sec, les échantillons SLM présentent une cinétique d'oxydation inférieure à celle des échantillons laminés, témoignant d'une meilleure résistance à la corrosion dans les conditions étudiées. Les constantes de vitesses paraboliques déterminées sous air de laboratoire sont inférieures à celles calculées sous air sec : d'un facteur 10 pour les échantillons laminés et d'un facteur 2 pour les sections SLM. La différence de réactivité des échantillons SLM dans les deux atmosphères est assez faible ; elle peut être expliquée par la présence d'un peu de vapeur d'eau lors tests de longue durée et par la disposition des



échantillons lors des tests d'oxydation : suspendus à un fil de platine lors des essais thermogravimétriques sous air sec et placés dans un creuset sous air de laboratoire où la surface faisant face au fond du creuset est moins exposée à l'air. De plus, les vieillissements sous air sec ont été réalisés sous flux d'air continu, alors que les vieillissements effectués en four à moufle ont été fait en atmosphère statique. Ces deux paramètres ont pu impacter la quantité d'oxygène adsorbée à la surface des échantillons et par conséquent les cinétiques d'oxydation. Ces hypothèses ne permettent cependant pas d'expliquer la différence de réactivité des échantillons laminés dans les deux atmosphères, l'analyse des produits de corrosion sera nécessaire pour cela.

### III.1.2.1.2. Caractérisation des produits de corrosion

La **Figure III-15** présente les images de surface des échantillons laminés (**Figure III-15a-c**) et SLM (**Figure III-15d-f**) oxydés sous air de laboratoire à 800°C pendant 100, 3000 et 10 000 h. Ces images sont en accord avec les courbes de prises de masses, ayant montré qu'à 800°C, la réactivité des échantillons 316L laminé et 316L SLM est très similaire. En effet, les deux types d'échantillons présentent une couche d'oxyde continue sans présence de nodule, tel qu'observé pour les échantillons SLM oxydés à la même température sous air sec. Ces couches d'oxydes ont quasiment la même composition : O, Cr et Mn. La seule différence provient d'un taux de Mn bien plus important pour l'acier laminé dès 100 h d'exposition. Pour l'acier SLM, une teneur significative en Mn n'est observable qu'après les plus longues durées d'exposition. Après 10 000 h d'oxydation, les compositions élémentaires des surfaces des échantillons laminés et SLM sont, respectivement, de 57 %at. O, 27 %at. Cr, 16 %at. Mn, et 59 %at. O, 30 %at. Cr, 9 %at. Mn. Ces analyses chimiques semblent indiquer la présence de chromine et spinelle Cr-Mn, comme cela a déjà été rapporté sous air sec (**Partie III.1.1.** ).

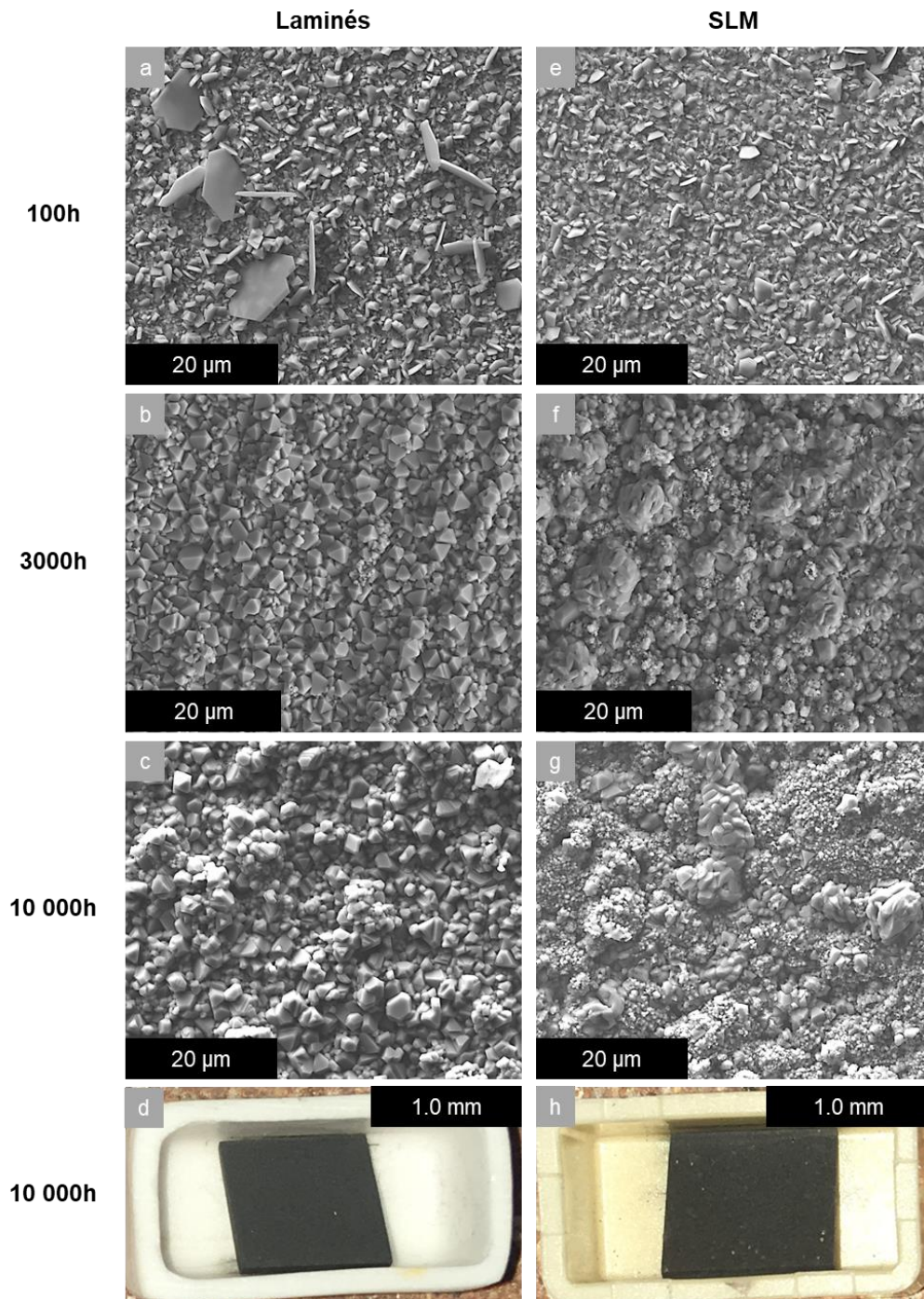


Figure III-15 : Images MEB des couches d'oxydes formées à la surface des échantillons (a-c) laminés et (e-g) SLM après 100, 3 000 et 10 000 h d'oxydation sous air de laboratoire à 800°C. Images macroscopiques des échantillons (d) laminés et (h) SLM oxydés pendant 10 000 h

Les diffractogrammes des rayons X enregistrés sur les deux types d'échantillons sont présentés en **Figure III-16** et **Figure III-17**. En accord avec les analyses MEB-EDX, ils montrent la formation à la surface des échantillons laminés d'une couche mixte composée de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de spinelle  $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$  pour toutes les durées d'exposition. La couche d'oxyde formée à la surface des échantillons SLM est composée uniquement de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour toutes les durées inférieures à 10 000 h d'exposition ; dans ce dernier cas, une faible quantité de spinelle  $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$  est également présente. Avec le temps de vieillissement, la diminution, en intensité, des pics d'austénite montre, pour les deux types d'échantillons, l'épaississement des couches d'oxydes.

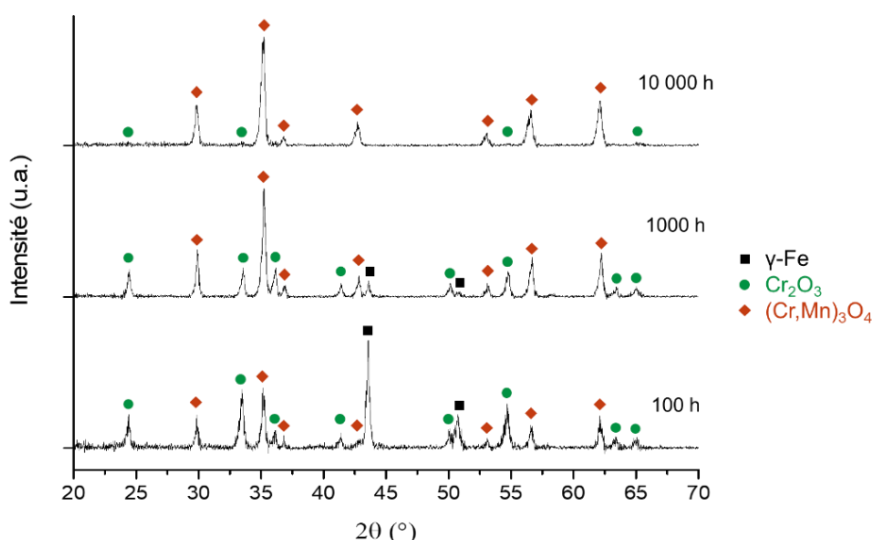


Figure III-16 : Diffractogrammes des rayons X obtenus en incidence fixe ( $10^\circ$ ) sur les échantillons 316L laminés oxydés 100, 1 000 et 10 000 h sous air de laboratoire à  $800^\circ\text{C}$

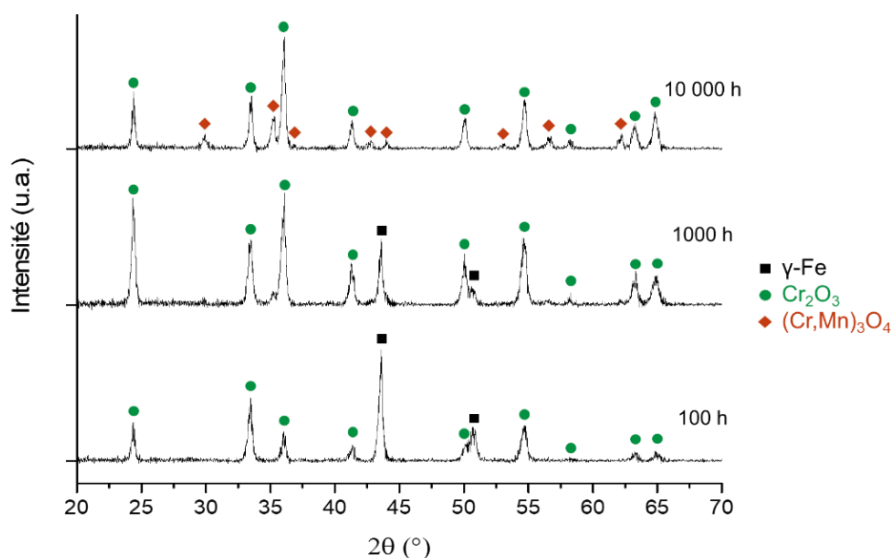


Figure III-17 : Diffractogrammes des rayons X obtenus en incidence fixe ( $10^\circ$ ) sur les échantillons 316L SLM oxydés 100, 1 000 et 10 000 h sous air de laboratoire à  $800^\circ\text{C}$

L'observation en coupe transverse des échantillons oxydés à  $800^\circ\text{C}$  (**Figure III-18**) montre que les couches d'oxydes sont continues et adhérentes. Leur épaisseur augmente avec le temps d'exposition à haute température, comme le détaille le **Tableau III-2**. L'analyse MEB-EDX confirme la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à la surface des échantillons SLM. A la surface des échantillons laminés, le spinelle  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  peut être observé par-dessus la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Pour des temps d'oxydation supérieurs à 1000 h, la couche d'oxyde est constituée d'environ 50% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 50% de  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ .

Tableau III-2 : Epaisseur des couches d'oxydes formées à la surface des échantillons 316L laminé et SLM en fonction du temps d'oxydation sous air laboratoire à  $800^\circ\text{C}$

Temps d'exposition à $800^\circ\text{C}$	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ ) des couches d'oxydes des aciers 316L	
	Laminé	SLM
100 h	0,3 à 1,5	0,3 à 1,0
1000 h	1,5 à 4	1,5 à 3
3000 h	4 à 9	2 à 7
5000 h	4 à 10	2 à 7
10 000 h	6 à 11	4 à 10

Une déformation en surface des substrats, des plots d'ancrage riches en Si à l'interface métal/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ainsi que de nombreux précipités riches en Cr et Mo au sein des matrices métalliques peuvent également être observés pour les deux types d'échantillons. Comme sous air sec, les précipités Cr-Mo ne sont pas présents directement à l'interface métal/oxyde mais plus en profondeur. L'épaisseur de la zone sans précipités augmente avec le temps de maintien à haute température (**Figure III-18**).

Il est également possible, à partir de la **Figure III-18**, d'observer des différences entre les précipités au sein des matrices métalliques laminés et SLM. En effet, les précipités en gris clair présents au sein des échantillons 316L laminés sont présents en moins grand nombre mais leur taille moyenne est plus importante que celle des précipités présents dans les échantillons SLM, et ce pour chaque durée d'oxydation. Etant donné que les précipités ont été rapportés à se former principalement au niveau des joints de grain [50,78], cette dernière observation laisse suggérer qu'il existe un nombre plus important de joints de grain dans le substrat SLM que dans le substrat laminé.

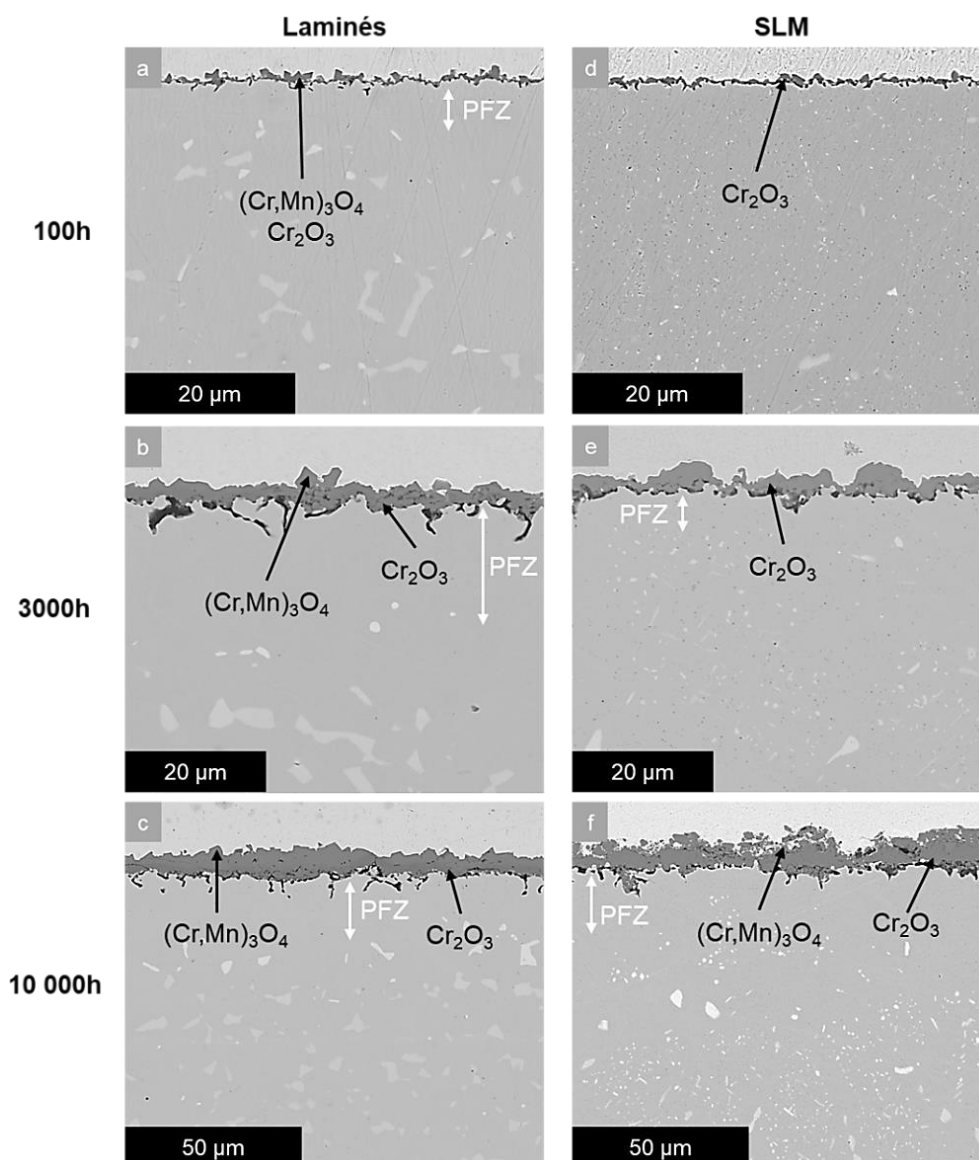


Figure III-18 : Images MEB en coupe transverse des aciers 316L (a-c) laminé et (d-f) SLM après 100, 3 000 et 10 000 h d'oxydation sous air de laboratoire à 800°C

Les cartographies élémentaires MEB-EDX en coupe transverse des échantillons oxydés pendant 10 000 h à 800°C (**Figure III-19**) sont en parfait accord avec les précédents résultats MEB-EDX et DRX. En effet, pour l'échantillon laminé (**Figure III-19a**), les cartographies élémentaires mettent en évidence la présence de l'oxyde spinelle  $(Cr,Mn)_3O_4$  à l'interface oxyde/gaz et de la chromine à l'interface avec le métal. Pour l'échantillon SLM (**Figure III-19b**), la couche d'oxyde est principalement composée de chromine  $Cr_2O_3$ . Pour les deux échantillons, et comme sous air sec, les plots d'ancrage à l'interface métal/ $Cr_2O_3$  se composent d'oxyde de silicium (75 %at. O et 25 %at. Si). Ces oxydes de silicium sont présents après 10 000 h de vieillissement en couche quasi-continue entre le métal et la chromine. Ils sont très probablement amorphes, car aucune phase correspondante n'a été détectée par DRX, alors que le substrat situé en dessous est bien visible sur les diffractogrammes présentées en **Figure III-16** et **Figure III-17**.

Comme à courte durée sous air sec, les cartographies du Cr (**Figure III-19**) semblent indiquer un appauvrissement à proximité de l'interface métal/oxyde. Les profils de concentrations correspondants confirment effectivement cet appauvrissement pour les deux échantillons (laminé et SLM). Toutefois, pour l'échantillon laminé, l'appauvrissement est bien moins marqué que celui observé après 100 h d'exposition à 900°C sous air sec (**Figure III-8**) puisqu'après 10 000 h sous air de laboratoire à 800°C, le taux de chrome est de 11,5 % massique dans les 5 premiers micromètres sous la couche d'oxyde contre moins de 10 % massique après seulement 100 h à 900°C sous air sec. Pour l'échantillon SLM, le taux de chrome ne descend jamais en dessous de 12 % massique. Cependant, la concentration initiale en Cr est retrouvée à une profondeur plus importante dans la matrice métallique SLM que dans le substrat laminé, malgré un appauvrissement plus important en surface de cet élément.

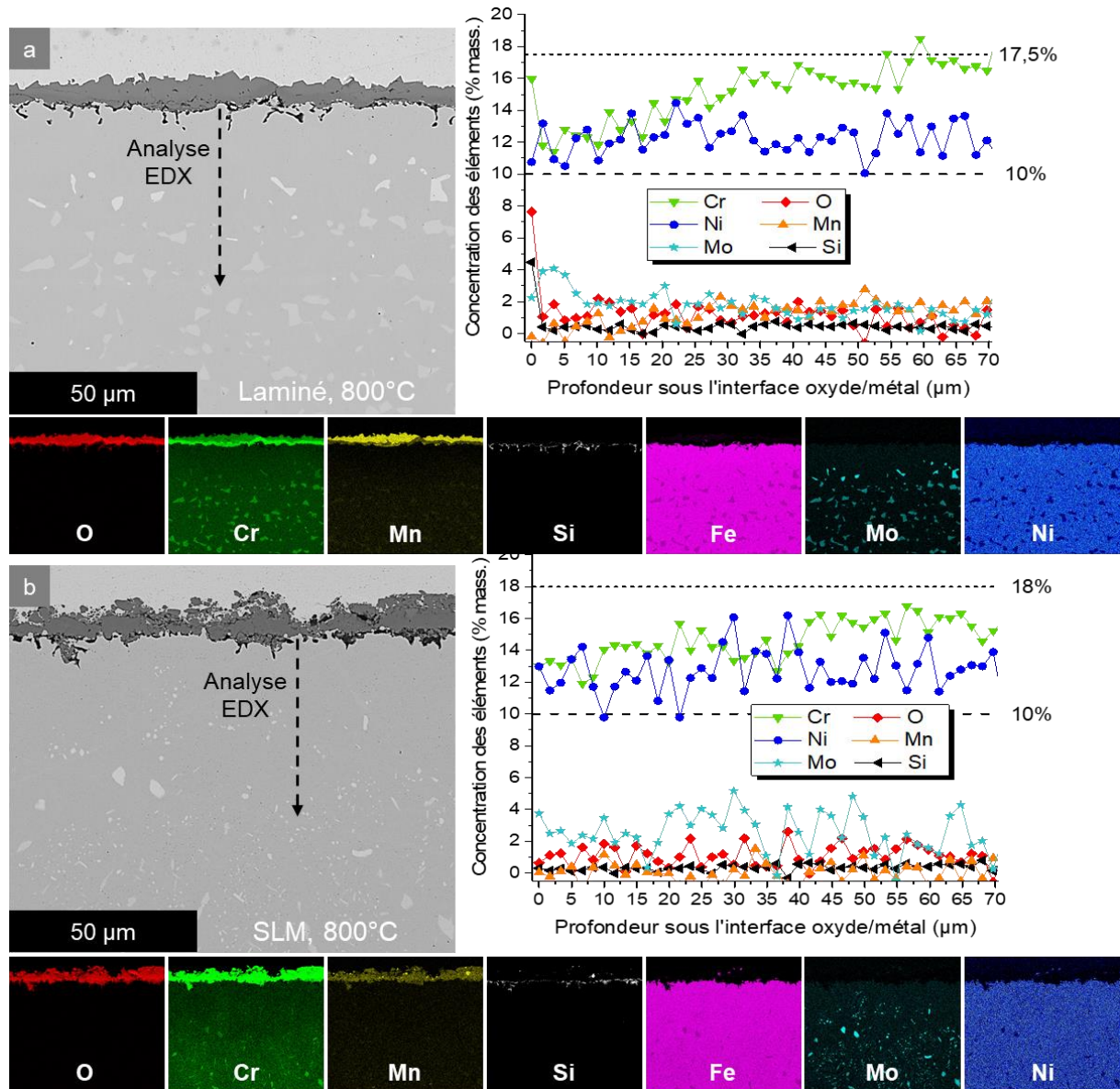
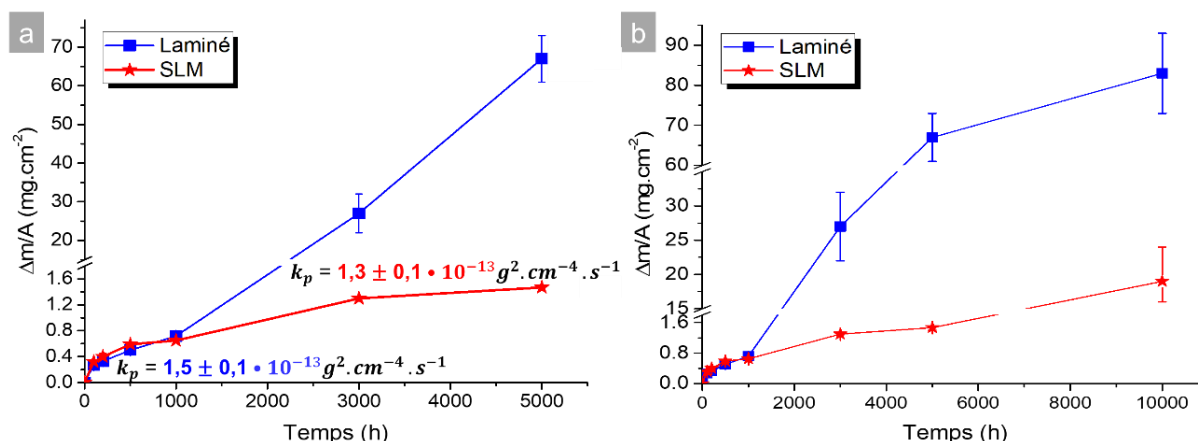


Figure III-19 : Cartographies élémentaires MEB-EDX en coupe transverse des aciers 316L (a) laminé et (b) SLM après une exposition de 10 000 h sous air de laboratoire à 800°C. Profils de concentration des éléments dans les substrats métalliques en fonction de la distance par rapport à l'interface métal/oxyde

### III.1.2.2. Vieillessement à 900°C

#### III.1.2.2.1. Cinétique d'oxydation

Les cinétiques d'oxydation sous air de laboratoire des deux types d'échantillons 316L ont également été suivies à 900°C sur des durées d'expositions allant jusqu'à 10 000 h. Comme montré en **Figure III-20**, les cinétiques d'oxydation sont très différentes de celles obtenues à 800°C.



**Figure III-20** : Prise de masse surfacique en fonction du temps des échantillons 316L laminé et SLM oxydés à 900°C sous air de laboratoire pendant (a) 5 000 h et (b) 10 000 h. Les barres d'erreur ont été calculées à partir des prises de masse de deux échantillons similaires exposés dans les mêmes conditions (même temps d'oxydation)

A 900°C, l'acier AISI 316L laminé présente un comportement parabolique jusqu'à 1 000 h d'oxydation, avec une constante cinétique  $k_p = 1,5 \pm 0,1 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ensuite, entre 1 000 et 3 000 h, il subit une nette accélération de sa prise de masse observable jusqu'à 5 000 h d'oxydation (**Figure III-20a**). Après 5 000 h (**Figure III-20b**), l'oxydation semble ralentir, tout en restant beaucoup plus rapide que celle observée pendant les premières 1 000 h. Les échantillons SLM présentent un comportement parabolique jusqu'à au moins 5 000 h d'oxydation ( $k_p = 1,3 \pm 0,1 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et ils subissent le phénomène de breakaway entre 5 000 et 10 000 h de vieillissement.

Il faut noter que les constantes de vitesses paraboliques (**Figure III-20a**) calculées pour les deux types d'échantillons sont similaires sous air de laboratoire, contrairement aux résultats obtenus pendant 100 h sous air sec. Les valeurs de  $k_p$  sont similaires pour l'acier fabriqué par SLM dans les deux atmosphères ; en revanche, les échantillons laminés présentent une valeur de  $k_p$  sous air de laboratoire inférieure d'un ordre de grandeur à celle déterminée sous air sec. La durée du régime parabolique à 900°C sous air de laboratoire de l'acier AISI 316L élaboré par le procédé SLM est environ 5 fois supérieure à celle du même acier laminé.

#### III.1.2.2.2. Caractérisation des produits de corrosion

Les images MEB obtenues lors de la caractérisation en surface des échantillons laminés et SLM oxydés à 900°C pendant 500, 1 000, 3 000 et 5 000 h (**Figure III-21**) sont en parfait accord avec les courbes cinétiques rapportées dans la **Figure III-20**. En effet, jusqu'à 500 h, les couches d'oxydes des deux aciers 316L sont continues et homogènes. Ces couches sont constituées de 56 %at. O, 29 %at. Cr et 15 %at. Mn pour l'échantillon laminé et de 55 %at. O, 40 %at. Cr et 5 %at. Mn pour l'acier SLM, suggérant la présence de chromine et de spinelle

Cr-Mn. A partir de 1000 h d'oxydation, l'acier laminé présente, en plus de la couche d'oxyde continue, de larges nodules (**Figure III-21b**) contenant 60 %at. d'O, 19 %at. Fe, 17 %at. Cr et 3 %at. Mn. La taille latérale de ces nodules augmente avec le temps d'oxydation, jusqu'à former, après 3 000 h d'exposition (**Figure III-21c**), une couche d'oxyde épaisse, fissurée et écaillée, composée en surface de 53 %at. d'O, 33 %at. Fe, 11 %at. Mn et 2 %at. Cr. L'écaillage de la couche lors du refroidissement permet l'observation d'une autre couche d'oxyde en dessous, qui se compose de 52 %at. d'O, 23 %at. Cr, 19 %at. Mn et 6 %at. Fe.

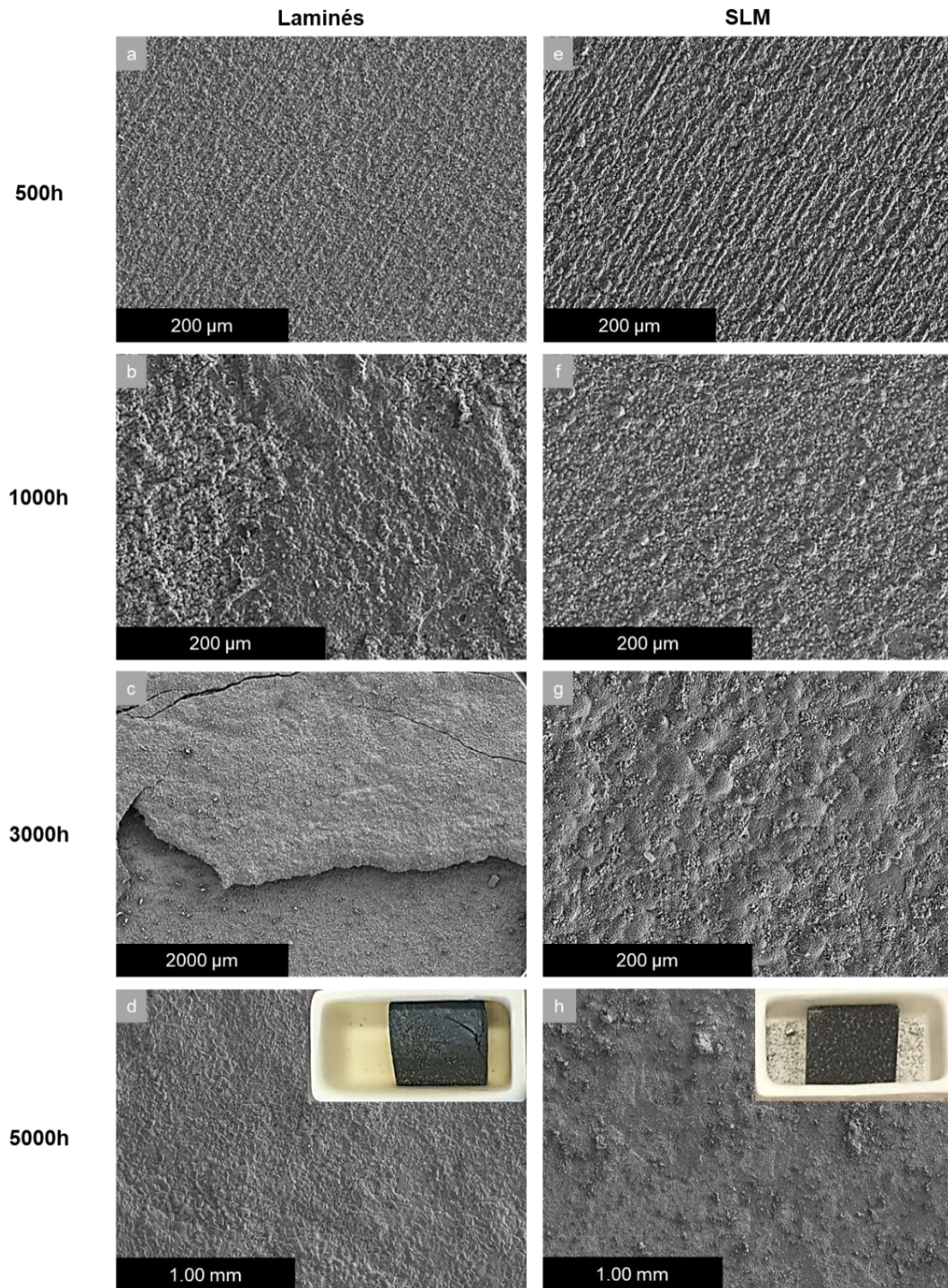


Figure III-21 : Images MEB des surfaces des aciers 316L (a-d) laminés et (e-h) SLM après 500, 1 000, 3 000 et 5 000 h d'oxydation sous air de laboratoire à 900°C



Les surfaces des échantillons laminés oxydés pendant 5 000 et 10 000 h ne montrent aucun écaillage lors du refroidissement (**Figure III-21d** et **Figure III-22a**), mais elles sont toutefois fissurées. De plus, comme le montre les **Figure III-21d** et **Figure III-22a**, les échantillons sont restés coincés dans les creusets en alumine, expliquant probablement le non-écaillage de ces derniers. Après 5 000 h d'oxydation à 900°C (**Figure III-21d**), l'acier laminé présente une couche d'oxyde composée de 56 %at. d'O, 30 %at. Fe, 11 %at. Mn et 3 %at. Ni. Après 10 000 h de vieillissement, la couche d'oxyde, présente à sa surface de gros grains coniques de diamètre compris entre 10 et 50 µm et de longueur allant jusqu'à 150 µm (**Figure III-22b-c**). Ces gros grains coniques, ressemblant à des « cheminées », sont composées de 67 %at. d'O, 32 %at. Fe et 1 %at. Mn. Les zones ne présentant pas de « cheminées » ont une composition similaire à celle observée en surface de l'échantillon oxydé pendant 5 000 h.

Dans les cas des échantillons SLM, les observations sont différentes des celles faites pour les échantillons laminés. En effet, jusqu'à 5000 h de vieillissement, les couches d'oxydes sont continues et homogènes (**Figure III-21e-h**). Les analyses EDX montrent qu'elles se composent d'environ 58 %at. O, 30 %at. Cr, 8 %at. Mn, 3 %at. Fe et 1 %at. Si. De l'écaillage localisé a pu être observé à la surface des échantillons oxydés 5 000 h. En effet, les écailles sont visibles dans le creuset présenté en **Figure III-21h**.

Après 10 000 h d'oxydation à 900°C, l'échantillon SLM possède une surface hétérogène, ayant subi un fort phénomène d'écaillage (**Figure III-22d-h**). Une couche continue plus fine est présente au centre de l'échantillon, alors que sur ses bords une couche beaucoup plus épaisse peut être observée (**Figure III-22d**). Les analyses EDX de surface montrent que la couche fine est composée d'environ 56 %at. O, 24 %at. Cr et 18 %at. Mn alors que la couche épaisse est riche en Fe et Ni puisqu'elle contient 54 %at. d'O, 25 %at. Fe, 10 %at. Ni, 7 %at. Cr et 3 %at. Mn.

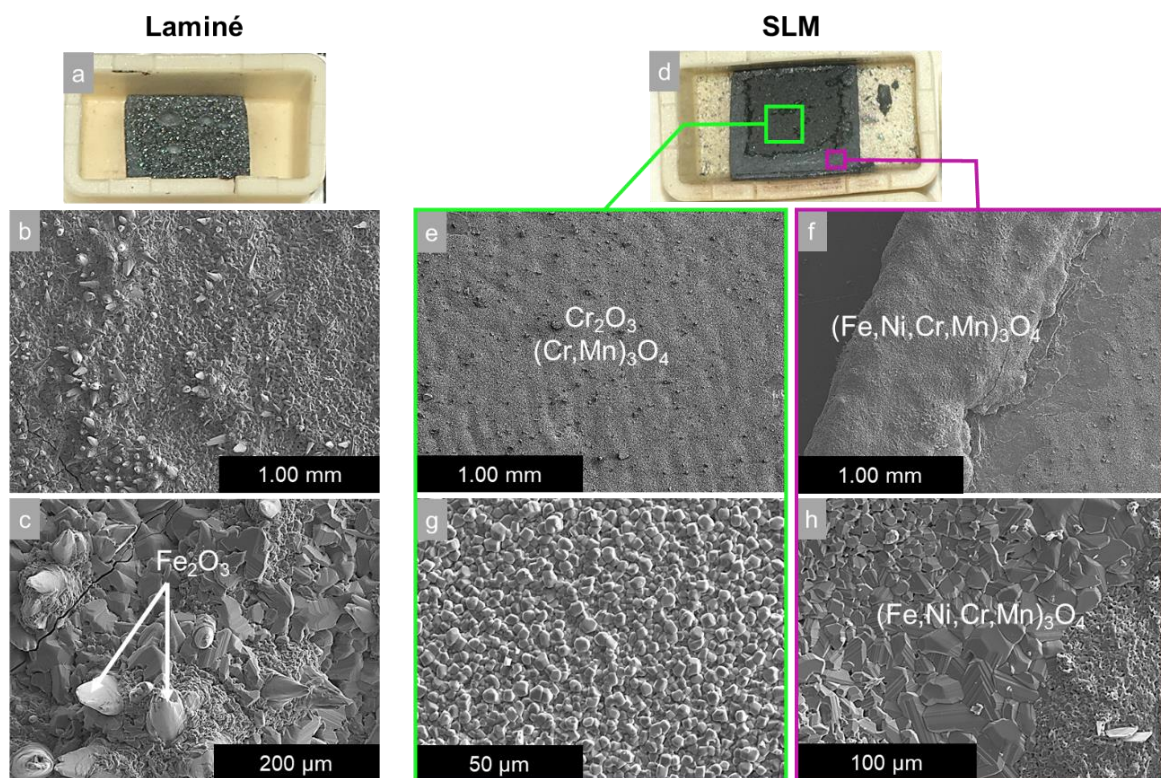
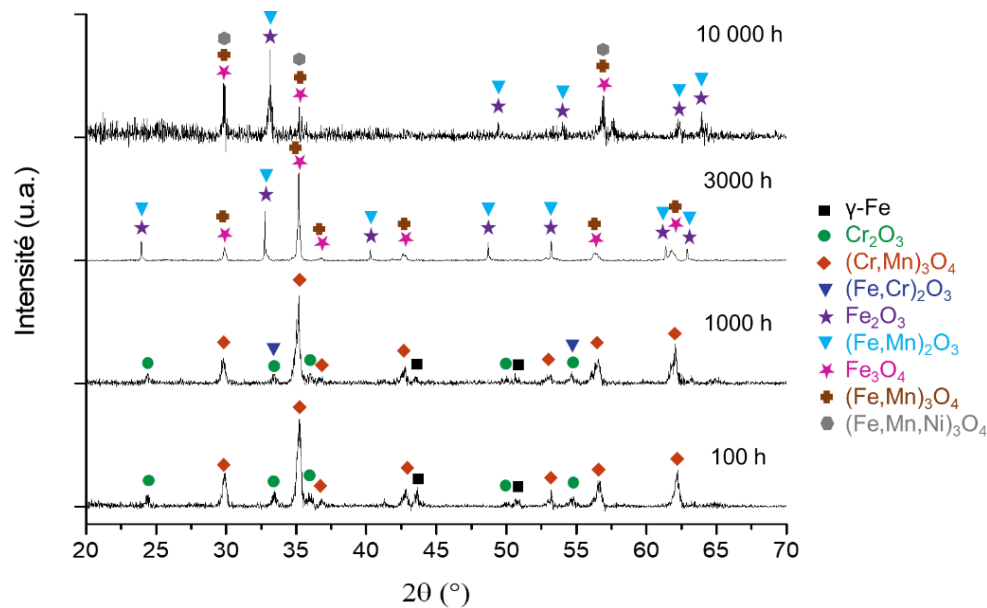


Figure III-22 : Images MEB des surfaces des aciers 316L (a-c) laminé et (d-h) SLM après 10 000 h d'oxydation sous air de laboratoire à 900°C

Les diffractogrammes des aciers laminés, obtenus après exposition à 900°C sont présentés en **Figure III-23**. Jusqu'à 1 000 h, et en accord avec les analyses EDX de surface, la couche est principalement composée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ . La présence de la phase  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ , formant les nodules, ne peut toutefois pas être exclue. L'évolution des raies de diffraction du substrat montre que la couche d'oxyde mixte s'épaissit avec le temps d'oxydation. Après 3 000 h et 10 000 h sous air à 900°C, les analyses DRX mettent en évidence la présence de deux phases de structures cristallographiques différentes : l'une rhomboédrique et l'autre cubique. En accord avec les analyses MEB-EDX de surface, après 3000 h, la phase rhomboédrique devrait correspondre à l'oxyde  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ , bien que la présence de l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne peut pas être exclue. De même, la phase cubique devrait correspondre à l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sans pour autant exclure la phase  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ . Après 10 000 h d'oxydation à 900°C, un faible enrichissement en Ni de la surface oxydée a été mis en avant grâce aux analyses MEB-EDX (**Figure III-22b-c**). De plus, les zones présentant les « cheminées » sont quasiment exemptes de Mn. Les phases rhomboédrique et cubique devraient donc, respectivement correspondre aux oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$  sans exclure la présence, possible, des oxydes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ , et  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ .



**Figure III-23** : Diffractogrammes de rayons X obtenus en incidence fixe (10°) sur les échantillons 316L laminés oxydés 100, 1 000, 3 000 et 10 000 h sous air de laboratoire à 900°C

Pour l'acier SLM (**Figure III-24**), peu importe la durée d'oxydation, une phase rhomboédrique et une phase cubique sont présentes. En accord avec les analyses MEB-EDX de surface, elles correspondent respectivement, à la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et à la phase spinelle  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ . Même après 10 000 h, ce sont les deux seules phases présentes, la couche épaisse située aux bords de l'échantillon étant en dehors de la zone (**Figure III-22d**) sondée par les rayons X. L'intensité relative des raies de diffraction montre un épaississement de la couche continue, les raies du substrat n'étant plus observables à 10 000 h.

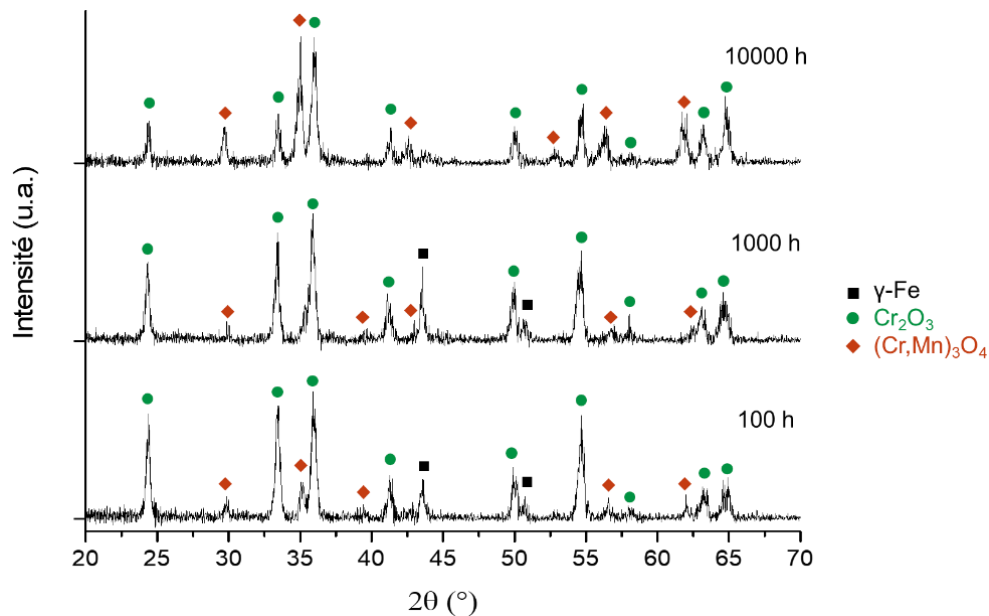


Figure III-24 : Diffractogrammes de rayons X obtenus en incidence fixe ( $10^\circ$ ) sur les échantillons 316L SLM oxydés 100, 1 000, et 10 000 h sous air de laboratoire à  $900^\circ\text{C}$

Les observations MEB en coupe transverse des échantillons laminés oxydés à  $900^\circ\text{C}$  jusqu'à 5 000 h (**Figure III-25a-d**) sont en parfait accord avec les analyses de surface. Après 500 h de vieillissement, l'acier laminé présente une couche d'oxyde homogène d'environ  $3\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, composé d'oxyde spinelle  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  dans sa partie externe et d'une couche de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans la partie interne (**Figure III-25a**). La composition de la couche continue reste la même après 1000 h d'oxydation, mais son épaisseur est plus importante, de 6 à  $8\ \mu\text{m}$  (**Figure III-25**). Des nodules sont également présents, contenant du Fe et de l'O. De plus, un fort appauvrissement en Cr du substrat ( $< 10\ \%\text{mass.}$ ) a été observé sous les nodules (**Figure III-26a**) ainsi que sous la couche d'oxyde (non présenté ici). Pour tous les échantillons oxydés pour des durées inférieures ou égales à 1000 h, des points d'ancrage en oxyde de Si se trouvent à l'interface métal/oxyde. Des précipités Cr-Mo sont également présents dans le substrat métallique.

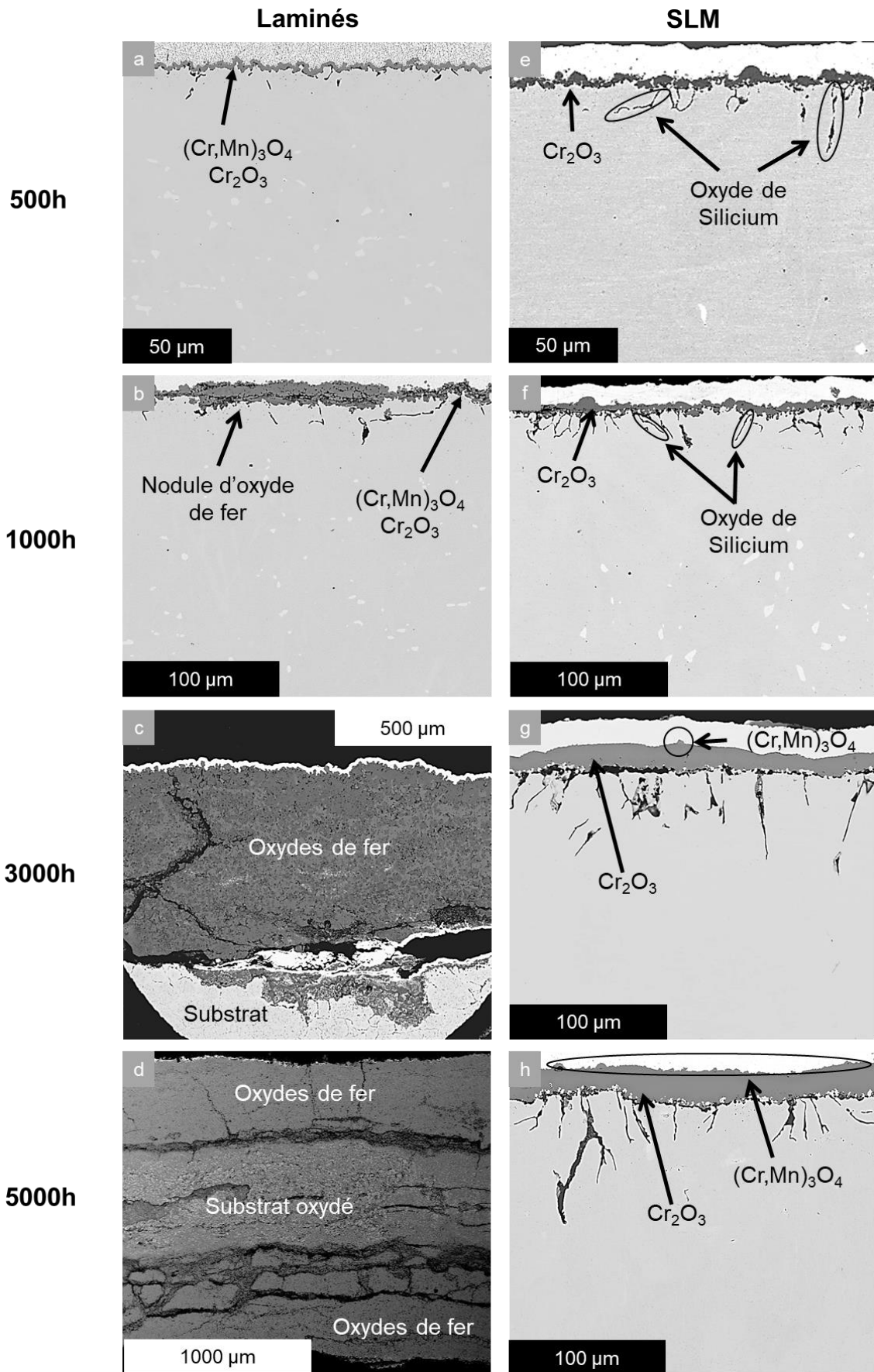


Figure III-25 : Images MEB en coupe transverse des aciers 316L (a-d) laminés et (e-h) SLM après 500, 1 000, 3 000 et 5 000 h d'oxydation sous air de laboratoire à 900°C

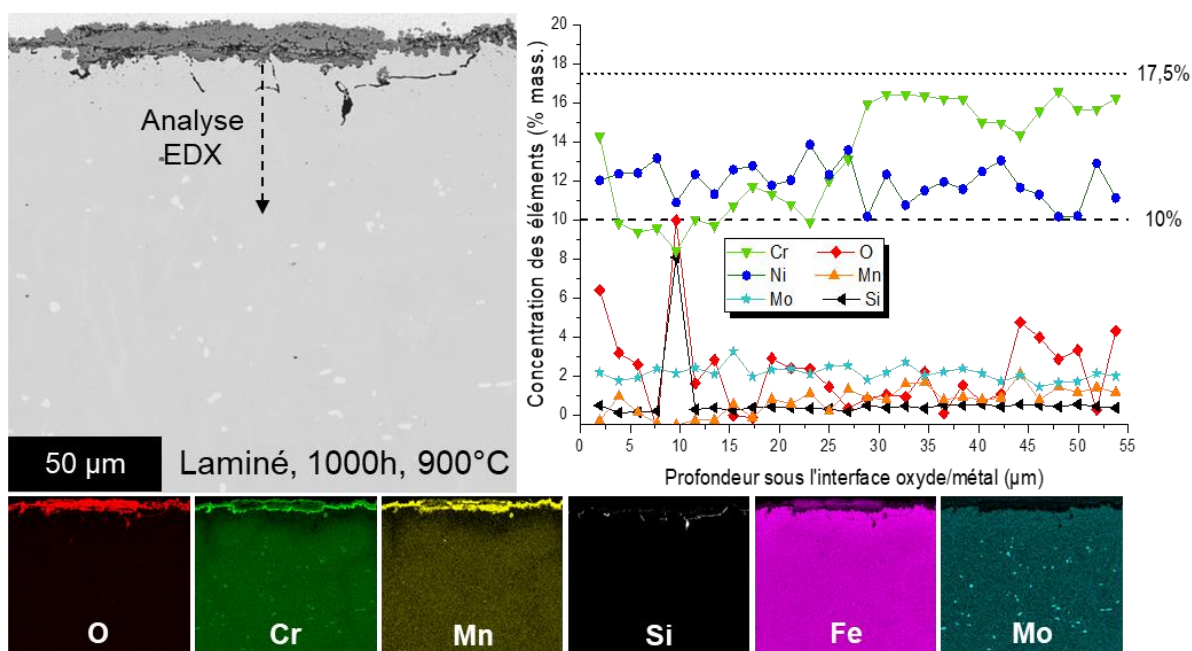


Figure III-26 : Cartographies élémentaires MEB-EDX en coupe transverse de l'acier 316L laminé et après exposition de 1 000 h sous air de laboratoire à 900°C

Après 3 000 h d'oxydation à 900 °C (**Figure III-27**), l'acier laminé présente une couche d'oxyde très épaisse (~ 600 μm), en accord avec l'accélération de la cinétique d'oxydation mise en avant par les courbes de prise de masse (**Figure III-20**). L'épaisseur de la couche est tellement importante qu'environ 80 % de l'épaisseur initiale du substrat métallique a été consommée. La couche d'oxyde contient un grand nombre de fissures et de pores, n'est pas adhérente au substrat métallique et a subi de l'écaillage. De l'interface oxyde/gaz à l'interface métal/oxyde, la couche se compose de plusieurs sous-couches. La sous-couche externe contient du Fe, Mn et O et devrait correspondre à du  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$  ou du  $(\text{Fe,Mn})_3\text{O}_4$ , en accord avec l'analyse DRX de surface. La deuxième sous couche contient du Fe et de l'O et peut contenir  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et/ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Le troisième sous-couche contenant Fe, Ni, Cr et O correspond probablement à la phase  $(\text{Fe,Ni,Cr})_3\text{O}_4$ . Enfin, la dernière sous couche est composée majoritairement de Fe, Cr et O et devrait correspondre à une phase de type  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ . La teneur en Cr dans cette dernière sous-couche augmente en se rapprochant de l'interface métal/oxyde. De plus, un phénomène d'oxydation interne (~ 150 μm) ayant conduit à la formation d'oxydes riches en Fe-Cr peut être observé dans la partie supérieure du substrat métallique restant.

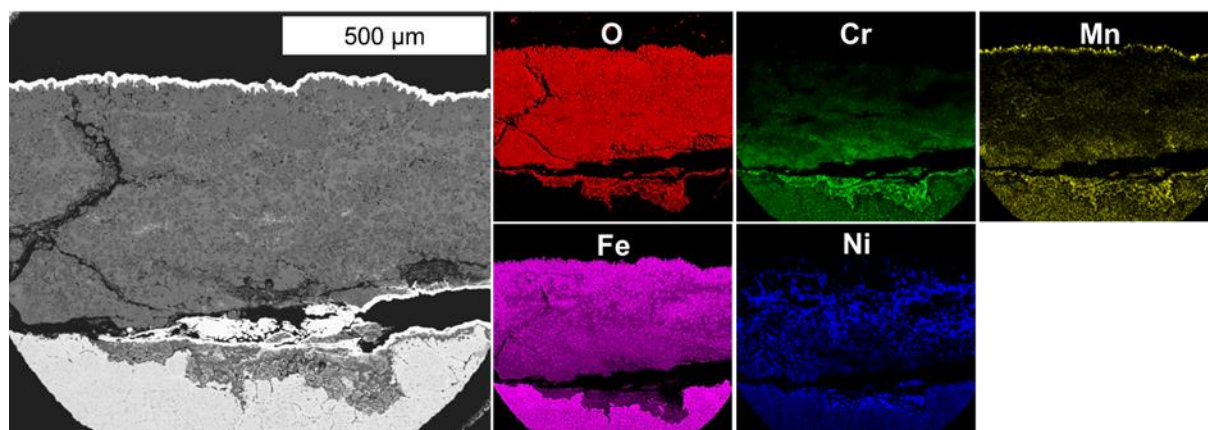
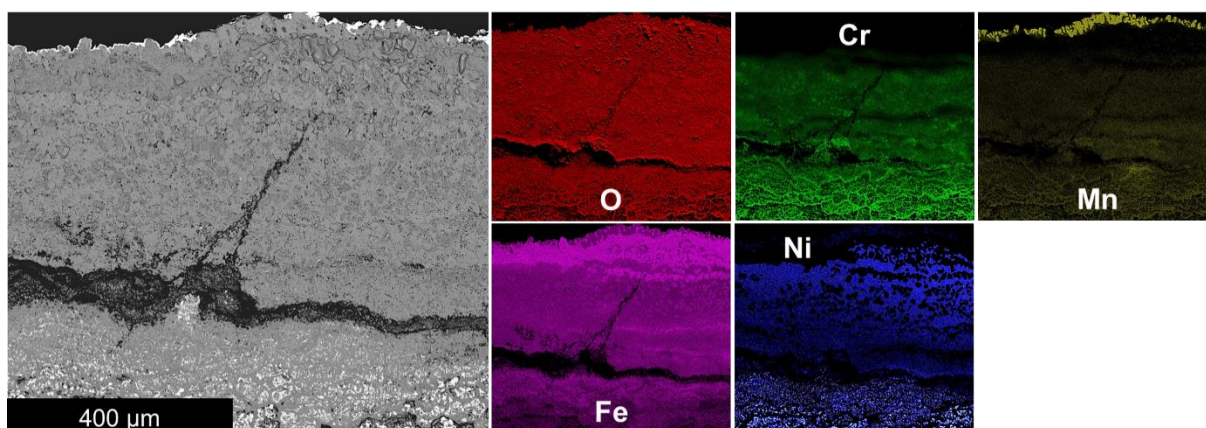


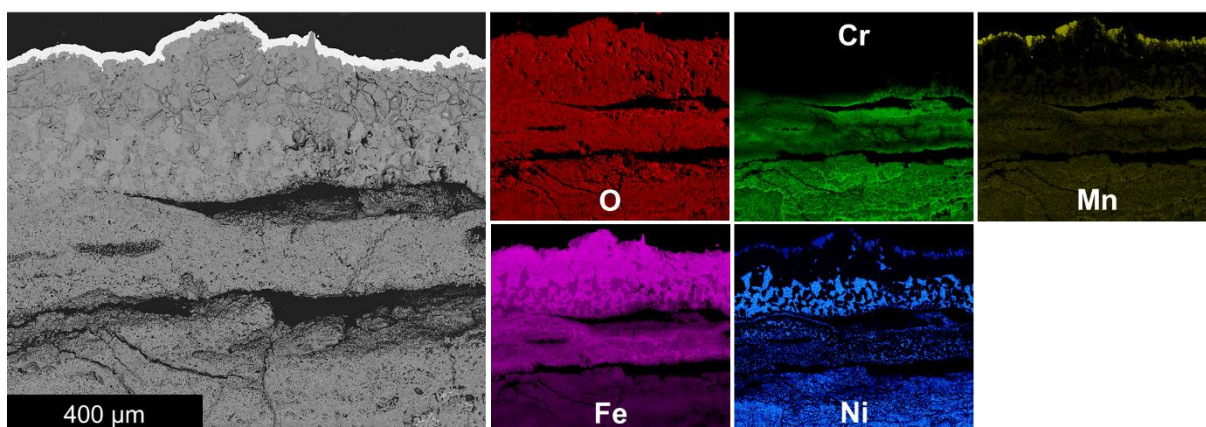
Figure III-27 : Cartographies élémentaires MEB-EDX en coupe transverse de l'acier 316L laminé après exposition de 3 000 h sous air de laboratoire à 900°C

Après 5 000 h d'exposition à 900°C (**Figure III-25d** et **Figure III-28**), la morphologie et la composition de la couche d'oxyde sont similaires à celles observées après 3 000 h d'oxydation. L'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 500 µm et sa formation a conduit à la consommation d'environ 90 % de l'épaisseur du substrat initial. La zone d'oxydation interne ayant impactée le substrat métallique est également bien plus importante. Elle se compose d'une alternance de couches d'oxydes contenant environ 61 %at. O, 21 %at. Cr et 16 %at. Fe et de zones métalliques enrichies en Ni résultant de l'appauvrissement du substrat métallique en Cr, Mn et Fe (**Figure III-28**).



**Figure III-28 : Cartographies élémentaires MEB-EDX en coupe transverse de l'acier 316L laminé après exposition de 5 000 h sous air de laboratoire à 900°C.**

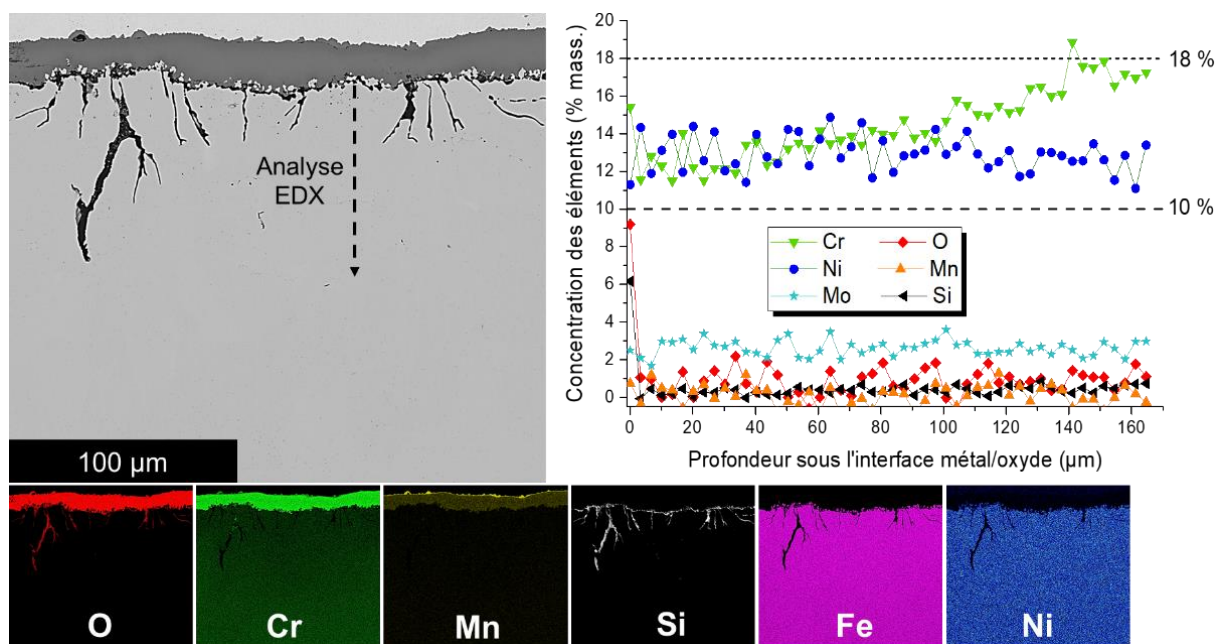
Après 10 000 h de vieillissement à 900°C (**Figure III-29**), la totalité du substrat métallique laminé a été oxydé. Néanmoins, il est possible de distinguer une couche d'oxyde externe de morphologie similaire à celle rapportée dès 3 000 h d'oxydation : fissurée, non adhérente et poreuse, principalement composée d'oxydes riches en fer situés dans sa partie intermédiaire. Seule l'extrême surface est différente puisque l'oxyde riche en Fe et Mn s'est enrichi en Ni (**Figure III-22**). La zone d'oxydation interne a consommé tout le substrat métallique. Elle est constituée d'une alternance de couches d'oxydes contenant du Fe et Cr et de particules riches en Ni et oxydées (**Figure III-29**).



**Figure III-29 : Analyses MEB-EDX et cartographies chimiques en coupe transverse de l'acier 316L laminé après exposition de 10 000 h sous air de laboratoire à 900°C**

Les couches d'oxyde formées à la surface des échantillons SLM exposées sur des durées allant jusqu'à 5 000 h sont fines, homogènes et adhérentes au substrat métallique (**Figure III-30**). Les couches sont composées majoritairement de  $Cr_2O_3$  située à l'interface avec le substrat, mais des petites quantités de spinelle Cr-Mn sont également présentes dans la partie

externe. L'épaisseur des couches augmente avec le temps d'oxydation, elle est de 4 à 8  $\mu\text{m}$  après 500 h et de 18 à 26  $\mu\text{m}$  après 5 000 h d'exposition. De plus, des plots d'ancrage en oxyde de Si peuvent être observés aux joints de grains métalliques à l'interface métal/oxyde. De l'oxyde de silicium est également présent à l'interface métal/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en couche quasi-continue à partir de 1000 h d'oxydation. La **Figure III-25** montre également la présence de précipités riches en Cr et Mo au sein des substrats SLM oxydés pour des durées allant jusqu'à 1 000 h d'oxydation à 900°C. Pour les durées d'oxydation supérieures à 3 000 h, ces précipités ne sont plus présents.



**Figure III-30** : Cartographies élémentaires MEB-EDX en coupe transverse de l'acier 316L SLM après exposition de 5 000 h sous air de laboratoire à 900°C et profils élémentaires dans le substrat SLM en fonction de la distance de l'interface métal/oxyde

L'image MEB en coupe transverse de l'acier SLM oxydé à 900°C pendant 10 000 h (**Figure III-31**) est en accord avec les analyses de surface. La couche continue située au centre de l'échantillon a une épaisseur de 22 à 32  $\mu\text{m}$  et est principalement constituée d'oxyde de chrome composée à 66 %at. d'O et de 34 %at. de Cr. Sur le bord de l'échantillon, une couche plus épaisse, poreuse et fissurée est présente, d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et 200  $\mu\text{m}$  de largeur. Cette couche épaisse est constituée d'environ 62 %at. O, 32 %at. Fe et 5 %at. Cr dans sa partie externe. La partie interne de la couche épaisse est constituée d'une couche d'oxyde de chrome compacte d'environ 27  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette couche semble correspondre à la couche de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  observée au centre de la surface de l'échantillon. Cette hypothèse est appuyée par la présence des plots d'ancrage riches en O et Si située sous la couche de chromine. Cette couche est toutefois enrichie en Fe : 64 %at. O, 29 %at. Cr et 6 %at. Fe.

La **Figure III-31** montre également l'existence, sous la couche épaisse située aux bords de l'échantillon, d'une zone d'oxydation interne d'environ 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et séparée de la couche externe par une fissure horizontale. Dans une large partie supérieure, la zone d'oxydation interne est constituée d'oxydes riches en Fe et Ni dont la composition est d'environ 61 %at. O, 17 %at. Fe, 12 %at. Ni et 9 %at. Cr. A l'interface avec le substrat métallique, la zone d'oxydation interne correspond à une fine couche continue exclusivement composée d'O (65 %at.) et de Cr (34 %at.). Sous cette couche de chromine, on retrouve la présence d'oxydes

de silicium en tant que plots d'ancrage aux joints de grains du métal exactement comme observée à l'interface métal/oxyde des échantillons ne présentant pas de zone d'oxydation interne.

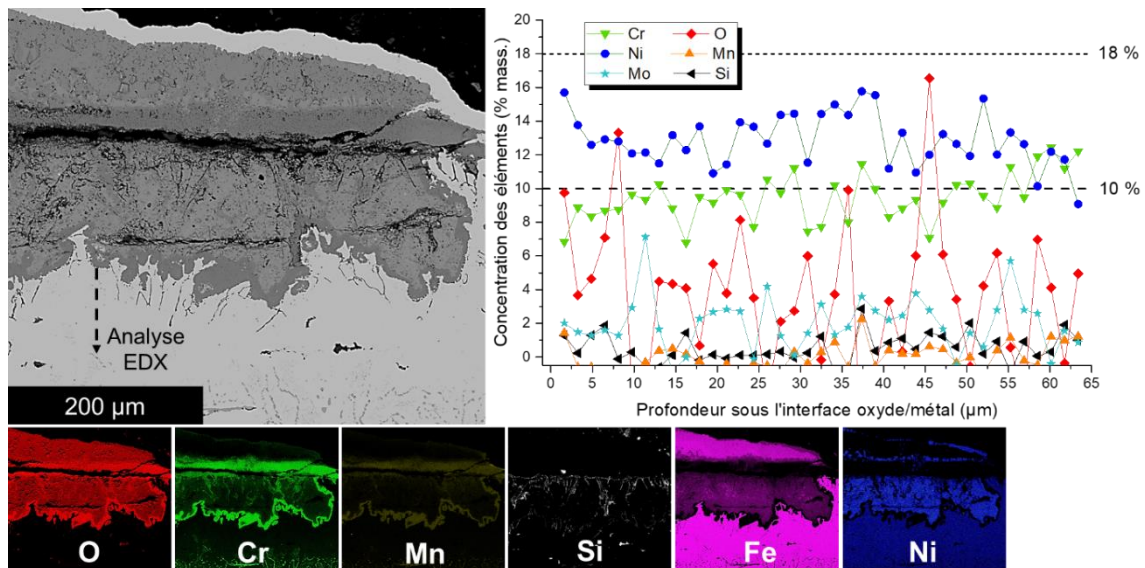


Figure III-31 : Analyses MEB-EDX et cartographies chimiques en coupe transverse de l'acier 316L SLM après exposition de 10 000 h sous air de laboratoire à 900°C

Les profils des concentrations des éléments déterminés dans la partie externe du substrat métallique mettent en évidence un fort appauvrissement en Cr (**Figure III-31**). En effet, le pourcentage massique de Cr est inférieur à 10 % même à plus de 60 µm de profondeur. Cette observation n'avait pas été faite pour des durées d'expositions inférieures ou égales à 5 000 h, quand le taux de chrome à proximité de l'interface métal/oxyde était à chaque fois supérieur à 10 % massique. Cette observation peut être reliée à celles faits pour les échantillons laminés, qui ont montré un appauvrissement similaire dès lors que des oxydes de fer se formaient à leur surface.

Des informations supplémentaires dans la caractérisation des produits de corrosion ont été apportées par des analyses EBSD. Ces analyses plus fines ont été effectuées sur les couches d'oxydes formées à la surface des deux types d'échantillons oxydés 1 000 h à 900°C. Cette durée d'exposition a été choisie car elle correspond au temps d'oxydation au-delà duquel les deux échantillons présentent un comportement différent.

Les images EBSD de la **Figure III-32** révèlent la composition des couches d'oxydes, mais également la forme et la taille des grains des différentes phases d'oxyde. Pour l'échantillon laminé (**Figure III-32a**), la couche de chromine est indiquée en vert, alors que l'oxyde spinelle est visible en orange. Les grains de chromine sont équiaxes et ont une taille moyenne de 0,3 µm. Les grains d'oxyde spinelle sont colonnaires et ont une taille moyenne de 1,9 µm de largeur et de 2,7 µm de hauteur. Pour l'acier SLM (**Figure III-32b**), seule la chromine (en vert) est présente à la surface du substrat métallique. Les grains sont, dans ce cas, équiaxes et d'environ 0,4 µm de diamètre à l'interface métal/oxyde et colonnaires à l'interface oxyde/gaz possédant une taille de 2 µm de largeur et 3,5 µm de hauteur. La **Figure III-32** montre également qu'il existe un nombre de joints de grains de chromine supérieur pour l'échantillon laminé. La **Figure III-32** met également en évidence qu'il n'existe aucune orientation préférentielle des couches de chromine, que ce soit pour l'échantillons laminé (**Figure III-32b**) ou l'échantillon SLM (**Figure III-32d**).



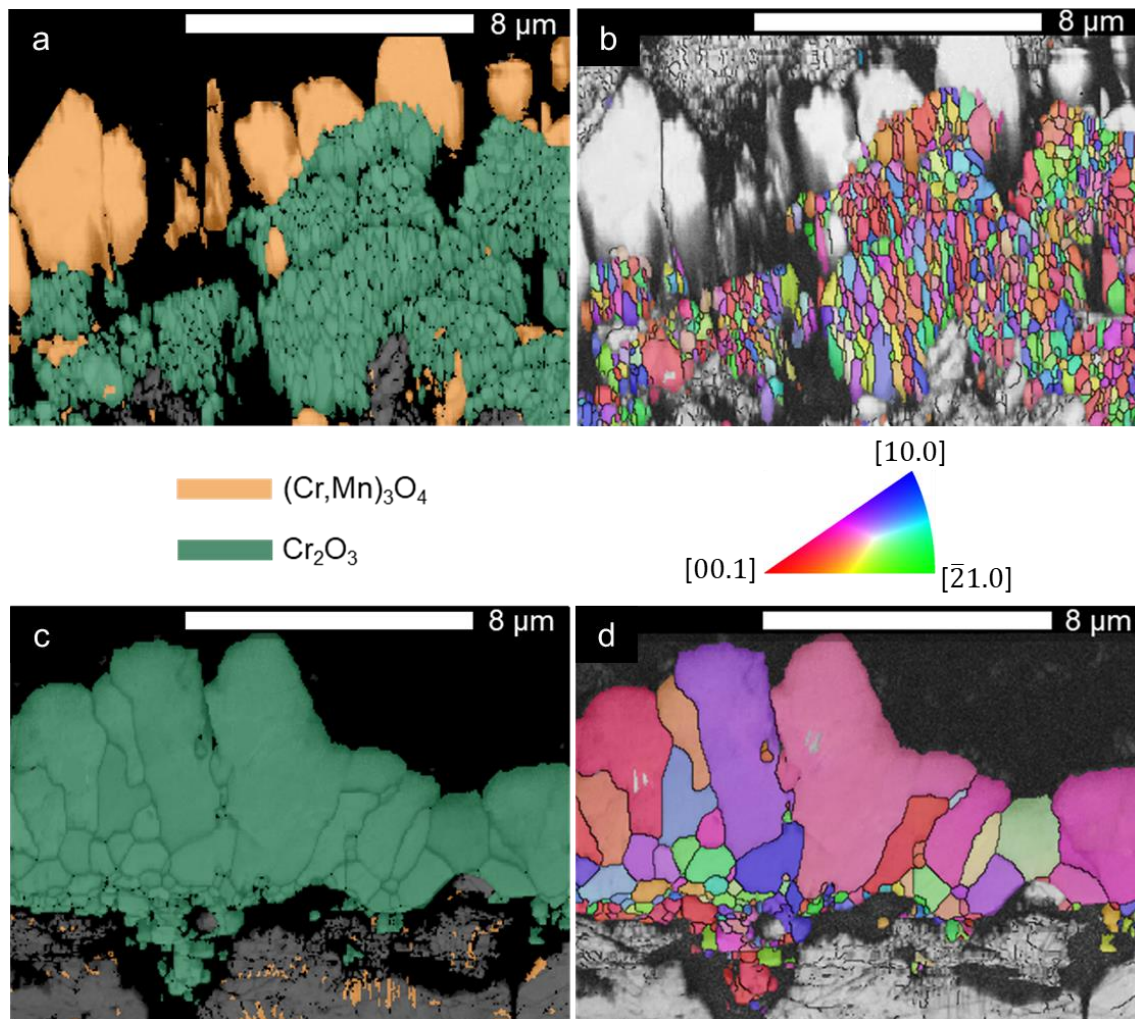


Figure III-32 : (a,c) Cartographies EBSD de phase et (c,d) cartographies EBSD d'orientation (IPF 001) des couches de chromine formées à la surface des échantillons (a,b) laminé et (c,d) SLM pendant 1 000 h d'oxydation à 900°C sous air de laboratoire

### III.1.3. Détermination des mécanismes d'oxydation

Une différence de résistance envers la corrosion à haute température sous air entre les échantillons de 316L laminé et SLM a été mise en évidence, en termes de cinétique d'oxydation et de nature de produits de corrosion. Il est donc intéressant d'étudier les mécanismes d'oxydation des deux types de matériaux. Des expériences de marquages isotopiques sous  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$  ont été réalisées afin de déterminer les mécanismes d'oxydation des aciers AISI 316L laminé et SLM.

La **Figure III-33** présente les profils de composition obtenus par analyses SIMS après des expériences de marquage isotopique effectuées à 900°C pendant 9 h sous  $^{18}\text{O}_2$ , puis pendant 15 h sous  $^{16}\text{O}_2$ . La vitesse de pulvérisation, d'environ  $1 \text{ nm.s}^{-1}$ , a été déterminée en mesurant, à l'aide d'un profilomètre, la profondeur totale pulvérisée par unité de temps.

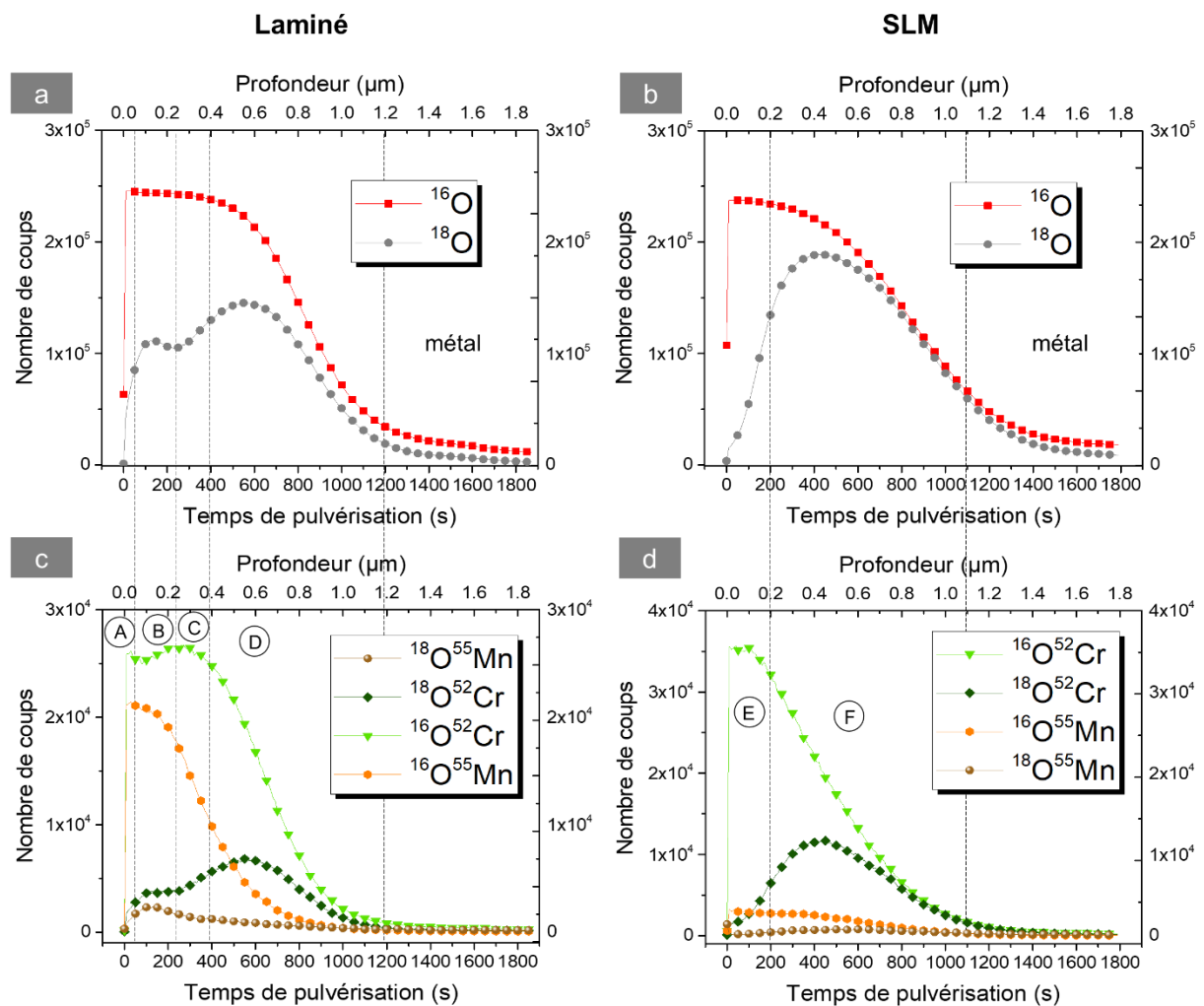


Figure III-33 : Profils de composition réalisés à l'aide du SIMS après marquage isotopique de 9h/15h sous  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$  à 900°C des échantillons 316L (a,c) laminé et (b,d) SLM

L'observation en coupe transverse des échantillons issus du marquage isotopique (**Figure III-34**) permet d'indiquer les épaisseurs des couches d'oxydes sur les profils SIMS. Pour l'échantillon laminé, la couche d'oxyde a une épaisseur totale comprise entre 1 et 2 μm. La zone analysée par EDX montre que les premiers 300 nm en surface correspondent à l'oxyde spinelle Cr-Mn. En dessous cette première couche, se trouve la chromine sur une épaisseur d'environ 1 μm. A l'interface  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /métal, l'oxyde de Si est présent sur une très faible épaisseur, d'environ 100 nm. Pour l'échantillon SLM, la couche d'oxyde, composée exclusivement de chromine, a une épaisseur de 800 nm. L'oxyde de Si est présent à l'interface métal/oxyde sur une épaisseur de 200 nm.

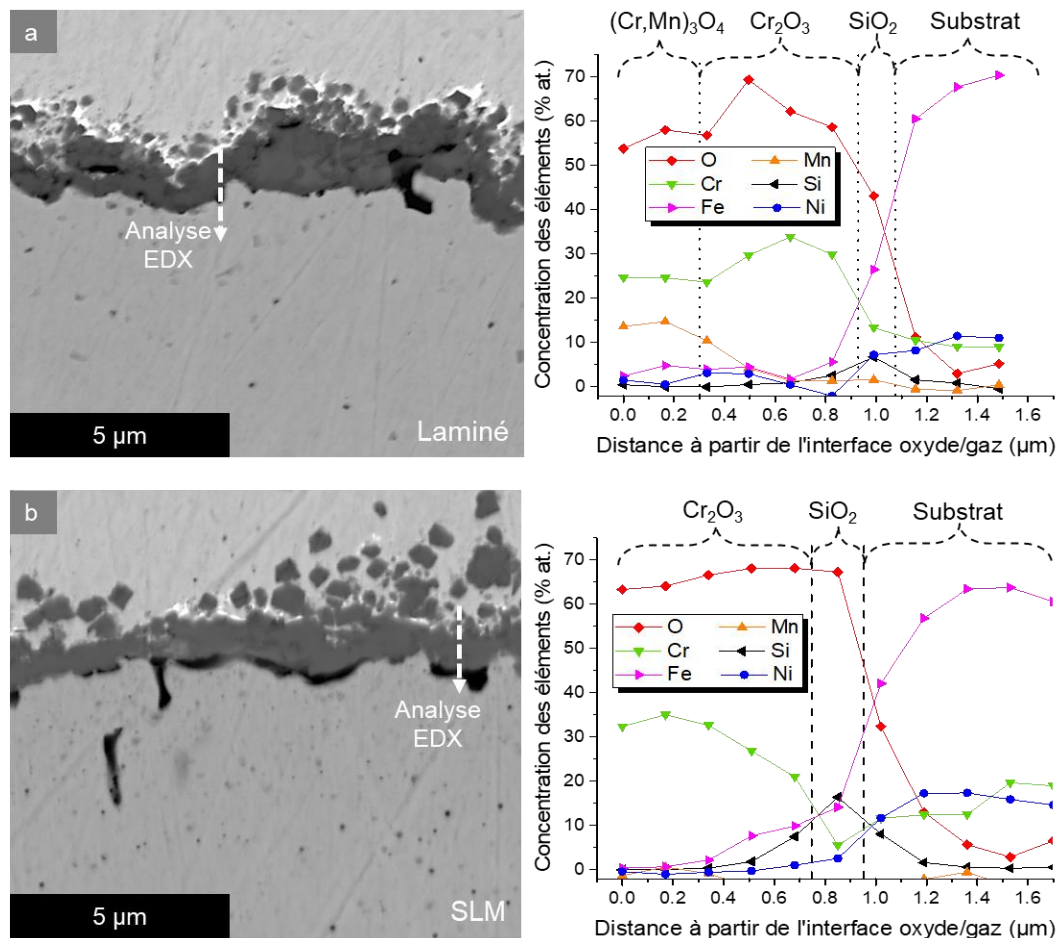


Figure III-34 : Analyses MEB-EDX en coupe transverse et profils de concentration des éléments des aciers 316L (a) laminé et (b) SLM après marquage isotopique à 900°C sous  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$  pendant 9h/15h

Dans le cas de l'acier 316L laminé, le signal de  $^{18}\text{O}$  présente deux maxima, à 100 nm et 550 nm de profondeur sous l'interface oxyde/gaz (**Figure III-33a**). La **Figure III-33c** indique que ces maxima correspondent respectivement aux phases  $(\text{Cr,Mn})_3^{18}\text{O}_4$  et  $\text{Cr}_2^{18}\text{O}_3$  qui se sont formées lors de la première étape d'oxydation sous  $^{18}\text{O}_2$ . Puis, l'oxydation sous  $^{16}\text{O}_2$  a entraîné la formation des oxydes  $\text{Cr}_2^{16}\text{O}_3$  et  $(\text{Cr,Mn})_3^{16}\text{O}_4$ , respectivement à l'interface  $\text{Cr}_2^{18}\text{O}_3 / (\text{Cr,Mn})_3^{18}\text{O}_4$  et  $(\text{Cr,Mn})_3^{18}\text{O}_4 / \text{gaz}$ .

Dans le cas de l'acier SLM, le signal de  $^{18}\text{O}$  présente un seul maximum à 400 nm de profondeur (**Figure III-33b**). Ce maximum correspond à la phase  $\text{Cr}_2^{18}\text{O}_3$  formée lors des premières 9 heures d'oxydation sous  $^{18}\text{O}_2$ . Ensuite, l'oxydation sous  $^{16}\text{O}_2$  a engendré la croissance de l'oxyde  $\text{Cr}_2^{16}\text{O}_3$  par-dessus la phase  $\text{Cr}_2^{18}\text{O}_3$ .

En résumé, les différentes phases d'oxydes formées lors de l'oxydation sous  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$  des deux types d'échantillons se forment à la surface des substrats métalliques comme résumé dans la **Figure III-35**.

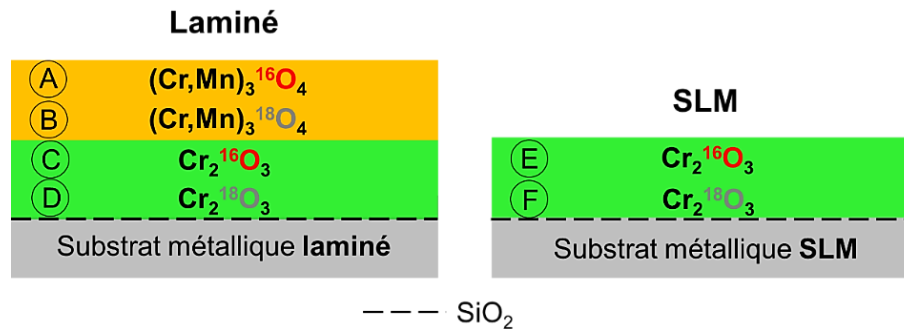


Figure III-35 : Schéma récapitulatif de la position des différents oxydes formés lors du marquage isotopique de 9h/15h à 900°C sous  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$

L'agencement présenté dans la **Figure III-35** suggère une diffusion mixte cationique/anionique pour l'échantillon laminé. En effet, la couche  $(\text{Cr,Mn})_3^{16}\text{O}_4$  formée lors de la deuxième étape, se situe au-dessus de la couche de  $(\text{Cr,Mn})_3^{18}\text{O}_4$ , formée lors de la première étape, prouvant la diffusion vers l'extérieur des cations métalliques. La même conclusion peut être tirée à partir de l'agencement des couches de chromine :  $\text{Cr}_2^{16}\text{O}_3$  s'est formée par-dessus  $\text{Cr}_2^{18}\text{O}_3$ . La couche de chromine  $\text{Cr}_2^{16}\text{O}_3$  se situe au-dessus de la couche  $\text{Cr}_2^{18}\text{O}_3$  et en même temps, en-dessous de  $(\text{Cr,Mn})_3^{18}\text{O}_4$ , prouvant à la fois la diffusion vers l'intérieur de l'espèce oxydante et vers l'extérieur des cations métalliques. De plus, les couches d'oxyde spinelle se trouvent par-dessus les couches de chromine, en accord avec la diffusion très rapide du Mn à travers celles-ci [221]. Cependant, dans le cas de ce mécanisme mixte cationique/anionique, on aurait pu s'attendre à observer une couche de  $(\text{Cr,Mn})_3^{16}\text{O}_4$  à l'interface  $\text{Cr}_2^{18}\text{O}_3 / (\text{Cr,Mn})_3^{18}\text{O}_4$  ainsi qu'une couche de  $\text{Cr}_2^{16}\text{O}_3$  à l'interface  $\text{SiO}_2 / \text{Cr}_2^{18}\text{O}_3$ . Elles ne sont pas clairement identifiées ici, peut-être en raison d'une trop faible épaisseur, liée à la compétition entre la formation de l'oxyde spinelle à la surface de la chromine et la diffusion de l'oxygène.

Pour l'échantillon SLM, les analyses SIMS après marquage isotopique semblent montrer un mécanisme d'oxydation cationique. En effet, la couche de chromine  $\text{Cr}_2^{16}\text{O}_3$ , formée lors de la seconde étape se situe au-dessus de la couche  $\text{Cr}_2^{18}\text{O}_3$ , formée lors de la première étape, prouvant la diffusion externe des cations métalliques.

La phase  $\text{SiO}_2$  est présente à l'interface métal/oxyde et aux joints de grains métalliques des deux types d'échantillons. Les observations précédentes ont montré que cette couche quasi-continue de  $\text{SiO}_2$  s'épaissit de plus en plus avec le maintien en température. Cette observation prouve que l'oxygène de l'atmosphère diffuse à travers la couche d'oxyde, indiquant une composante anionique de diffusion, même pour l'échantillon SLM. De plus, cette diffusion anionique semble plus importante pour l'acier SLM du fait de la plus grande épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_2$  ( $\approx 200$  nm contre  $\approx 100$  nm pour le laminé), qui devient quasi-continue avec le temps. Cette hypothèse n'est pas certaine puisque dans le cas de l'acier laminé, l'oxygène est probablement présent en quantité moins importante à l'interface métal/oxyde de par sa consommation à l'interface chromine/spinelle.

Les mécanismes d'oxydation déterminés grâce aux analyses SIMS après marquage isotopique sont en accord avec les analyses EBSD détaillées de la **Figure III-32**. En effet, pour l'échantillon laminé, la présence des grains de chromine équiaxes au-dessus de substrat témoigne de la composante anionique, alors que les gros grains d'oxyde spinelle externe (**Figure III-32a**) correspondent à la croissance cationique [152,215,222–228]. Pour l'échantillon SLM, le constat est le même, puisque la couche de chromine est constituée de

grains équiaxes à l'interface métal/oxyde et des grains colonnaires à l'interface oxyde/gaz (Figure III-32b).

Les mécanismes d'oxydation des aciers inoxydables austénitiques 316L laminé et SLM peuvent être représentés comme montré dans les schémas de la Figure III-36. Pour l'acier laminé, le mécanisme d'oxydation mixte cationique/anionique, bien que majoritairement cationique, observé dans la présente étude est en parfait accord avec ce que rapporte Ardigo [215,227] quant au mécanisme de croissance de la chromine et du spinelle Cr-Mn sur un acier ferritique chromino-formeur K41X après 24h/24h d'oxydation sous Ar-1% $H_2$ -9% $H_2^{16}O$ /Ar-1% $H_2$ -9% $H_2^{18}O$  à 800°C. Guillou [229] observe des résultats similaires à 800°C sous  $^{16}O_2/^{18}O_2$ , à savoir, la croissance majoritairement cationique, d'une couche duplexe spinelle/chromine à la surface de l'acier K41X. Le mécanisme d'oxydation de l'acier 316L SLM, mixte cationique/anionique, est en accord avec les travaux réalisés sur d'autres d'alliages chromino-formeurs ne contenant pas de Mn [230], qui ont identifié un mécanisme d'oxydation majoritairement cationique.

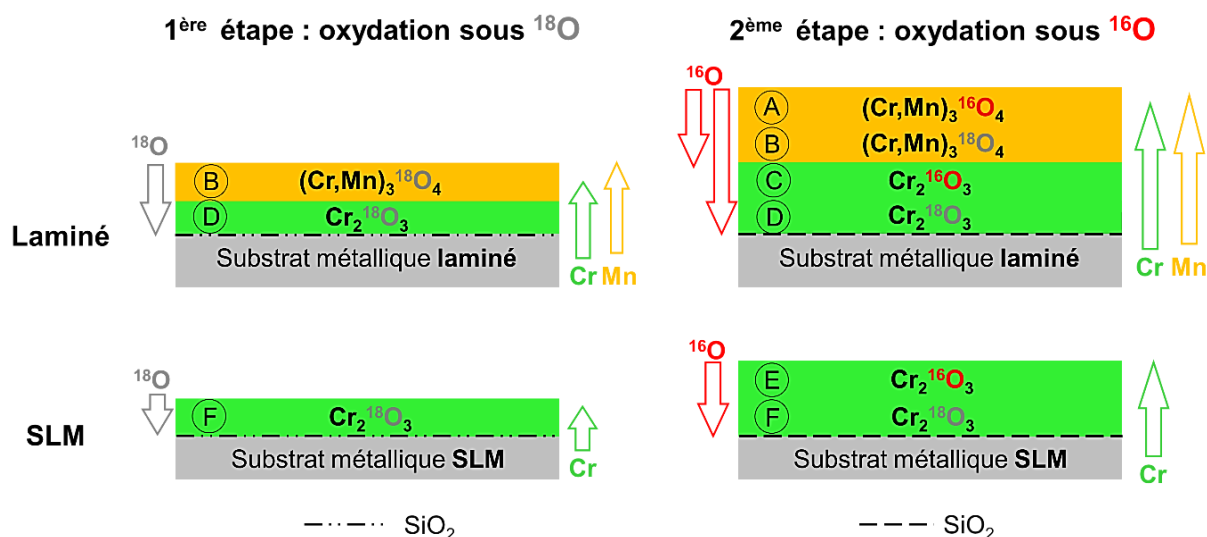


Figure III-36 : Mécanisme d'oxydation des aciers 316L laminé et SLM

### III.1.4. Discussion autour de l'oxydation isotherme sous air de l'acier 316L

Le Tableau III-3 résume les constantes de vitesses paraboliques obtenues lors de l'oxydation des échantillons laminés et SLM pendant 100 h sous air sec et jusqu'à 1000 h sous air de laboratoire aux températures de 800 et 900°C.

Tableau III-3 : Constantes de vitesses paraboliques ( $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ ) obtenus lors de l'oxydation des échantillons laminés et SLM pendant 100 h sous air sec et 1000 h sous air de laboratoire aux températures de 800 et 900°C

	800°C		900°C	
	Air sec	Air de laboratoire	Air sec	Air de laboratoire
Laminé	$6,9 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$
SLM	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$7,5 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$

Les analyses thermogravimétriques (**Partie III.1.1.**) montrent des comportements très différents des échantillons 316L laminé et SLM exposés pendant 100 h sous air sec à des températures comprises entre 700 et 1000°C. En effet, les échantillons laminés présentent un comportement parabolique jusqu'à 750°C et para-linéaire au-dessus de 800°C. A 1000°C, les échantillons laminés subissent une oxydation accélérée conduisant à un phénomène d'oxydation en deux étapes décrites par deux lois complètes différentes. En revanche, les échantillons SLM présentent exclusivement un comportement parabolique tout au long de l'essai. De plus, les constantes de vitesse paraboliques sont plus faibles pour les échantillons SLM à toutes les températures étudiées, ce qui indique une meilleure résistance à l'oxydation à haute température sur le temps d'exposition de 100 h.

Cette conclusion est confirmée par la caractérisation des produits de corrosion qui se forment à la surface de chaque substrat métallique après exposition à haute température. La meilleure résistance à l'oxydation des échantillons SLM est liée à la croissance, à leur surface, de couches de chromine continues, fines et adhérentes qui agissent comme des barrières de diffusion (conduisant à une cinétique parabolique) [231]. Pour les échantillons laminés, la protection est assurée à des températures inférieures à 800°C par la formation de couches d'oxydes duplex  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ . Cependant, cette couche duplex a une épaisseur plus importante que la couche de chromine observée pour les échantillons 316L SLM correspondantes, probablement en relation avec la présence d'oxyde spinelle. Il est bien connu que le Mn diffuse plus rapidement que le Cr à travers les couches de chromine [221], ce qui conduit à la formation de grains d'oxyde spinelle au-dessus de celles-ci. Cependant, comme le montre les **Tableaux II-1** et **II-2**, la teneur en Mn des échantillons SLM (0,18 % massique) est plutôt faible par rapport aux échantillons laminés (1,64 % massique). Par conséquent, aucune phase spinelle n'est observée à la surface des échantillons SLM alors qu'elle est présente dans la partie externe des couches d'oxydes qui se forment sur les échantillons laminés. Des études précédentes réalisées sur des aciers inoxydables ferritiques ont montré que des teneurs plus élevées en Mn conduisent à des couches d'oxyde plus épaisses et à une cinétique plus rapide avec des valeurs de  $k_p$  plus élevées [232,233], en accord avec les observations de la présente étude. Au-dessus de 800°C, les nodules d'oxydes de Fe semblent distribués aléatoirement sur la couche d'oxyde duplex qui se forme à la surface des échantillons laminés. Leur formation, qui est connue pour être plus rapide que celle des oxydes à base de Cr et Mn, peut expliquer le changement de cinétique d'une loi parabolique à une loi complète et à l'oxydation accélérée qui se produit finalement à 1000°C (**Figure III-1**).

Il est toutefois difficile de comparer les constantes cinétiques de l'acier laminé avec des valeurs issues de la littérature. En effet, malgré une utilisation dans de nombreux domaines, la littérature ne contient que très peu de publications faisant état de la résistance à haute température de l'acier AISI 316L. De plus, les études portant sur cet acier inoxydable exposé à haute température ne s'intéressent pas systématiquement à la cinétique d'oxydation de ce dernier.

Frutos *et al.* [40] se sont intéressés au comportement en oxydation d'un acier 316L laminé et leurs résultats sont assez proches de ceux obtenus dans la présente étude. En effet, ils montrent que la cinétique d'oxydation de cet acier suit une loi purement parabolique à 700°C ( $n=0,5$ ). Au-dessus de cette température (800 et 900°C), ce comportement dévie vers une loi presque parabolique ( $n=0,6$  et  $0,64$ ) indiquant un caractère moins protecteur des couches d'oxydes.

Buscail *et al.* [234–236] ont montré que les cinétiques d'oxydation de l'acier 316L laminé exposé à l'air entre 800 et 1000°C suivent un régime parabolique sur la totalité des 96 h d'exposition. De plus, ces auteurs rapportent des valeurs de  $k_p$  10 fois plus faible à 800 et 900°C et 2 fois plus faible à 1000°C par rapport aux valeurs de la présente étude ( $4,0 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  à 800°C et jusqu'à  $2,56 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  à 1000°C).

Contrairement à Buscail *et al.*, Benafia *et al.* [237] rapportent que l'oxydation sous air pendant 20 h de l'acier 316L suit une loi parabolique uniquement jusqu'à 700°C. A partir de 750°C, une loi complète est suivie. La valeur des  $k_p$  correspondantes sont supérieures de 2 ordres de grandeurs par rapport aux valeurs déterminées dans la présente étude ( $7,2 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  à 700°C et  $2,6 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  à 750°C).

Pendant les régimes d'oxydation paraboliques, sous air sec ou de laboratoire, la morphologie, l'épaisseur et la composition des couches d'oxyde révélées dans la présente étude à la surface des échantillons laminés sont en parfait accord avec les résultats de Frutos *et al.* [40]. Après une exposition de l'acier 316L pendant 150 h à des températures de 700°C et 800°C, les auteurs ont observé une fine couche d'oxyde continue composée de grains octaédriques riches en Cr et Mn surplombant une couche riche en Cr, très similaires à celles présentées ici en **Figure III-4**. Frutos *et al.* rapportent également que l'épaisseur de la couche continue augmente avec la température et atteint 5-6  $\mu\text{m}$  après une exposition de 150 h à 900°C. Une évolution et des valeurs similaires sont rapportées dans le **Tableau III-4** qui regroupe les résultats présentés dans ce manuscrit.

**Tableau III-4 : Epaisseur (en  $\mu\text{m}$ ), en fonction du temps d'oxydation (en h) sous air de laboratoire à 800 et 900°C, des couches d'oxydes et des nodules à la surface des aciers 316L laminé et SLM**

Temps T (°C)	100 h		1000 h		3000 h		5000 h		10 000 h	
	800	900	800	900	800	900	800	900	800	900
<b>Laminé</b>	0.3 - 1.5	2 - 5	1.5 - 4.0	Couche : 6 – 8 Nodules : 10 - 15	4 à 9 et 5 en moyenne	600	4 à 10 et 6 en moyenne	Tout oxydé	6 à 11 et 8-9 en moyenne	Tout oxydé
<b>SLM</b>	0.3 - 1.0	2 - 5	1.5 - 3.0	5 - 8	2 à 7 et 4 en moyenne	10 - 15	2 à 7 et 5 en moyenne	18 - 26	4 à 10 et 7-8 en moyenne	Couche : 22-32 Nodules : 200-250

De plus, après oxydation à 900°C, Frutos *et al.* [40] rapportent la présence de nodules de 25 à 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur qui sont distribués de manière aléatoire sur la couche continue, comme montré en **Figure III-3** et **Figure III-7b,d** dans la présente étude. Les nodules sont constitués de gros grains poreux à facettes, comme ceux illustrés dans la **Figure III-5**. La partie externe des nodules a été identifiée, par Frutos *et al.* [40] comme étant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tandis que la partie interne correspond à un oxyde mixte Fe-Cr, en accord avec les présents résultats MEB-EDX et DRX.

Des études sur d'autres aciers austénitiques rapportent également la présence de nodules ayant cette composition. C'est effectivement ce qu'observent Basu et Zurek [239] après oxydation pendant 100 h à 900°C sous  $\text{O}_2$  d'un acier Fe-18Cr-20Ni-1.5Mn, Gheno [240,241] sur des aciers Fe-20Cr-20Ni et Fe-25Cr-20Ni oxydés 100 h à 800°C sous  $\text{Ar-20CO}_2$ ,

Halvarsson *et al.* [242] sur un acier 304L oxydé 168 h à 600°C sous O<sub>2</sub>-40%H<sub>2</sub>O ou encore Col [243,244] sur un acier 304L oxydé à 850°C sous O<sub>2</sub> pendant 110 h.

Après exposition à des températures comprises entre 800°C et 1000°C, Buscail *et al.* [234–236] ont montré que les couches d'oxyde résultantes sont composées uniquement de chromine et de spinelle Cr-Mn. Néanmoins, leurs épaisseurs totales, de 3 µm et 8 µm à 900 et 1000°C respectivement, sont très similaires à celles révélées ici aux mêmes températures. Dans leurs études, les auteurs ne mettent jamais en évidence la formation d'oxydes de fer, et ce, même aux températures les plus élevées. Buscail *et al.* [234] expliquent cette absence de nodules d'oxydes riches en fer par la formation d'oxydes NiMoO<sub>4</sub> au sein des joints de grain métalliques qui empêcherait le Fe de diffuser vers l'extérieur. Les auteurs soutiennent cette conclusion par la comparaison avec l'acier AISI 304L qui présente une composition similaire à celle du 316L mais sans Mo. Les résultats montrent que l'acier 304L subit le phénomène de breakaway contrairement à l'acier 316L. Même si les teneurs en Ni et Mo sont similaires à celles rapportées par Buscail *et al.*, l'oxyde spinelle Ni-Mo n'a pas été observée dans la présente étude, comme le prouvent les cartographies EDX du Ni et du Mo montrées dans la **Figure III-8**.

Benafia *et al.* [237] ont observé, lors de l'oxydation entre 650 et 750°C de l'acier 316L, que la composition des couches d'oxyde est la même après une oxydation de 20 h à ces températures et cela malgré un changement de cinétique entre 700 et 750°C. En plus de faibles quantités de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été identifié comme étant la phase majoritaire. Une telle composition des couches d'oxyde n'a pas été observée dans la présente étude, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (Cr,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> étant les seules phases observées à des températures inférieures à 750°C. Les épaisseurs d'oxyde déterminées par Benafia *et al.*, entre 250 nm à 650°C et 3,14 µm à 750°C, sont beaucoup plus importantes que celles obtenues aux mêmes températures dans la présente étude.

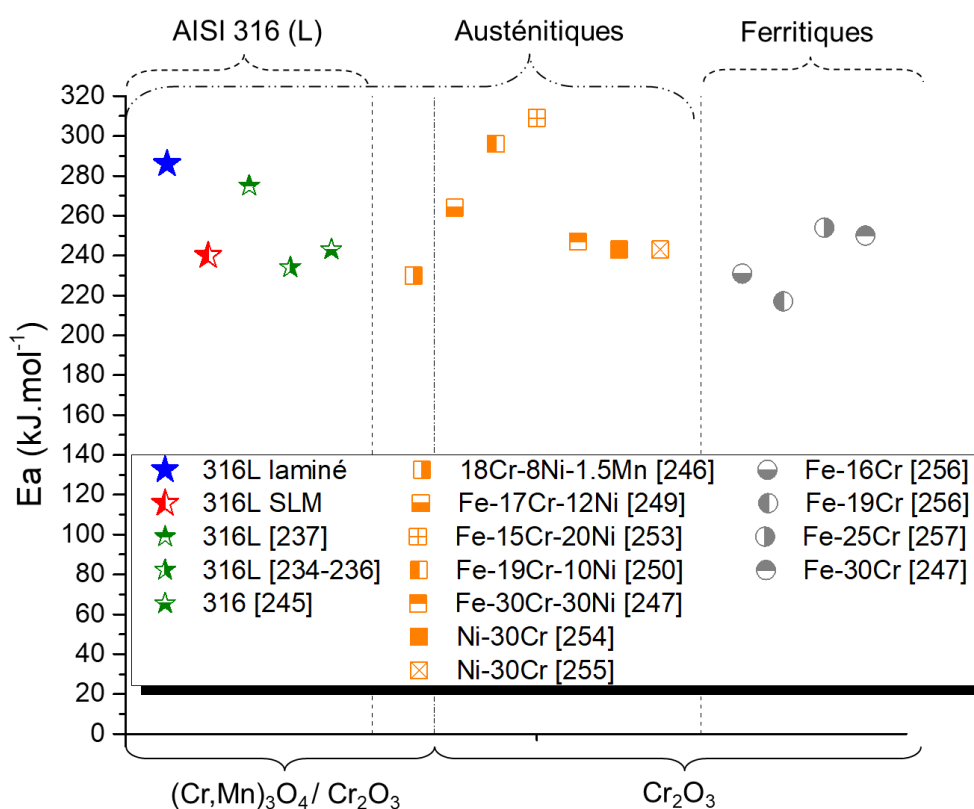
Les énergies d'activation déterminées dans la présente étude, à partir des  $k_p$  sous air sec, pour les matériaux SLM ( $239 \pm 20$  kJ.mol<sup>-1</sup>) et laminé en dessous de 800°C ( $286 \pm 30$  kJ.mol<sup>-1</sup>), sont en parfait accord avec celles précédemment rapportées dans la littérature par Buscail *et al.* [234–236] (234 kJ.mol<sup>-1</sup>) et par Smith *et al.*[245] (243 kJ.mol<sup>-1</sup>) pour la croissance des couches d'oxyde duplex (Cr,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la surface de l'acier 316L laminé (**Figure III-13**). Des valeurs similaires ont été rapportées par Tökei *et al.* [246] pour la croissance de (Cr,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la surface d'un acier 18Cr-8Ni-1.5Mn (230 kJ.mol<sup>-1</sup>) ou par Baleix *et al.* [247] pour des aciers austénitiques (247 kJ.mol<sup>-1</sup>) ou ferritiques (250 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Williams *et al.* [248] ont fait une revue de la littérature concernant l'impact de la teneur en Cr sur l'énergie d'activation des aciers ferritiques et austénitiques. Ils ont observé une diminution linéaire de l'énergie d'activation pour la formation de chromine à la surface des aciers ferritiques, de 251 kJ.mol<sup>-1</sup> à 203 kJ.mol<sup>-1</sup> lorsque la teneur en Cr augmente de 0 à 25 % massique. Une telle dépendance linéaire n'a pas été constatée pour les aciers inoxydables austénitiques à teneur variable en Ni. Les valeurs de l'énergie d'activation varient entre 243 kJ.mol<sup>-1</sup> et 309 kJ.mol<sup>-1</sup> lorsque les teneurs en Cr et Ni varient respectivement entre 15-20 % massique et 10-25 % massique. Par exemple, Perkins *et al.* [249] rapportent une énergie de 264 kJ.mol<sup>-1</sup> pour un acier Fe-17Cr-12Ni, alors que Daruvala *et al.* [250] ont trouvé une énergie de 296 kJ.mol<sup>-1</sup> pour un acier Fe-19Cr-10Ni. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues dans la présente étude pour des teneurs en Cr et Ni similaires.



Les études bibliographiques citées dans la **Figure III-37** montrent que la présence de spinelles Cr-Mn dans les couches d'oxydes des aciers austénitiques ne conduit pas à des changements importants de l'énergie d'activation par rapport à la formation de chromine pure. Il est donc difficile de dire si les énergies d'activation légèrement différentes obtenues ici pour les échantillons de 316L SLM et laminé à  $T < 800^{\circ}\text{C}$  sont liées aux différentes teneurs en Mn des échantillons bruts.

Au-dessus de  $800^{\circ}\text{C}$ , une énergie d'activation différente, de  $146 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , a été déterminée pour les échantillons laminés. Cette valeur, plus basse, décrit une formation plus rapide des couches d'oxyde. Parmi les nouvelles phases d'oxyde qui se forment dans cette gamme de température, les oxydes de  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  ont déjà été rapportés pour présenter une croissance parabolique à des températures entre  $650^{\circ}\text{C}$  et  $850^{\circ}\text{C}$  [251,252]. Les constantes de vitesse paraboliques correspondantes sont plus élevées que celles décrivant la croissance des couches de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou d'oxyde spinelle  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ , ce qui pourrait expliquer le changement d'énergie d'activation observé.



**Figure III-37 : Comparaison des valeurs d'énergie d'activation déterminées au cours de cette étude pour les aciers 316L laminé et SLM avec celles issues de la littérature concernant les aciers inoxydables [234–237,245–247,249,250,253–257]**

Les observations faites suite aux expositions de longues durées à  $800^{\circ}\text{C}$  et  $900^{\circ}\text{C}$  des aciers 316L laminé et SLM ne peuvent pas être directement comparées à la littérature, qui ne rapporte pas d'études effectuées dans des conditions similaires de temps et de température. Si le comportement parabolique, sous air de laboratoire, est maintenu à  $800^{\circ}\text{C}$  sur la totalité des 10 000 h d'oxydation, ce n'est pas le cas à  $900^{\circ}\text{C}$  où la formation d'oxydes de fer se produit entre 500 et 1000 h pour l'acier laminé, avec comme conséquence, une accélération de l'oxydation à partir de 1 000 h d'exposition. Avec le temps, ces nodules, initialement isolés les uns des autres, croissent pour former une couche continue d'oxydes de fer épaisse et fissurée qui s'épaissit avec le temps (**Tableau III-4**). De plus, à partir de 3 000 h, une zone

d'oxydation interne est également présente sur une profondeur d'environ 150  $\mu\text{m}$  et est formée d'oxydes de Cr et Fe et de restes de matrice métallique riches en Ni. Cette zone d'oxydation interne s'épaissit avec le temps pour finalement consommer tout le métal après 10 000 h d'oxydation. Pour l'acier SLM, l'accélération de l'oxydation et l'oxydation interne du substrat ne se produit qu'après un temps d'exposition proche de 10 000 h, marquant le début du stade d'oxydation catastrophique en accord avec la présence aux bords de l'échantillon d'une couche épaisse d'oxydes de Fe (200 à 250  $\mu\text{m}$ ) (**Figure III-22d**) située au-dessus d'une zone d'oxydation interne constituée d'oxydes de Fe, Cr et Ni.

Les résultats obtenus sur l'acier 316L laminé oxydé à 900°C pendant des durées supérieures à 1 000 h sont en accord avec ceux de la littérature concernant les aciers austénitiques chromino-formeurs [240,243,258–260]. Jepson [259] observe la présence d'une couche d'oxyde externe riche en fer, très épaisse, après oxydation sous air des aciers 304 et 316L entre 1000 et 1300°C (jusqu'à 4 h). Après 3 h d'oxydation à 1200°C, la couche d'oxyde formée à la surface de l'acier 316L a une épaisseur de 350  $\mu\text{m}$ , est fissurée et contient de nombreux pores. De plus, des analyses EBSD/EDS ont montré que cette couche est inhomogène. Proche de l'interface métal/oxyde, la couche d'oxyde est riche en chrome. Puis, en se rapprochant de l'interface oxyde/gaz, la couche d'oxyde s'enrichit progressivement en Fe et Ni et s'appauvrit en Cr, jusqu'à être exempte de Cr en extrême surface. Col [243] rapporte la présence d'une couche d'oxyde très épaisse (100  $\mu\text{m}$ ) d'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  après l'exposition de l'acier 304L pendant 312 h sous  $\text{O}_2$  à 850°C. L'auteur montre que cette couche d'oxyde, n'est que peu présente sur la surface de l'acier, en raison du fort écaillage qu'a subi celui-ci. Nguyen *et al.* [258] et Gheno [240] rapportent également, après oxydation de l'acier austénitique Fe-20Cr-20Ni sous Ar-20 $\text{CO}_2$ , respectivement pendant 240 h à 818°C et 100 h à 800°C, la présence d'une épaisse couche d'oxydes externe (plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ) composée d'oxydes de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Concernant la zone d'oxydation interne, les résultats de la présente étude sont également en accord avec la littérature. Jepson [259] rapporte que l'acier 316L a subi des phénomènes d'oxydation interne sur 250  $\mu\text{m}$ . La zone d'oxydation interne est stratifiée, composée de matrice métallique riche en Ni et d'oxydes riches en Cr et est séparée de la couche d'oxyde externe par une large fissure. Karimi *et al.* [260] observent, après exposition de l'acier 304 pendant 100 h à 1000°C sous air, une zone d'oxydation interne stratifiée d'environ 80  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette dernière présente une alternance de zones métalliques riches en Ni et d'oxydes spinelles, principalement  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Nguyen *et al.* [258] rapportent également la présence d'une zone composée de matrice métallique et d'oxydes riches en Cr séparée par une large fissure de la couche externe composée d'oxydes de Fe. D'après les résultats de Nguyen *et al.*, les zones de matrice métallique sont du  $\text{FeNi}_3$  et les oxydes riches en Cr du  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Pour Gheno *et al.* [240,241], les oxydes composant la zone d'oxydation interne seraient un mélange des phases spinelles  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Col [243,244] met en évidence de nombreuses zones d'oxydation interne composées de matrice métallique riche en Fe et Ni, d'oxydes  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_4$  et d'oxydes riches en Cr.

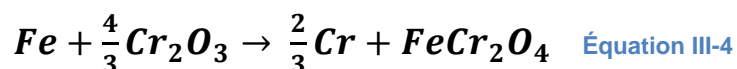
Même si les résultats de la littérature ont été obtenus pour de plus courtes durées et/ou à des températures plus élevées, la morphologie et la composition des oxydes sont en parfait accord avec ce qui a été observé à 900°C pour des temps d'oxydation supérieurs à 1 000 h dans le cas de l'acier laminé et à 10 000 h pour l'acier fabriqué par SLM. Les épaisseurs de couches ne sont toutefois pas comparables du fait des temps d'oxydation et des températures différentes de celles appliquées dans cette étude (**Tableau III-4**).

A notre connaissance, la présente étude rapporte pour la première fois l'oxydation à haute température de l'acier inoxydable AISI 316L élaboré par SLM. Il n'est donc pas possible de comparer les observations de ce travail avec des résultats de la littérature sur le même type de matériau. Toutefois, certains articles ont évalué le comportement à haute température de l'acier 316L issu de la métallurgie des poudres. En raison du niveau élevé de porosité de ces matériaux, la comparaison avec les résultats rapportés ici n'est pas possible. En effet, la réactivité des échantillons poreux est beaucoup plus élevée, comme l'ont montré Sobral *et al.* [210] après l'exposition d'échantillons contenant 4 % de porosité pendant 200 h à 700°C et 900°C. Les gains de masse correspondants sont respectivement de 2 et 4 mg.cm<sup>-2</sup>, soit au moins un ordre de grandeur supérieur à ceux rapportés pour les échantillons denses. Leurs observations concernant la composition des oxydes sont proches des résultats obtenus dans la présente étude dans le cas de l'acier laminé, à savoir, une couche interne formée de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une externe composée de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'autres auteurs observent la présence de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à la surface d'échantillons de 316L frittés puis oxydés à haute température [164,204,206,207,211,212]. Cette phase NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, rapportée comme non protectrice et favorisant l'écaillage de la couche d'oxyde [164,206], n'est quasiment jamais rapportée à la surface des échantillons de 316L classiques exposés sous air à haute température. Après exposition à l'air en conditions isothermes de 240 h à 900°C de l'acier 316L fritté contenant 15% de porosité, Bautista *et al.* [164] observent une couche d'oxydes formée de trois sous-couches distinctes. La première, poreuse, située à l'interface oxyde/air, est composée d'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La deuxième sous-couche est un oxyde spinelle poreux NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La troisième sous-couche, moins poreuse que les deux précédentes, est formée de (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et se trouve en contact avec le substrat. Lee *et al.* [206,207] et Kim *et al.* [211] rapportent exactement les mêmes résultats sur un acier 316L fritté (contenant 15 % de porosité résiduelle) oxydé sous air à 900°C pendant 210 heures. D'après Bautista *et al.*, la porosité ouvertes permettent à l'oxygène de diffuser au sein de la couche d'oxyde et ainsi de réagir avec le métal. Du fait de l'oxydation privilégiée du Cr et du Fe, le Ni se retrouve en quantité suffisamment importante pour former l'oxyde spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ce phénomène n'est pas observé pour les pores fermés au sein du substrat car la quantité d'oxygène présent est trop faible.

Pour les deux types d'échantillons (laminé et SLM), l'exposition à haute température conduit à des changements très importants de la teneur en Cr dans la partie externe des substrats métalliques du fait de la consommation de ce dernier lors de la formation de la chromine. Ce phénomène d'appauvrissement en Cr est un phénomène largement rapporté pour les alliages chromino-formeurs austénitiques [126,128,218,219,240–244,258,261–271], mais ce n'est pas le cas pour les aciers inoxydables ferritiques. De même, la formation d'oxydes de fer lors de l'oxydation sous air n'a jamais été rapportée pour les aciers inoxydables ferritiques possédant une teneur en Cr similaire, même pour de longs temps d'expositions. Seuls des oxydes à base de Cr ont été observés par Jian *et al.* [272] après oxydation de 500 h à 850°C de l'acier Fe-16Cr, par Yang *et al.* [273] après une exposition de 1 200 h de l'AISI 441 à 800°C ou par Fontana *et al.* [228] après oxydation de 23 000 h à 800°C du Crofer 22APU. Ces observations sont confirmées par les études de Williams *et al.* [248] et de Tökei *et al.* [246] qui montrent que les coefficients de diffusion du Cr en volume et aux joints de grains des aciers ferritiques sont de 1 à 2 ordres de grandeur plus élevés que ceux des aciers austénitiques. Dans ce dernier cas, la consommation de Cr par la croissance de la couche de chromine est probablement plus rapide que l'apport de Cr par diffusion à partir du cœur du métal, conduisant à l'appauvrissement en Cr qui a été observé dans cette étude et qui permettra, finalement, la croissance des oxydes de fer.

La perte du comportement protecteur en conditions isothermes, que ce soit pour l'acier laminé ou SLM, pourrait provenir d'un taux de déformations de croissance trop élevé au sein de la couche de chromine, qui conduirait à son écaillage pendant l'exposition à haute température. Le rapport de Pilling and Bedworth du système chromine / acier 316L est d'environ 2. Dans ce cas, les contraintes se développant au sein de la couche de chromine sont des contraintes de compression [274–276], pouvant conduire à la fissuration et l'écaillage de la couche. Si, à la suite de cet écaillage, la teneur en chrome disponible à la surface du substrat métallique n'est plus suffisante pour permettre la croissance d'une nouvelle couche de chromine, l'oxydation du fer se produira conduisant ainsi à une accélération de l'oxydation. Cependant, les études de la littérature montrent que la croissance d'une couche de chromine sur un substrat austénitique engendre des déformations assez faibles [274–276]. Il est donc peu probable que l'écaillage de la couche de chromine soit à l'origine de l'accélération de la cinétique d'oxydation et de l'apparition d'oxydes de Fe.

Une autre explication possible est liée à l'activité des éléments métalliques à proximité directe de la couche de chromine, en accord avec l'étude d'Evans *et al.* [126] montrant que le phénomène de breakaway est largement dépendant du taux de Cr disponible dans l'acier austénitique 25Cr-25Ni. Pour Riffard *et al.* [277], en accord avec Galerie *et al.* [123], la formation des oxydes de fer serait due aux pores situés à l'interface métal/oxyde. Ces pores, générés par la diffusion externe du Cr, permettraient d'augmenter la pression partielle d'oxygène à cette interface interne, rendant possible l'oxydation du Fe et modifiant par conséquent l'activité du Cr. En accord avec les précédents auteurs, Col [243], montre que l'appauvrissement en Cr du substrat diminue l'activité de ce dernier, augmentant par conséquent l'activité de l'oxygène jusqu'à pouvoir, thermodynamiquement, réagir avec des éléments d'alliage moins nobles, tel que le fer. Il en résulte un enrichissement en Fe de la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en raison de la dissociation de cette dernière selon l'Équation III-4, menant à sa conversion en FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



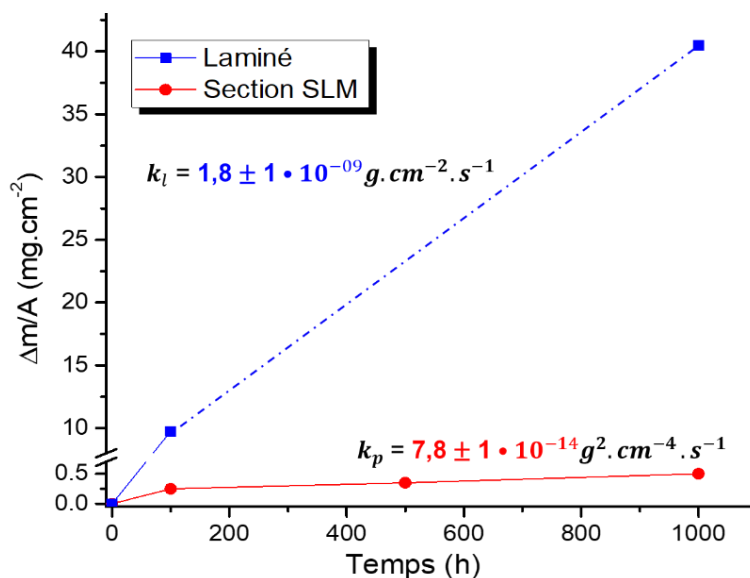
Cet oxyde spinelle étant moins protecteur, il permet la croissance de nodules d'oxyde de fer, et, à terme, la formation d'une couche externe d'oxyde de fer non protectrice. Ce mécanisme est appelé « Chemical Failure » par Evans *et al.* [126].

Un oxyde spinelle FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> n'a pas été clairement mis en évidence dans la composition des couches d'oxyde se formant à la surface de l'acier 316L après breakaway à 900°C. Cependant, des analyses MEB-EDX effectuées dans la partie interne des nodules d'oxyde, à proximité du substrat métallique, montrent la présence de Fe et Cr et l'absence d'une couche de chromine pure, en accord avec le mécanisme décrit ci-dessous. Après 10 000 h d'oxydation à 800°C, la teneur en Cr à la surface des deux substrats métalliques (%Cr<sub>laminé</sub> > 11 %mass. et %Cr<sub>SLM</sub> > 12,5 %mass.) est largement supérieure à celle mesurée au moment du breakaway à 900°C (%Cr<sub>laminé</sub> < 9,5 %mass. et %Cr<sub>SLM</sub> > 12,5 %mass.). Cette observation permet de valider le mécanisme de « Chemical Failure » comme étant l'explication la plus probable de la différence de réactivité des deux matériaux 316L en conditions d'exposition isotherme.

## III.2. Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation isotherme de l'acier 316L

### III.2.1. Cinétique d'oxydation

L'impact de la vapeur d'eau sur la réactivité des aciers AISI 316L laminé et SLM a également été étudié. Les tests d'oxydation ont été réalisés sous air synthétique enrichi à 10 % vol. de vapeur d'eau, à 900°C et sur des durées allant jusqu'à 1000 heures. Comme sous air de laboratoire, les prises de masse en fonction du temps ont été mesurées de façon discontinue (**Figure III-38**).



**Figure III-38 :** Prise de masse surfacique en fonction du temps des échantillons 316L laminés et SLM exposés pendant 1 000 heures à 900°C sous air enrichi en vapeur d'eau (10% vol.)

Les résultats montrent que, sous air humide, le comportement des échantillons laminé et SLM est totalement différent. Dans cette atmosphère, la différence est encore plus marquée que sous air de laboratoire. Les échantillons laminés présentent une cinétique d'oxydation très rapide dès le début du test de vieillissement, qui se poursuit tout au long des 1 000 h d'oxydation. Après 100 h et 1 000 h d'exposition sous air humide, les prises de masse sont de 9.9 mg.cm<sup>-2</sup> et 40.5 mg.cm<sup>-2</sup> soit, respectivement, plus de 36 et 50 fois supérieures à celles déterminées sous air de laboratoire après les mêmes temps d'exposition. En comparaison, l'oxydation des échantillons SLM suit une loi purement parabolique sur la totalité du test menant, après 1 000 h d'exposition, à une faible prise de masse (0,5 mg.cm<sup>-2</sup>). La constante de vitesse parabolique ( $7,8 \pm 1 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est environ deux fois plus faible sous air humide que sous air de laboratoire.

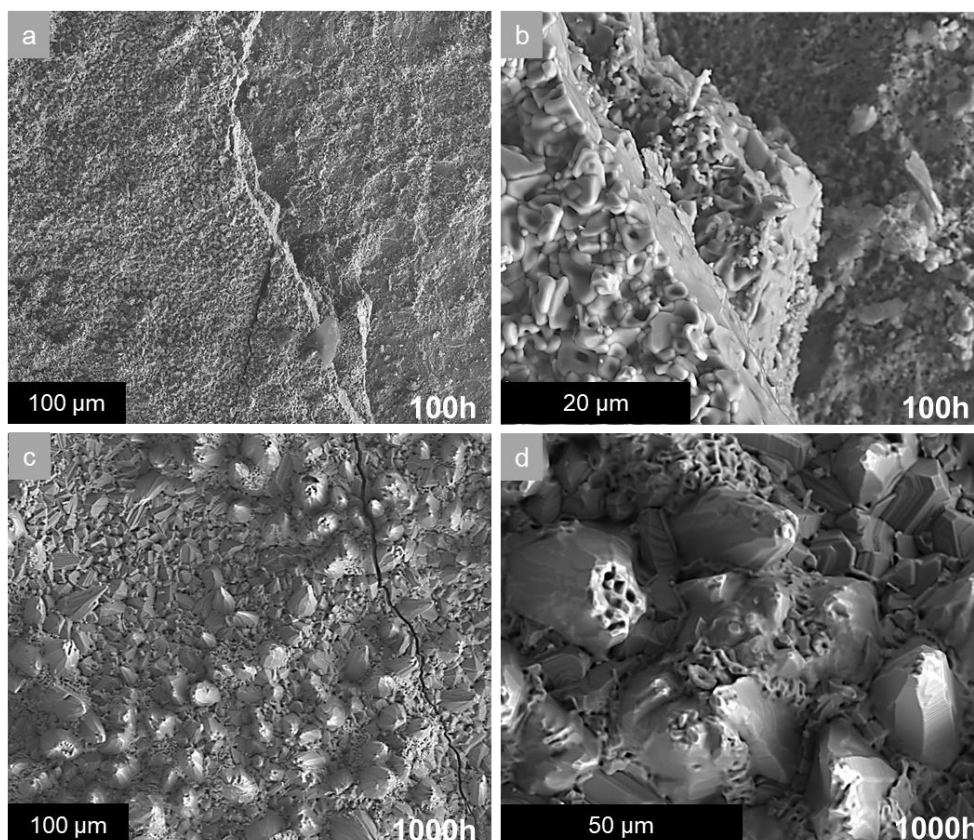
### III.2.2. Caractérisation des produits de corrosion

#### III.2.2.1. 316L laminé

La **Figure III-39** présente les images MEB de surface des échantillons 316L laminés, oxydés à 900°C sous air enrichi en vapeur d'eau pendant 100 h et 1000 h. Après 100 h (**Figure III-39a,b**), la surface oxydée de l'acier laminé présente de nombreuses zones écaillées. Cet écaillage permet de mettre en évidence l'importante épaisseur de la couche d'oxyde, en accord avec la prise de masse présentée dans la **Figure III-38**. Cette couche d'oxyde est

composée de gros grains géométriques dont l'aspect « fondu » rappelle la morphologie des nodules d'oxydes de fer observés après 100 h d'oxydation à 900°C sous air synthétique (**Figure III-5**). Les analyses EDX de surface ont montré que cette couche est composée d'environ 55 %at. O, 35 %at. Fe, 5 %at. Mn et de 3 %at. de Cr. La zone écaillée se compose, elle, d'environ 42 %at. O, 34 %at. Fe, 12 %at. Cr, 3 %at. Si et de 2 %at. Mn.

Après 1 000 h d'oxydation (**Figure III-39c,d**), l'échantillon laminé présente une couche d'oxyde composée, en plus des gros grains géométriques d'aspect « fondu » précédemment décrits, de gros grains colonnaires parfois troués à leur sommet qui ressemblent à des « cheminées ». De plus, cette couche d'oxyde, qui semble très épaisse, présente des fissures qui s'étendent sur plusieurs centaines de micromètres. Par rapport à la composition mesurée après 100 h d'exposition, la couche d'oxyde s'est enrichie en Mn pendant le maintien en température comme témoignent les analyses EDX de surface : 54 %at. O, 36 %at. Fe, et de 10 %at. Mn.



**Figure III-39** : Images MEB des surfaces des aciers 316L laminé après (a,b) 100 h et (c,d) 1 000 h d'oxydation à 900°C sous air enrichi en vapeur d'eau (10% vol.)

Les analyses DRX (**Figure III-40**) ont permis d'identifier que la couche formée après 100 h d'oxydation est composée des oxydes de fer  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$ . Après 1 000 h, l'enrichissement en Mn de la couche a conduit à l'identification des oxydes  $(Fe,Mn)_2O_3$  et  $(Fe,Mn)_3O_4$ ; cependant la présence des phases  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$  ne peut pas être exclue, tenant compte de la composition élémentaire de la couche. De plus, l'absence des signaux du substrat, pour les deux durées, indique que l'épaisseur de la couche continue est importante dès 100 h d'exposition, en accord avec les courbes de prises de masse et les images MEB de surface (**Figure III-40**).

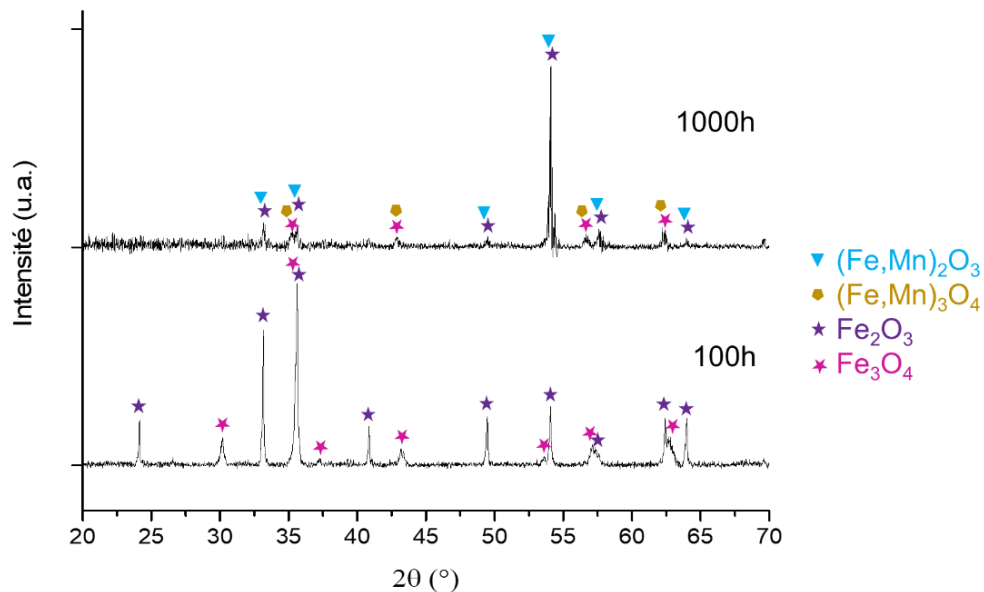


Figure III-40 : Diffractogrammes des rayons X obtenus en incidence fixe ( $10^\circ$ ) sur les échantillons 316L laminés oxydés à  $900^\circ\text{C}$  pendant 100 et 1 000 h sous air enrichi en vapeur d'eau (10% vol.)

Après 100 h de vieillissement sous air humide, l'échantillon laminé (**Figure III-41a**) présente une couche d'oxyde externe d'environ  $10\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, contenant uniquement du Fe. Tenant comptes des phases identifiées par DRX, cette couche devrait être composée d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans sa partie externe et de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans sa partie interne. Une zone d'oxydation interne peut également être observée sur une profondeur de  $85\ \mu\text{m}$  dans le substrat métallique. Comme montré en **Figure III-41a**, celle-ci est composée d'une alternance de couches d'oxydes riches en Fe et Cr et de particules métalliques riches en Ni. Sous la dernière couche d'oxyde, un appauvrissement en Cr jusqu'à 10 % massique, est mis en évidence par le profil de concentration en Cr. Plus profondément dans le substrat, il est possible d'observer, comme sous air de laboratoire, des précipités riches en Cr et Mo.

Après 1 000 h d'exposition, à l'air humide, la couche d'oxyde formée à la surface du 316L laminé est extrêmement épaisse ( $\approx 600\ \mu\text{m}$ ), poreuse et fissurée. De plus, le substrat métallique a été consommé quasi-entièrement pendant le processus d'oxydation. En effet, il ne reste qu'environ 20 % de l'épaisseur initiale, totalement oxydée. La couche d'oxyde externe est composée de 3 sous-couches. La partie externe de la couche d'oxyde (**Figure III-41b**) contient du Fe et du Mn et devrait correspondre, en accord avec les analyses EDX de surface, à  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ . Sous cette couche externe, se trouve une couche plus fine moins riche en Fe, mais contenant d'avantage de Ni, et correspond probablement à la phase  $(\text{Fe,Ni})_3\text{O}_4$ . La partie centrale de la couche contient principalement de l'O, du Fe et du Ni et devraient correspondre aux phases cubique  $(\text{Fe,Ni})_3\text{O}_4$  et rhomboédrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La partie interne de la couche d'oxyde, composée d'O, de Fe et de Cr, correspondrait à  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  avec une augmentation de la teneur en Cr en s'éloignant de l'interface oxyde/gaz (**Figure III-41b**).

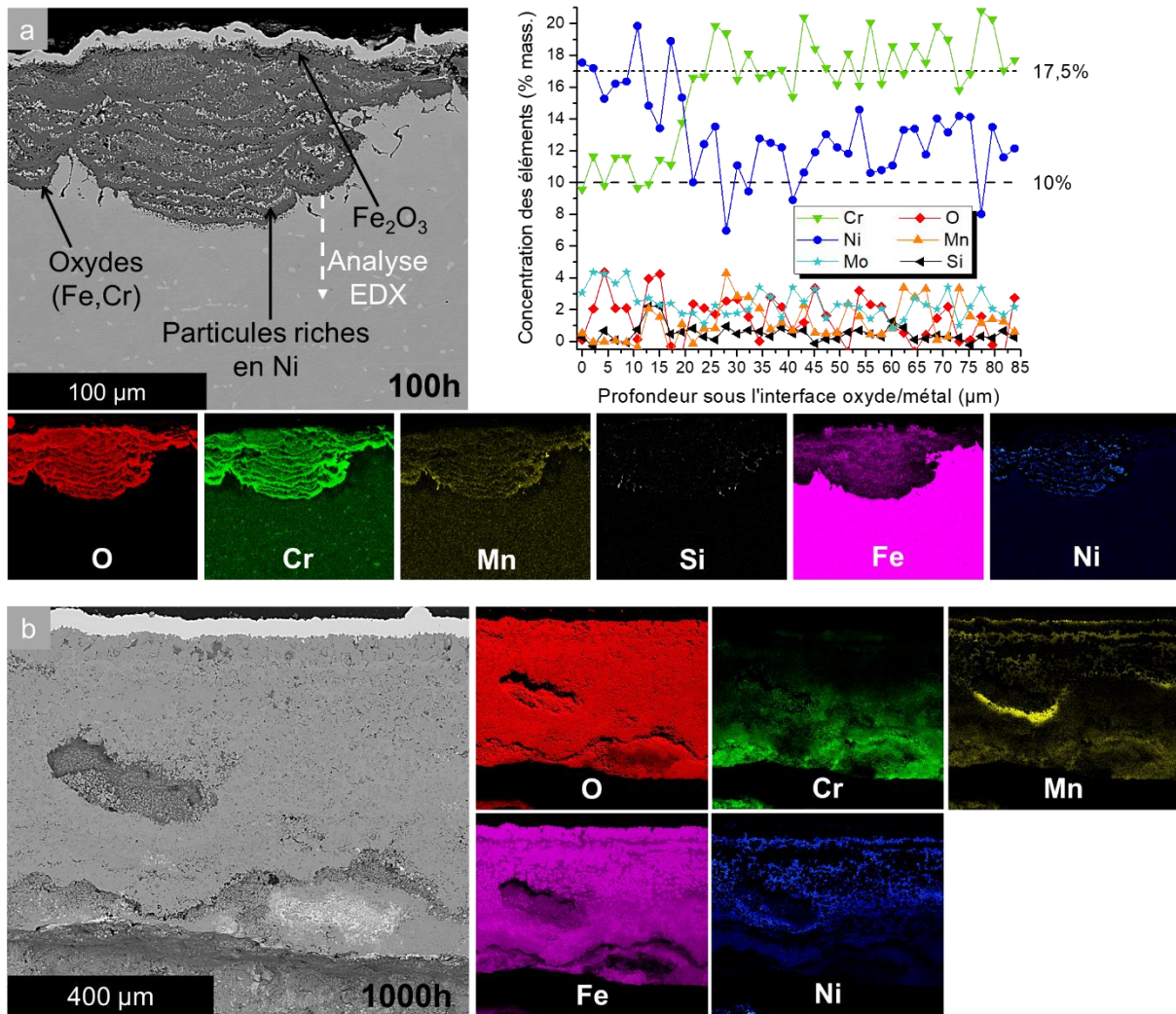


Figure III-41 : Cartographies élémentaires MEB-EDX en coupe transverse de l'acier 316L laminé après exposition sous air humide à 900°C de (a) 100 h et profils élémentaires dans le substrat laminé en fonction de la distance de l'interface métal/oxyde et (b) 1 000 h

### III.2.2.2. 316L SLM

Les analyses MEB de surface des échantillons SLM, présentées dans la **Figure III-42** sont en parfait accord avec la courbe cinétique de la **Figure III-38**. Après 100 h d'oxydation sous air humide (**Figure III-42a,b**), la couche d'oxyde est homogène, sans aucun défaut (nodule ou zone écaillée) à sa surface. Elle est constituée de grains dont la morphologie est similaire à celle rapportée sous air synthétique (plaquettes hexagonales et grains octaédriques) et se compose d'O, Cr, Mn et Si.

Après 1 000 h d'exposition à l'air humide (**Figure III-42c,d**), l'acier SLM présente, à sa surface, une couche d'oxyde composée de grains géométriques, identiques à ceux rapportés sous air sec, et de petits nodules circulaires (entre 5 et 20 µm de diamètre), plus épais, et composés de très petit grains équiaxes dont la largeur est inférieure au micromètre. L'analyse EDX globale de surface indique la présence de 59 %at. O, 33 %at. Cr et de 7 %at. Mn.



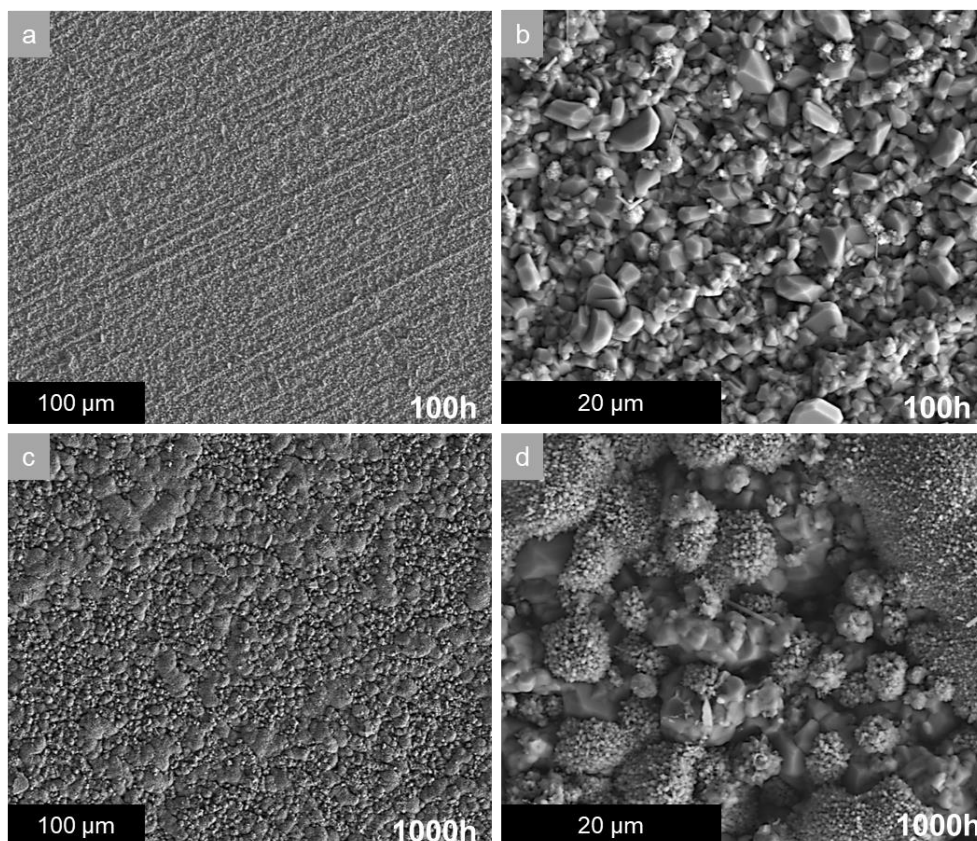


Figure III-42 : Images MEB des surfaces des aciers 316L SLM après (a,b) 100 h et (c,d) 1 000 h d'oxydation sous air de laboratoire à 900°C sous air enrichi en vapeur d'eau (10% vol.)

Les diffractogrammes des rayons X, présentés dans la **Figure III-43**, montrent que les couches d'oxydes formées pendant 100 et 1 000 h se composent des oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ . La présence des raies de diffraction du substrat métallique suggère que les couches d'oxydes sont fines. De plus, les raies de diffraction de la chromine et du substrat diminuent après 1 000 h d'exposition du fait de la croissance de l'oxyde spinelle  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  en extrême surface.

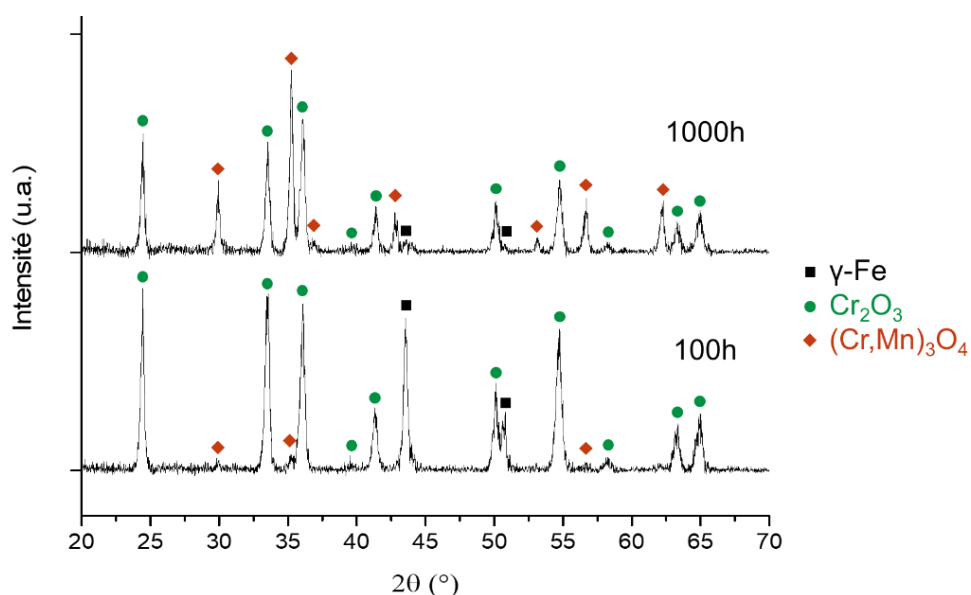


Figure III-43 : Diffractogrammes des rayons X obtenus en incidence fixe (10°) sur les échantillons 316L SLM oxydés à 900°C pendant 100 et 1 000 h sous air enrichi en vapeur d'eau (10% vol.)

La caractérisation MEB en coupe transverse après 100 h (**Figure III-44a**) et 1 000 h (**Figure III-44b**) présente des couches d'oxydes fines (3 et 6  $\mu\text{m}$  respectivement), denses et adhérentes composées principalement de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  avec une petite quantité de  $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$  dans la partie externe en accord avec les analyses de surface (MEB et DRX). De plus, et contrairement au 316L laminé, aucun précipité riche en Cr,Mo n'est présent dans la matrice métallique. Cependant, une grande quantité d'oxydes de silicium peut être observée en couche quasi-continue à l'interface oxyde/métal ainsi qu'aux joints de grains métalliques après 100 h (**Figure III-44a**) et 1 000 h (**Figure III-44b**) de vieillissement. Comme sous air de laboratoire, et contrairement à l'acier laminé, l'appauvrissement en Cr à proximité de l'interface métal/oxyde est supérieur à 15 et respectivement 13 %mass. après 100 et 1 000 h d'oxydation à 900°C (**Figure III-44b**).

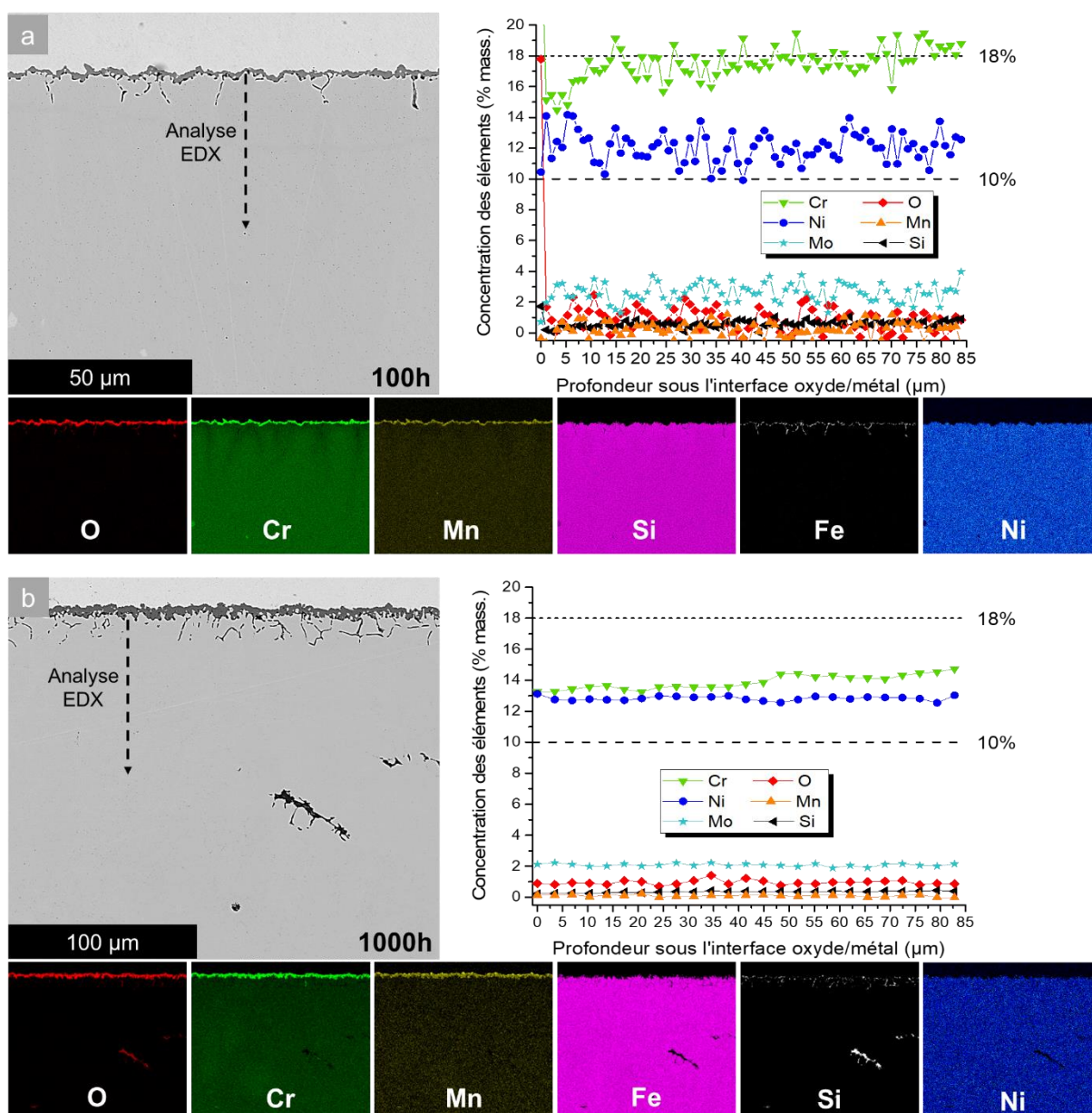


Figure III-44 : Cartographies élémentaires MEB-EDX en coupe transverse et profils élémentaires dans le substrat SLM en fonction de la distance de l'interface métal/oxyde après exposition de (a) 100 h et (b) 1 000 h

### III.2.3. Discussion

Le **Tableau III-5** résume les différents résultats d'oxydation obtenus sur les aciers 316L laminé et SLM après leur exposition, de 1 000 h à 900°C, sous air de laboratoire et sous air synthétique enrichi de 10 %vol. de vapeur d'eau.

Lorsque l'on compare les résultats des aciers laminé et SLM obtenus sous air humide, il est clair que l'acier SLM possède une résistance à l'oxydation dans cette atmosphère nettement supérieure à celle de l'alliage laminé. L'acier laminé présente en effet une prise de masse, après 1 000 h, 80 fois supérieur à celle de l'acier SLM du fait de la formation très rapide dès les premiers instants d'oxydation, d'oxydes de Fe.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'impact de la vapeur d'eau, il est clair que celle-ci n'a pas d'impact significatif sur la résistance à l'oxydation de l'acier SLM. En effet, la réactivité sous air de laboratoire de l'acier SLM est quasiment similaire à celle sous air humide, du fait de la formation, selon une cinétique parabolique, d'une couche mixte  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  majoritairement composée de chromine.

En comparaison, la présence de vapeur d'eau impacte très négativement la réactivité, à 900°C, de l'acier 316L laminé. La cinétique d'oxydation de ce dernier évolue d'un régime parabolique à un régime linéaire avec l'ajout de 10 %vol. de vapeur d'eau. Cette accélération de la vitesse de prise de masse conduit, après 1 000 h, à la formation d'une couche très épaisse d'oxydes de Fe, alors qu'elle était composée d'une couche protectrice  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  sous air de laboratoire. Finalement, la prise de masse sous vapeur d'eau est environ 60 fois supérieure à celle sous air humide.

**Tableau III-5 : Prises de masses surfaciques ( $\text{mg.cm}^{-2}$ ), constantes de vitesses paraboliques ( $\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ ), composition et épaisseur des couches d'oxydes ( $\mu\text{m}$ ) formées après exposition de 1 000 h à 900°C sous air de laboratoire et sous air humide pour les échantillons 316L laminé et SLM**

	Air de laboratoire				Air + 10 vol% H <sub>2</sub> O			
	$\Delta m/S$	$k_p$	Oxydes	Epaisseur	$\Delta m/S$	$k_p$	Oxydes	Epaisseur
<b>Laminé</b>	0,72	$1,5.10^{-13}$	Nodule d'oxydes de Fer	10 – 15	40,5	/	$(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$	650
			$(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ $\text{Cr}_2\text{O}_3$	6 - 8			$\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ $(\text{Fe,Ni,Cr,Mn})_3\text{O}_4$ $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$	
<b>SLM</b>	0,65	$1,7.10^{-13}$	$(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ $\text{Cr}_2\text{O}_3$	5 - 8	0,50	$7,8.10^{-14}$	$(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ $\text{Cr}_2\text{O}_3$	5 - 7

Certains auteurs ont attribué la perte du comportement protecteur en atmosphère humide à la volatilisation d'espèces chromées, par la formation de  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  [153,278]. Dans les conditions d'exposition actuelles, la volatilisation du Cr devrait se produire, au début de l'oxydation (*i.e.*, lors de la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), de manière similaire pour les échantillons laminé et SLM. De plus, si l'oxyde spinelle  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  s'était formé à l'extrême surface de l'échantillon laminé, comme observé sous air sec et de laboratoire, il aurait permis, d'après la littérature, de diminuer la volatilisation des espèces chromées [262,279,280], avec un effet contraire à celui observé. La volatilisation des espèces n'est donc pas une cause suffisante pour expliquer la faible résistance à la corrosion de l'alliage laminé.

La volatilisation des espèces riches en Cr peut, cependant, être considérée afin de discuter de la valeur du  $k_p$  plus faible sous air humide que sous air de laboratoire pour les échantillons SLM. Comme l'ont montré Peng *et al.* [118] ou Opila *et al.* [153], la compétition entre la croissance de la chromine et la formation d'espèces chromées volatiles pourrait conduire à une perte de masse et donc à une légère diminution de la vitesse d'oxydation. Néanmoins, aucun phénomène de volatilisation n'a été clairement mis en évidence dans la présente étude, que ce soit par l'analyse des courbes cinétiques ou par l'observation des morphologies de surface des oxydes.

D'autres études [124] ont identifié la dissociation de l'eau à la surface de l'échantillon comme la principale raison de la perte du comportement protecteur de la couche d'oxyde. La diffusion d'espèces  $H^+$  à travers la couche d'oxyde peut changer la chimie des défauts de l'oxyde et donc le mécanisme de croissance [130,152,281]. Il est bien connu que la croissance de l'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$  dans l'air sec se fait principalement par diffusion cationique. Galerie *et al.* [123] ont montré que les espèces riches en  $H^+$  augmentent largement la diffusion vers l'intérieur des espèces oxydantes dans le cas de l'acier Fe-18Cr vieilli à 900°C sous air humide, conduisant à un taux d'oxydation plus élevé que sous air sec. Après diffusion dans la couche de chromine, les espèces hydrogénées peuvent réagir avec le substrat métallique et former l'oxyde FeO qui conduira ensuite à la formation de l'oxyde  $FeCr_2O_4$ . Cette phase n'a pas été clairement identifiée dans la présente étude, mais correspond aux oxydes spinelles riches en Fe et Cr identifiés dans la zone stratifiée des oxydes internes de l'alliage laminé, en accord avec Buscail *et al.* [129] et Cheng *et al.* [128]. La formation d'oxydes riches en Fe et Cr dans la partie externe du substrat métallique conduit à l'apparition de phases métalliques riches en Ni dans la zone d'oxydes internes, comme observé pour l'alliage laminé oxydé pendant 100 h (**Figure III-41a**). Ces particules riches en Ni peuvent agir comme catalyseurs pour la décomposition de la vapeur d'eau et augmenter la pression partielle locale de l'oxygène et de l'hydrogène comme suggéré par Cheng *et al.* [128]. Les conditions d'oxydation interne deviennent alors similaires à celles de la première étape d'oxydation externe, expliquant la formation rapide de la structure multicouche ainsi que le gain de masse extrêmement important après 1 000 h de vieillissement.

Il est important de noter que la perte du comportement protecteur, expliquée par l'appauvrissement en Cr des substrats métalliques à leur extrême surface, dans le cas de l'oxydation sous air de laboratoire en condition isotherme reste également valable en présence de vapeur d'eau.

La présence de vapeur d'eau est connue comme ayant un effet néfaste sur les aciers chromino-formeurs issus de la métallurgie conventionnelle puisqu'elle diminue drastiquement le temps d'apparition du phénomène de breakaway [119,131,282]. Ces conclusions décrivent parfaitement le comportement observé dans la présente étude pour l'acier 316L laminé. Cependant, le phénomène de breakaway n'est pas observé dans ces conditions pour l'acier 316L élaboré par SLM, indiquant, une fois de plus, la meilleure résistance à la corrosion de ce matériau.

### III.3. Oxydation cyclique sous air de laboratoire de l'acier 316L

#### III.3.1. Cinétiques d'oxydation

Des tests d'oxydation cycliques sous air de laboratoire ont également été réalisés afin de comparer le comportement des deux matériaux 316L. Tous les échantillons ont été doublés afin de tester la reproductibilité des résultats. Les deux aciers ont subi des cycles thermiques de 2 heures : une heure à 900°C suivi d'une heure de refroidissement (trempe à l'air) vers la température ambiante. Les prises de masses brutes et nettes, présentées dans la **Figure III-45**, ont été mesurées pendant l'étape de refroidissement des cycles thermiques. Elles montrent, encore une fois et très clairement, une différence de résistance entre les aciers 316L laminé et SLM.

Les prises de masses brute et nette de l'échantillon laminé ont une allure parabolique ( $k_p = 3,5 \pm 1,8 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et se superposent pendant les 35 premiers cycles thermiques (correspondant à un total de 35 heures d'exposition à 900°C). Ensuite, ces prises de masse divergent, témoignant de l'écaillage de la couche d'oxyde. L'échantillon SLM présente un comportement parabolique ( $k_p = 2,6 \pm 0,6 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pendant 160 cycles, avant de subir l'écaillage de la couche d'oxyde. Malgré des constantes paraboliques similaires, le temps correspondant à cette étape cinétique est 4 à 5 fois plus long pour l'acier SLM que pour l'acier laminé.

Le régime parabolique voit sa durée diminuer drastiquement en conditions de cyclage thermique par rapport à l'oxydation isotherme. En effet, il n'est que de 35 h pour l'alliage laminé contre au moins 1 000 h en conditions isothermes et de 160 h pour le matériau SLM contre au moins 5 000 h en isotherme. Les cycles de chauffage/refroidissement ont donc drastiquement réduit la capacité de protection des couches d'oxyde, qui subissent de l'écaillage en conditions cycliques.

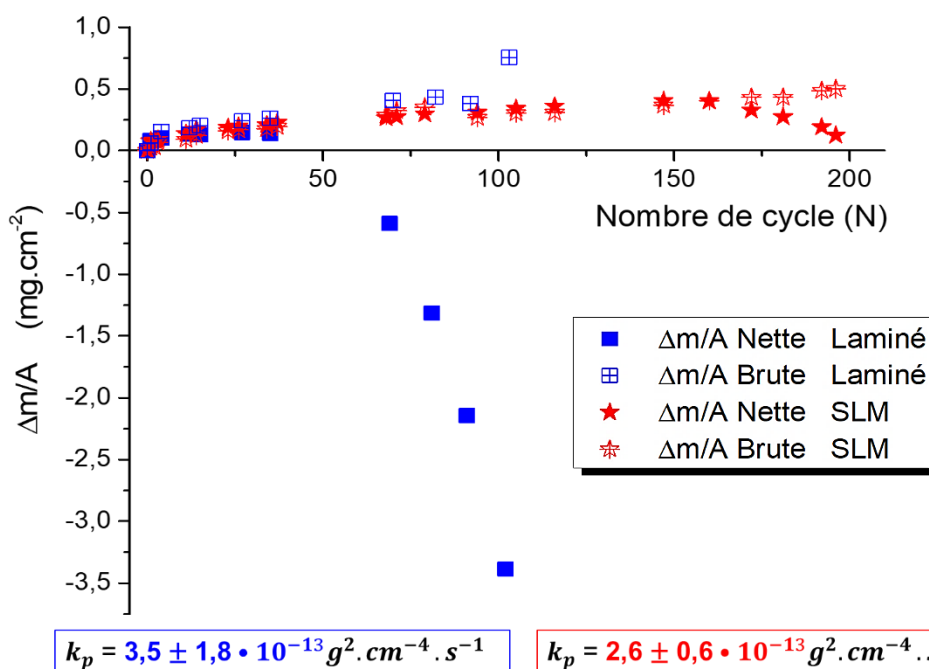


Figure III-45 : Prises de masse surfaciques en fonction du temps des échantillons 316L laminé et SLM oxydés en conditions de cyclage thermique (1 cycle = 1h à 900°C + 1h de trempe à l'air ambiant)

### III.3.2. Caractérisation des produits de corrosion

Les produits de corrosion ont été analysés à la fin du test de de cyclage thermique, soit après 100 cycles pour l'acier laminé et 200 cycles pour l'acier SLM.

Après 100 cycles, la plus grande partie de la surface de l'échantillon laminé présente une couche continue composée de Cr, Mn et O. Au-dessus de cette couche se trouvent quelques nodules contenant du Fe, Cr et O (**Figure III-46a**). Contrairement à ce qui a été observé après une exposition similaire en conditions isothermes, l'acier laminé présente de larges régions composées de Fe, Cr et O, présentées en **Figure III-46b**, ainsi que de nombreuses zones écaillées (**Figure III-46c**). Les analyses DRX (**Figure III-47**) ont permis d'identifier que la couche continue est composée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ , alors que les nodules et la zone inhomogène de la **Figure III-46b** correspondent à du  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ .

Après 200 cycles, l'acier SLM présente une couche d'oxydes continue composée de Cr, Mn et O (**Figure III-46d-e**). Les analyses DRX (**Figure III-47**) ont permis d'identifier les phases qui la constituent comme étant  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ , cette dernière étant présente en très faible quantité. Contrairement à l'alliage laminé, aucun nodule d'oxyde de fer n'a été observé sur la surface oxydée. Les zones écaillées, déjà mises en évidence par les courbes de prise de masse, sont moins étendues et moins nombreuses que sur l'acier laminé.

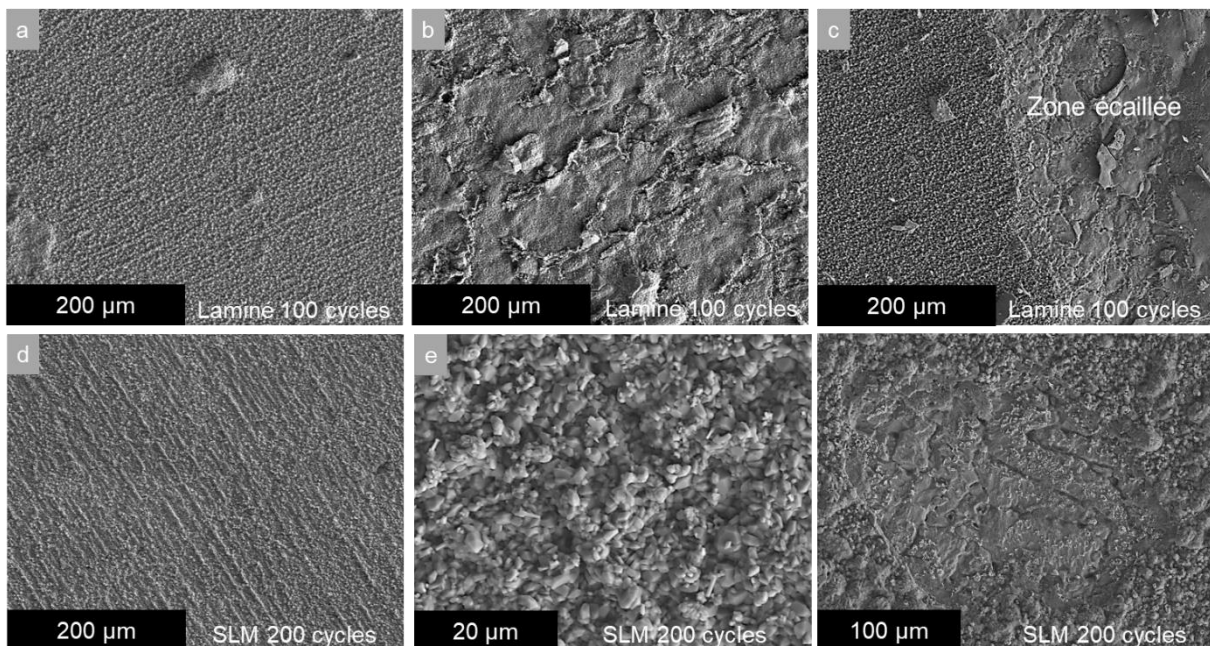


Figure III-46 : Images MEB des surfaces oxydées après (a-c) 100 cycles d'oxydation de l'acier laminé, et (d-e) 200 cycles pour l'acier SLM

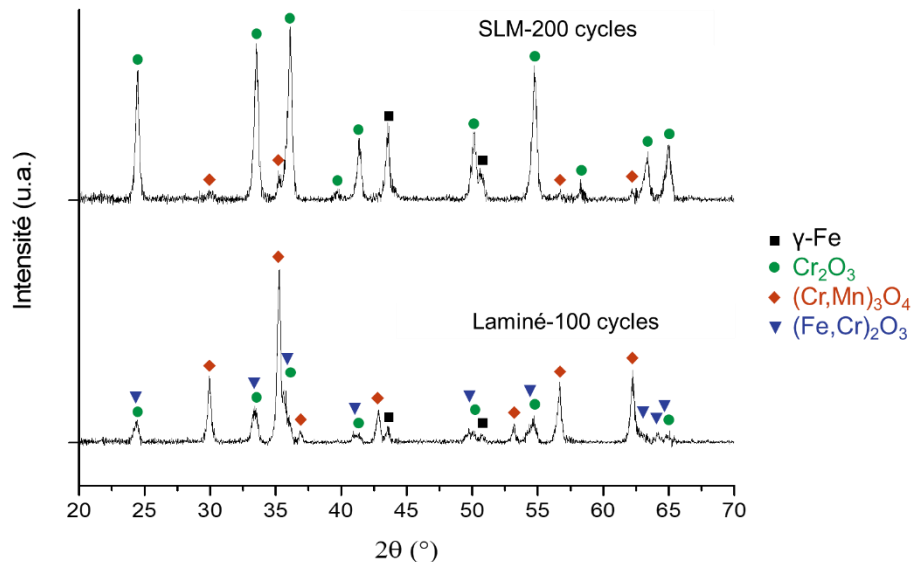


Figure III-47 : Diffractogrammes des rayons X obtenus en incidence fixe (10°) sur les échantillons 316L laminé et SLM oxydés en conditions de cyclage thermique respectivement pendant 100 et 200 cycles

L'image MEB en coupe transverse de la couche continue mixte  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  formée à la surface de l'acier laminé pendant 100 cycles à 900°C est présentée dans la **Figure III-48a**. Son épaisseur est de 3 à 4  $\mu\text{m}$ . Des précipités clairs, riches en Cr et Mo, sont visibles au sein du substrat métallique à environ 20  $\mu\text{m}$  de profondeur sous la couche d'oxyde continue. Quelques plots d'ancrage sont présents aux joints de grain métalliques à l'interface métal/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ces derniers sont toutefois très peu nombreux et peu profonds (jusqu'à 7  $\mu\text{m}$ ). Le profil de concentrations, réalisé dans le substrat métallique proche de l'interface métal/oxyde, montre que la teneur en Cr dans les 10 premiers microns sous la couche d'oxyde est plus faible que la teneur initiale mais ne descend pas en dessous de 11,5 %massique.

La couche d'oxyde formée à la surface de l'échantillon SLM après 200 cycles à 900°C (**Figure III-48b**), est de faible épaisseur, 3 à 4  $\mu\text{m}$ . Des précipités riches en Cr et Mo sont présents au sein de la matrice métallique à une profondeur d'environ 50  $\mu\text{m}$  sous l'interface métal/oxyde. De plus, de nombreux plots d'ancrage en  $\text{SiO}_2$  et situés aux joints de grains métalliques sont présents sur une profondeur d'environ 11  $\mu\text{m}$  à l'interface métal/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le profil de concentration du Cr montre qu'il existe un appauvrissement en Cr (jusqu'à 11,5 %massique) sur les 20 premiers microns de profondeur sous la couche d'oxyde.

Les images MEB en coupe transverse (**Figure III-48**) mettent en évidence les couches d'oxydes qui se sont formées à la surface des deux alliages 316L. Il est à noter que l'épaisseur de la couche continue est la même pour l'échantillon SLM ayant subi 200 cycles que pour l'acier laminé oxydé pendant 100 cycles. Il est également intéressant de noter que le cyclage thermique, comparé à l'oxydation isotherme, ne modifie pas l'épaisseur des couches d'oxydes protectrices des échantillons laminé et SLM. En effet, les épaisseurs de ces dernières sont similaires après des temps d'exposition isotherme équivalents (100 h pour laminés et 200 h pour SLM). La **Figure III-48** montre également que les substrats métalliques des deux types d'échantillons contiennent, comme en condition isotherme, de nombreux précipités clairs riches en Cr et Mo. Des plots d'ancrages composés de  $\text{SiO}_2$  et situés aux joints de grain métallique à l'interface métal/oxyde sont également observables. Toutefois, ces derniers sont plus nombreux et plus profonds pour l'échantillon SLM.

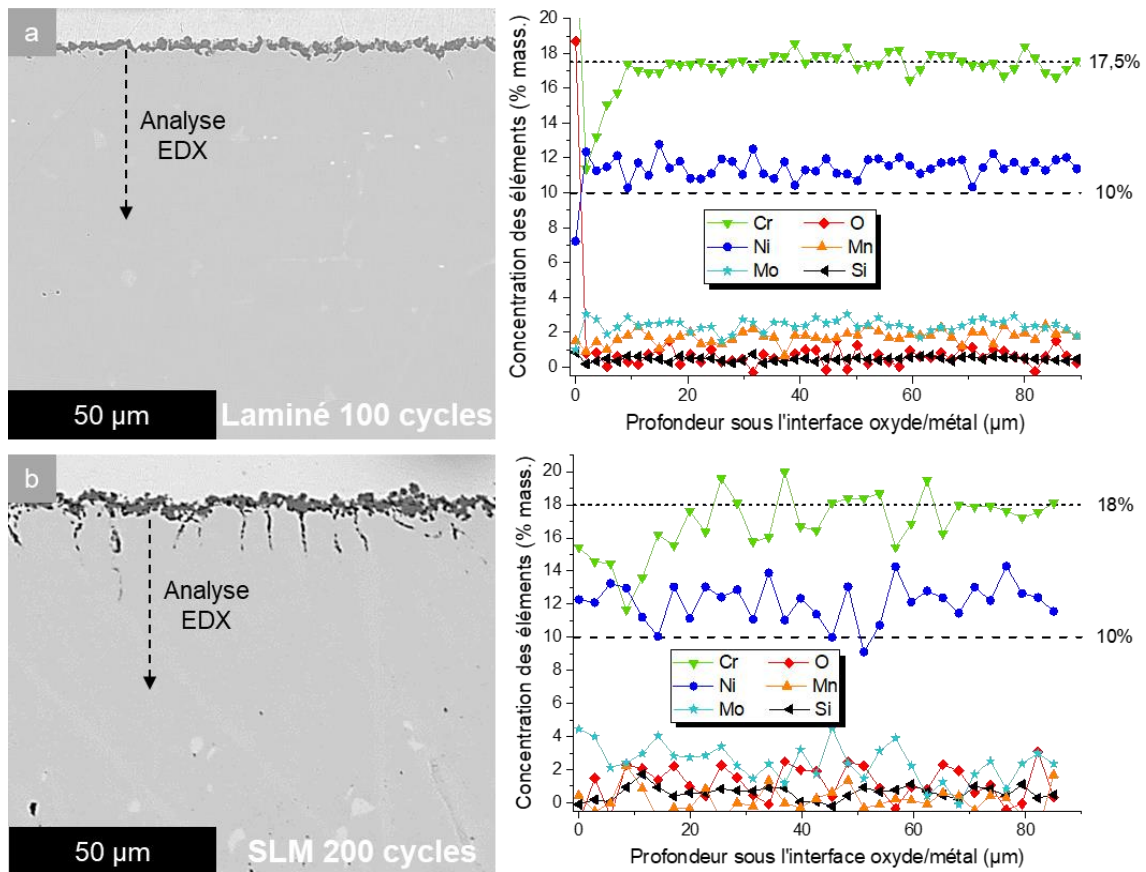


Figure III-48 : Images MEB en coupe transverse des couches d'oxydes continues formées sur les échantillons (a) laminé et (b) SLM respectivement après 100 et 200 cycles 900°C. Profils de concentrations sous l'interface métal/oxyde

La différence la plus importante entre les deux matériaux vient du fait que l'échantillon laminé présente, en plus de la couche fine et protectrice (**Figure III-48a**), des nodules riches en Fe (**Figure III-49a**) et des zones d'oxydations internes stratifiées présentes sous les nodules d'oxydes de fer (**Figure III-49a**) et sous certaines zones écaillées (**Figure III-49b**).

La **Figure III-49a** présente une image en coupe transverse au niveau d'un nodule. Elle met en évidence une couche externe d'oxydes de fer d'environ 20 µm au-dessus d'une zone d'oxydation interne similaire à celle détaillée en **Figure III-49b**. La couche externe est constituée de 3 sous-couches, organisées comme suit depuis l'interface oxyde/gaz : une première sous-couche contenant du Fe et du Mn, une seconde sous-couche composée exclusivement d'oxydes de Fe et une troisième sous-couche de chromine. Il est intéressant de relever que la zone d'oxyde interne, se trouvant sous la couche de chromine, n'est pas homogène. En effet, elle est composée de plusieurs sous-couches d'oxydes de fer, qui s'enrichissent en Cr en se rapprochant de l'interface avec le substrat métallique.

La **Figure III-49b** montre une zone d'oxydation interne, située au niveau d'une partie écaillée de la surface. Elle est composée d'une alternance de couches d'oxydes riches en Fe et Cr et des restes de matrice métallique oxydée enrichie en Ni et Fe et appauvrie en Cr. La présence d'oxyde de Si est également visible dans cette zone d'oxydation interne. Ce dernier semble être situé aux anciens joints de grains métalliques.



La teneur en chrome dans la partie externe du substrat métallique sous un nodule et sous une zone d'oxydation interne a également été évaluée dans le cas de l'échantillon laminé. Comme sous la couche continue, un appauvrissement en Cr a été constaté dans les 5 à 10  $\mu\text{m}$  de profondeur sous l'interface métal/oxyde jusqu'à 11,5 %massique. L'appauvrissement en chrome, dans la partie externe des substrats métalliques, est similaire pour les deux matériaux étudiés, laminé ou SLM, et indépendant de la zone d'analyse.

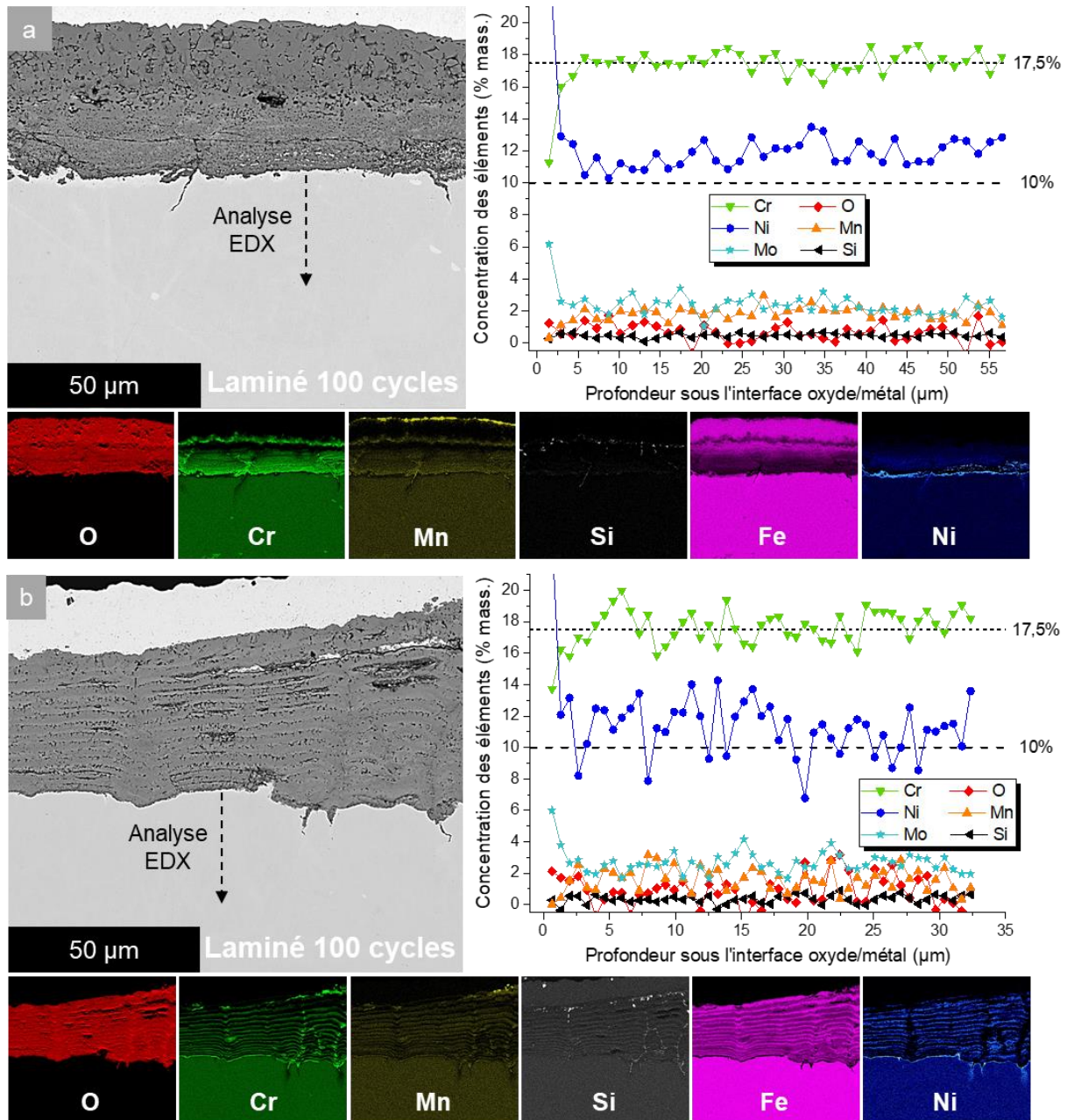


Figure III-49 : Images MEB en coupe transverse (a) d'un nodule d'oxyde et (b) d'une zone d'oxydation interne s'étant formés à la surface de l'acier 316L laminé ayant subi 100 cycles thermiques à 900°C

### III.3.3. Discussion

Plusieurs auteurs se sont intéressés au comportement en oxydation cyclique des aciers inoxydables austénitiques [159–162,164–166,168,170,283], et quelques études rapportent le comportement en cyclage thermique de l'acier AISI 316L élaboré par métallurgie conventionnelle [110,162,165].

El Messki [110] a étudié le vieillissement cyclique du 316L sous air de laboratoire entre 700 et 1000°C avec des cycles de 20 h à haute température et de 4 h à température ambiante. Contrairement à ce qui a été observé dans la présente étude à 900°C, l'auteur rapporte un comportement qui semble être parabolique tout au long des 50 cycles thermiques (correspondant à un total de 1000 h d'exposition à haute température) avec une courbe de prise de masse présentant globalement un gain de masse. Toutefois, l'auteur rapporte également la présence de décrochements sur la courbe ainsi que de l'écaillage de la couche au cours du test d'oxydation cyclique. La couche d'oxyde est composée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en partie interne et de  $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$  en partie externe, mais, contrairement aux résultats présentés dans ce manuscrit, ne présente jamais de nodule d'oxyde de fer ou de zones d'oxydation interne. Après 60 cycles (i.e., 1 200 h) à 900°C, l'épaisseur de la couche continue est comprise entre 5 et 8  $\mu\text{m}$  contre 3 à 4  $\mu\text{m}$  après 100 cycles (100 h à 900°C) dans la présente étude.

Lins *et al.* [165] et Bautista *et al.* [164] rapportent des résultats en contradiction avec ceux de El Messki et plus en accord avec ceux issus des présents travaux. Lins *et al.* observent la croissance, entre 600 et 800°C, d'une couche d'oxydes composée de deux morphologies distinctes : l'une correspondant à des particules poreuses riches en fer et l'autre formée de petits cristaux enrichis en chrome, correspondant respectivement aux nodules et à la couche continue de notre étude. Après 30 cycles (20 h à 800°C), les analyses DRX ont montré que cette couche d'oxyde est principalement composée d'oxydes spinelles  $(\text{Fe},\text{M})_3\text{O}_4$  (où  $\text{M}=\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$  ou  $\text{Cr}$ ) ainsi que de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_3$ . Après avoir oxydé un acier 316L issu de la métallurgie des poudres, Bautista *et al.* ont rapporté des résultats en accord avec ceux de Lins *et al.* [165]. Les auteurs observent, deux structures corindon  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_3$  ainsi qu'une structure spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , après 12 cycles (240 h) à 900°C. Les résultats de Lins *et al.* et de Bautista *et al.* sont en accord avec d'autres résultats issus de la littérature sur les aciers austénitiques [160–162,166,168].

Cependant, les résultats des différentes études ne sont jamais en parfait accord. Les différences peuvent être expliquées par la différence des conditions de cyclage. Par exemple, Lins *et al.*, ont imposé différents cycles : sur les 30 premières minutes, les échantillons ont été chauffés puis refroidis sous air à des intervalles de 5 min ; ensuite, à des intervalles de 30 min jusqu'à 5 h d'oxydation, et enfin toutes les heures jusqu'à 20 h d'oxydation. Bautista *et al.* ont imposé des cycles de 20 h à 900°C et de 4 h à température ambiante. Cependant, tous les auteurs s'accordent sur le fait que le cyclage thermique est néfaste sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables puisqu'il accélère la dégradation des couches d'oxydes protectrices tel que montré par les résultats de la présente étude.

Les résultats présentés dans ce manuscrit montrent que le cyclage thermique n'impacte ni la vitesse d'oxydation, ni la composition des différents oxydes qui se forment lors du maintien en température. La différence entre oxydation isotherme et oxydation cyclique se trouve dans les déformations thermiques. En conditions de cyclage, le taux de contraintes que subit la couche d'oxyde est bien plus important qu'en conditions isothermes. En effet, cette dernière

emmagasine, en plus des déformations de croissance liées à l'épaississement de la couche pendant le maintien en température, des déformations thermiques liées à la différence de coefficients d'expansion thermiques entre le métal et l'oxyde lors du refroidissement. De plus, les études tirées de la littérature montrent que les déformations de croissance d'une couche de chromine formée sur un substrat austénitique sont négligeables devant les déformations thermiques [274–276]. La succession de cycles de chauffage et refroidissement augmente considérablement le taux de contraintes au sein de la couche d'oxyde. Lorsque ces contraintes deviennent trop importantes, elles vont se relaxer provoquant une déformation plastique de l'interface métal/oxyde, une fissuration de la couche d'oxyde, et à terme, l'écaillage de celle-ci [160]. De plus, et en accord avec les résultats de Pérez *et al.* [161] sur un acier 309S, les cycles imposés ici étant assez courts (1 h à 900°C), la durée d'exposition à haute température ne permet pas aux oxydes de relaxer les déformations thermiques et les déformations de croissance accumulées lors des précédents cycles, conduisant à une augmentation du niveau de contraintes avec le nombre de cycles.

La **Figure III-48** montre que l'épaisseur des couches d'oxydes, caractérisées après 100 et 200 cycles, respectivement pour les matériaux laminé et SLM, est similaire, de 3 à 4  $\mu\text{m}$ . De plus, que ce soit pour l'acier laminé ou SLM, l'épaisseur des couches d'oxyde protectrices est, à temps d'exposition équivalent, similaire en conditions isothermes ou de cyclage thermique. Cette observation n'est pas surprenante pour le matériau SLM car le phénomène d'écaillage démarre tout juste avant la fin de 200 cycles. Dans le cas de l'acier laminé, cela suggère que les zones où la chromine s'écaille correspondent aux nodules d'oxydes de Fe et aux zones d'oxydation interne précédemment décrites.

La comparaison des matériaux laminé et SLM ayant subi le cyclage thermique semble montrer que l'écaillage survient pour une épaisseur de couche d'oxyde donnée, comme rapporté par la littérature [161,220,284]. Comme l'alliage laminé s'oxyde plus rapidement (d'un facteur 2), l'épaisseur critique d'oxyde est atteinte elle aussi plus rapidement, impliquant donc un écaillage après un nombre de cycles moins important. Dans le cas de l'échantillon laminé, l'écaillage de la couche continue débute après 35 cycles alors que pour l'acier SLM, l'écaillage de la couche continue débute après 160 cycles, soit environ 4 fois plus de temps passé à 900°C, en accord avec le facteur 2 observé sur les constantes paraboliques.

La défaillance de la couche d'oxyde continue ne semble donc pas avoir les mêmes origines en conditions isotherme et cyclique. En condition de cyclage thermique, la défaillance des couches protectrices des échantillons laminé et SLM est principalement due à l'écaillage de celles-ci, engendré par les importantes déformations thermiques.

Cette observation est appuyée par les profils de concentration des éléments au sein des matrices métalliques à proximité des interfaces métal/oxydes des aciers laminé et SLM. En effet, ces profils montrent que le taux de Cr à la surface du substrat métallique est supérieur à 11,5 %massiques pour les deux types d'échantillons et cela peu importe la zone d'analyse. Cette valeur est supérieure à celle où le breakaway s'est produit en conditions isothermes, confirmant l'hypothèse des déformations thermiques et témoignant que la défaillance des couches d'oxyde n'est pas liée à un appauvrissement trop important en Cr.

La présence de silice  $\text{SiO}_2$  à l'interface métal/oxyde et au niveau des joints de grain métalliques des échantillons laminé et SLM peut également être discutée. La **Figure III-48** met clairement en évidence que le nombre de plots d'ancrage en  $\text{SiO}_2$  est bien supérieur pour

l'acier SLM que pour l'acier laminé. La quantité plus importante de plots d'ancrage au sein du substrat SLM peut être expliquée par un taux initial de Si (0,52% mass.) supérieur à celui de l'acier laminé (0,38% mass.). L'impact du Si sur la vitesse d'oxydation ainsi que sur la résistance à l'écaillage a largement été étudié pour les alliages chromino-formeurs [160–162,239,262,263,285–290]. Les auteurs s'accordent tous sur le fait que l'ajout de Si diminue l'oxydation isotherme des alliages chromino-formeurs du fait de la formation d'une couche, continue ou non, de  $\text{SiO}_2$  à l'interface métal/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ayant le rôle de barrière de diffusion (en accord avec le facteur 2 mis en évidence sur les constantes paraboliques des deux matériaux de la présente étude). Toutefois, en conditions de cyclage thermique, la formation d'une couche continue de  $\text{SiO}_2$  n'est pas souhaitable du fait de la forte différence de coefficient d'expansion thermique entre la chromine et la silice [160,239]. Il est donc préférable que la silice  $\text{SiO}_2$  soit présente en couche non-continue comme l'ont montré Pérez *et al.* [161] après oxydation cyclique sous air à 950°C de l'acier inoxydable austénitique 309S (Fe-22Cr-12Ni-1.75Mn-Si), Li et Gleeson [288] en étudiant l'oxydation cyclique sous air à 1000°C d'alliages Ni-27Cr-23Fe et contenant jusqu'à 2.7% massique de Si, Stott *et al.* [289] après oxydation isotherme sous air à 1000°C des aciers Fe-14Cr et Fe-26Cr contenant 0, 1, 3 et 10 % massique de Si, ainsi que Evans *et al.* [263] sur des aciers Fe-20Cr-25Ni contenant de 0,05 à 2,35% de Si, oxydé jusqu'à 6 000 h à 850°C sous  $\text{CO}_2$ . La littérature rapporte également que, lorsque de la silice est présente aux joints de grain métalliques, l'adhérence des couches d'oxyde est améliorée [160–162,262,285,286].

Le rôle positif de ces plots d'ancrage sur l'adhérence des couches de chromine n'a pas pu être vérifié dans la présente étude lors de l'exposition isotherme sous air de laboratoire car aucun écaillage des couches de chromine n'a été mis en évidence expérimentalement. En conditions d'oxydation cyclique, le nombre plus important de plots d'ancrage observé pour l'acier SLM devrait conduire à une meilleure résistance envers l'écaillage de la couche protectrice formée sur ce matériau. Cependant, cette observation n'a pas été faite dans le cadre de cette étude, l'écaillage des couches de chromine se produisant à une même épaisseur critique pour les deux matériaux (laminé et SLM). Cette conclusion permet de valider une fois de plus le niveau de contraintes résiduelles dans les couches d'oxydes comme étant le facteur déterminant dans leur défaillance en conditions d'oxydation cyclique.

### III.4. Conclusion

La tenue à l'oxydation à haute température sous air, à différentes températures et dans différentes atmosphères, en conditions isothermes et cycliques, des aciers inoxydables austénitiques AISI 316L élaborés par laminage et par le procédé de fabrication additive SLM a été étudiée dans le **Chapitre III**.

L'étude thermogravimétrique sous air sec, effectuée pendant 100 h entre 700 et 1000°C, détaillée dans la **Partie III.1.1**, a montré que les échantillons de 316L SLM présentent une meilleure résistance à l'oxydation, que l'acier 316L laminé. L'acier SLM présente une cinétique d'oxydation qui suit une loi purement parabolique sur toute la gamme de température étudiée, alors que l'alliage laminé a ce comportement uniquement jusqu'à 750°C. Ce dernier suit, à partir de 800°C et jusqu'à 1000°C, une loi cinétique complète témoignant d'un comportement moins protecteur. Pour chaque température, la constante de vitesse parabolique ( $k_p$ ) de l'acier

SLM est inférieure à celle de l'échantillon laminé. Les énergies d'activation, déterminées à l'aide des valeurs de  $k_p$ , sont différentes entre échantillons laminé et SLM. L'acier laminé présente deux énergies d'activation de  $286 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $146 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  correspondant respectivement aux réactions d'oxydation se produisant aux températures inférieures  $800^\circ\text{C}$  et supérieures à  $800^\circ\text{C}$ . Pour l'acier SLM, toute la gamme de température est décrite par la même réaction d'oxydation dont l'énergie d'activation est de  $239 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Ce meilleur comportement a été confirmé par la caractérisation des produits de corrosion s'étant formés à la surface des deux types d'échantillons pendant le maintien à haute température. La meilleure résistance à l'oxydation des échantillons SLM est liée à la croissance, à leur surface, d'une fine couche continue et adhérente de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cette couche agit comme une barrière à la diffusion des espèces menant à une cinétique d'oxydation parabolique. Pour les échantillons laminés, une couche continue se forme dans les premiers temps et est composée d'oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ , mais perd son comportement protecteur, à partir de  $800^\circ\text{C}$ , du fait de l'apparition de nodules composés d'oxydes de fer ( $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) à partir de  $800^\circ\text{C}$ . Une accélération de la prise de masse est observée, conduisant à une cinétique d'oxydation linéaire.

A la suite de cette étude de courte durée sous air sec, des tests d'oxydation sur de longues périodes (jusqu'à 10 000 heures) ont été effectués à  $800$  et  $900^\circ\text{C}$  sous air de laboratoire. Les résultats ont confirmé la meilleure résistance à l'oxydation de l'acier SLM. A  $800^\circ\text{C}$ , la résistance à l'oxydation des deux échantillons 316L est quasiment similaire. Les deux aciers suivent une cinétique parabolique dont les constantes de vitesse sont de  $1,1 \cdot 10^{-14}$  pour l'échantillon laminé et  $5,7 \cdot 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'acier SLM. Les produits de corrosion, identifiés par MEB-EDX et DRX, sont les mêmes que ceux observés sous air sec lorsque la cinétique est parabolique, à savoir une couche mixte de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  pour l'acier laminé, et une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contenant un peu de  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  après 10 000 heures d'oxydation pour l'acier SLM. A  $900^\circ\text{C}$ , une différence de comportement entre les échantillons laminé et SLM a été mise en évidence après 1 000 h d'oxydation. Jusqu'à 1000 h de vieillissement à  $900^\circ\text{C}$ , les deux alliages s'oxydent selon une cinétique parabolique, à la même vitesse. Au bout de 1 000 h, la couche d'oxyde de l'échantillon laminé perd son comportement protecteur du fait de la formation de nodules d'oxydes de fer. Avec le temps d'exposition, ces nodules vont grandir jusqu'à former une couche d'oxyde continue très épaisse ( $> 600 \mu\text{m}$  après 3 000 h), poreuse, fissurée et non adhérente. Une cinétique linéaire et des prises de masse surfaciques très élevées ( $\approx 30 \text{ mg.cm}^{-2}$  après 3000 h) ont été observées. Une zone d'oxydation s'est également formée dans le substrat laminé ( $\approx 15 \%$  de l'épaisseur initiale de l'échantillon après 3 000 h). A contrario, l'acier SLM maintient sa couche protectrice composée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  jusqu'à 10 000 heures d'oxydation. Le phénomène de breakaway se produit juste avant 10 000 h, car après cette durée d'exposition, des oxydes non protecteurs contenant principalement du fer sont apparus aux bords de l'échantillon, situés au-dessus d'une zone d'oxydation interne. La durée de vie sous air de laboratoire à  $900^\circ\text{C}$  de l'acier 316L SLM est donc au moins 5 fois supérieure à celle de l'échantillon laminé.

Malgré la différence de réactivité observé sous air en conditions isothermes, la détermination des mécanismes d'oxydation par marquage isotopique sous  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$  suivie d'analyses au SIMS, n'a pas permis de déceler de différences significatives entre 316L laminé et SLM. En accord avec la littérature concernant les alliages chromino-formeurs, les deux aciers s'oxydent, majoritairement par diffusion cationique bien qu'une composante anionique soit également présente.

L'impact de la vapeur d'eau (10 %vol.) a également été étudié à 900°C sur des durées allant jusqu'à 1 000 h. Les résultats ont encore une fois montré une meilleure résistance des échantillons SLM. Pour l'acier laminé, la présence de la vapeur d'eau a un effet néfaste sur la tenue à l'oxydation puisque ce dernier présente une vitesse d'oxydation très rapide dès les premiers instants d'oxydation. Après 1000 h d'oxydation la prise de masse surfacique est très grande (40,5 mg.cm<sup>-2</sup>), supérieure à celle observée sous air de laboratoire après 3 000 h (32 mg.cm<sup>-2</sup>). La morphologie et la composition des produits de corrosion sont toutefois similaires, avec la présence, dans les deux atmosphères, d'une couche épaisse et poreuse d'oxydes de fer ainsi que de zones d'oxydation internes. Ces résultats sont en plein accord avec la littérature concernant l'impact de la vapeur d'eau qui rapporte une accélération de l'apparition du breakaway, bien que les mécanismes qui régissent cette accélération soient variés et ne fasse pas l'unanimité. L'impact de la vapeur d'eau semble cependant bénéfique pour l'acier SLM puisque sa présence diminue légèrement la vitesse d'oxydation préalablement observé sous air sec. La couche protectrice de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Cr,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se forme dès les premiers instant d'exposition à haute température, et maintient son intégrité sur la totalité des 1 000 h d'expérimentation.

Pour les deux types d'échantillons (laminé et SLM), l'exposition à haute température a conduit, en conditions isothermes, à un appauvrissement très important de la teneur en Cr dans la partie externe des substrats métalliques, du fait de la consommation de ce dernier par la formation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, les profils de concentration MEB-EDX ont montré un appauvrissement en Cr après exposition à haute température, qui est toujours beaucoup plus important pour les échantillons laminés. A 900°C, après 100 h d'oxydation sous air sec/humide ou à partir de 1000 h d'oxydation sous air de laboratoire, la teneur en Cr dans la partie externe du substrat métallique laminé diminue jusqu'à 10 % massique. Pour l'échantillon SLM, une diminution équivalente de la teneur en Cr n'a été observée qu'après 10 000 h d'oxydation à 900°C. Ce phénomène d'appauvrissement en Cr est largement rapporté pour les alliages chromino-formeurs austénitiques et relié à l'accélération de l'oxydation qu'elle soit réalisée sous air sec ou dans une autre atmosphère.

Les résultats obtenus, sous air de laboratoire, en conditions de cyclage thermique (1h/1h à 900°C/27°C) sont encore une fois prometteurs pour l'acier SLM. Malgré des constantes de vitesses paraboliques quasiment similaires, la durée de vie est environ 4 fois supérieure pour les échantillons mis en forme par SLM (160 cycles) par rapport à ceux issus du procédé de laminage (35 cycles). Dans ces conditions, contrairement à l'exposition isotherme, la perte du comportement protecteur des couches de chromine est due à leur écaillage. En plus des déformations de croissance résultant de l'exposition à haute température, la succession des cycles thermiques engendre des déformations thermiques, lesquelles mènent à l'écaillage des couches d'oxydes au refroidissement lorsqu'elles atteignent une certaine épaisseur critique [161,220,284]. Le cyclage thermique n'impacte pas la composition des différents oxydes par rapport à une exposition isotherme. Toutefois, et en accord avec la littérature, il accélère la perte du caractère protecteur des couches d'oxydes.

En conclusion, dans toutes les conditions expérimentales testées dans ce travail (exposition isotherme sous air sec, de laboratoire ou en présence de vapeur d'eau, cyclage thermique sous air de laboratoire), l'acier fabriqué par SLM présente une meilleure résistance envers la corrosion à haute température que l'acier 316L issu de la métallurgie conventionnelle. La suite de ce manuscrit s'intéressera à l'identification des origines de ce meilleur comportement.



# Chapitre IV : Impact des caractéristiques initiales sur la réactivité à haute température de l'acier AISI 316L

<b>IV.1. Détermination des coefficients de diffusion du Cr dans les substrats métalliques 316L laminé et SLM.....</b>	<b>120</b>
<b>IV.2. Composition des phases et élémentaires des substrats métalliques brut de fabrication.....</b>	<b>123</b>
IV.2.1. Composition des phases cristallines des substrats métalliques .....	123
IV.2.2. Composition élémentaire des substrats métalliques .....	124
<b>IV.3. Texture cristallographique des matériaux brut de fabrication.....</b>	<b>126</b>
<b>IV.4. Analyses microstructurales des matériaux brut de fabrication.....</b>	<b>129</b>
<b>IV.5. Etat mécanique de surface des matériaux brut de fabrication .....</b>	<b>131</b>
<b>IV.6. Microstructure .....</b>	<b>133</b>
IV.6.1. Analyse des joints de grain.....	133
IV.6.2. Estimation de la densité de dislocation .....	137
<b>IV.7. Évolution des substrats métalliques lors de l'exposition sous air à haute température.....</b>	<b>139</b>
<b>IV.8. Impact d'un recuit de 6 h à 1200°C sur la réactivité sous air à haute température de l'acier 316L SLM.....</b>	<b>146</b>
<b>IV.9. Discussion de l'impact de la microstructure sur la durabilité à haute température de l'acier AISI 316L SLM .....</b>	<b>153</b>
<b>IV.10. Conclusions.....</b>	<b>160</b>



Le **Chapitre III** a clairement montré que le procédé SLM a un réel impact sur le comportement à haute température de l'acier AISI 316L, en améliorant significativement sa résistance envers l'oxydation dans les différentes conditions expérimentales étudiées dans ce travail. De plus, l'impact de la direction de fabrication du procédé SLM sur la réactivité de ces matériaux (présentée en **Annexe A**) a été étudié et n'a montré aucune différence entre section horizontale, section verticale et mur vertical.

Une telle différence de comportement envers l'oxydation à haute température entre fabrication additive et métallurgie classique n'a jamais été rapportée auparavant dans la littérature. En effet, les quelques études faisant état de la tenue en corrosion à haute température d'alliages de Ti [176–179] ou de Ni [180–185] issus de fabrication additive rapportent des réactivités similaires à ceux mis en forme par métallurgie conventionnelle.

Ce quatrième chapitre se propose donc d'identifier les origines du meilleur comportement de l'acier 316L fabriqué par SLM. Pour cela, les propriétés initiales des deux matériaux, laminé et SLM, seront prises en compte. Grâce à de nombreuses études, il est désormais bien connu que la formation des couches d'oxydes à la surface des métaux et alliages, lors de leur exposition à haute température, est fonction de la composition élémentaire du matériau, de l'orientation cristallographique des grains métalliques, de son état mécanique de surface ou encore de sa microstructure. Ces différentes hypothèses seront prises en compte et discutées dans ce chapitre.

#### IV.1. Détermination des coefficients de diffusion du Cr dans les substrats métalliques 316L laminé et SLM

Dans le chapitre précédent, l'accélération de l'oxydation en conditions isothermes a été reliée à une forte diminution de la teneur en Cr à la surface des substrats métalliques. Cet appauvrissement s'est révélé être nettement plus important dans le cas de l'acier laminé par rapport au matériau SLM. Ces observations semblent indiquer une meilleure diffusion du Cr du volume vers la surface dans le cas du 316L SLM.

Les coefficients de diffusion du Cr ont été déterminés pour les deux matériaux à partir des profils de concentration réalisés par MEB-EDX au sein des substrats métalliques sous les couches d'oxydes et grâce à la seconde loi de Fick :

$$\frac{c(x,t)-c_b}{c_i-c_b} = \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) \text{Équation IV-1}$$

avec  $c(x,t)$  la concentration en Cr à une profondeur  $x$  sous l'interface métal/oxyde et à un temps  $t$  d'exposition à haute température,  $\tilde{D}$  le coefficient de diffusion apparent du Cr,  $c_i$  la concentration en Cr à l'interface métal/oxyde à la fin de l'essai d'oxydation et  $c_b$  la teneur initiale en Cr du matériau métallique.

Le coefficient de diffusion apparent  $\tilde{D}$  a été déterminé en superposant aux profils de concentration du Cr à la surface des matériaux métalliques déterminés expérimentalement le tracé  $c(x,t)$  réalisé à partir de l'**Equation IV-1** et en ajustant, selon la méthode des moindres carrés, les paramètres  $\tilde{D}$  et  $C_i$ . Une illustration est montrée dans la **Figure IV-1** pour l'acier

laminé après 100 h d'exposition à 900°C sous air synthétique. D'autres exemples de profils de concentration en Cr sont présentés dans l'Annexe C.

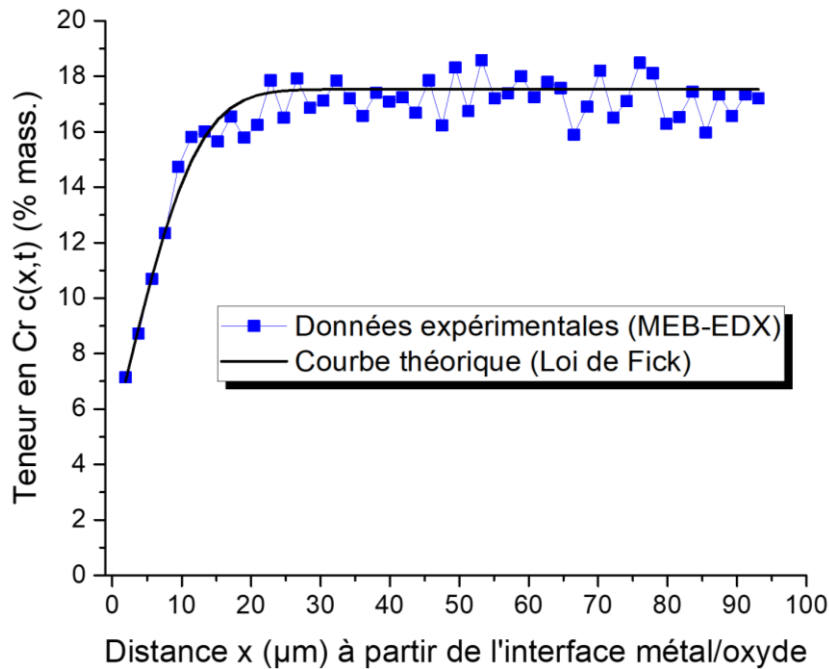


Figure IV-1 : Teneur en Cr déterminée par analyse MEB-EDX sous l'interface métal/oxyde du substrat laminé oxydé 100h à 900°C et tracé  $c(x,t)$  de la seconde loi de Fick ajusté à l'aide de la méthode des moindres carrés

Les valeurs des coefficients de diffusion apparents  $\tilde{D}$  (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) déterminées pour les deux matériaux en conditions d'oxydation isotherme sous air sont résumées dans le **Tableau IV-1**. Il peut être observé que, pour chaque matériau, le coefficient de diffusion du Cr augmente avec la température. De plus, il met en évidence qu'à 800°C le coefficient de diffusion apparent du Cr dans l'acier SLM ( $\tilde{D} = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est supérieur d'environ un ordre de grandeur à celui de l'acier laminé ( $\tilde{D} = 1,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). A 900°C, le constat est le même avec  $\tilde{D} = 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\tilde{D} = 4,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement pour les aciers SLM et laminé.

Tableau IV-1 : Coefficients de diffusion apparents du Cr (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) déterminé après oxydation en conditions isothermes sous air à 800 et 900°C des alliages 316L laminé et SLM.

	800°C		900°C	
	Laminé	SLM	Laminé	SLM
100 h	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$8,1 \cdot 10^{-13}$	$5,7 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$
1 000 h	/	/	$4,5 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-12}$
3 000 h	/	/	Substrat oxydé	$4,9 \cdot 10^{-12}$
10 000 h	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	Substrat oxydé	Substrat oxydé
	<u><math>1,9 \cdot 10^{-13}</math></u>	<u><math>1,9 \cdot 10^{-12}</math></u>	<u><math>4,5 \cdot 10^{-13}</math></u>	<u><math>3,3 \cdot 10^{-12}</math></u>

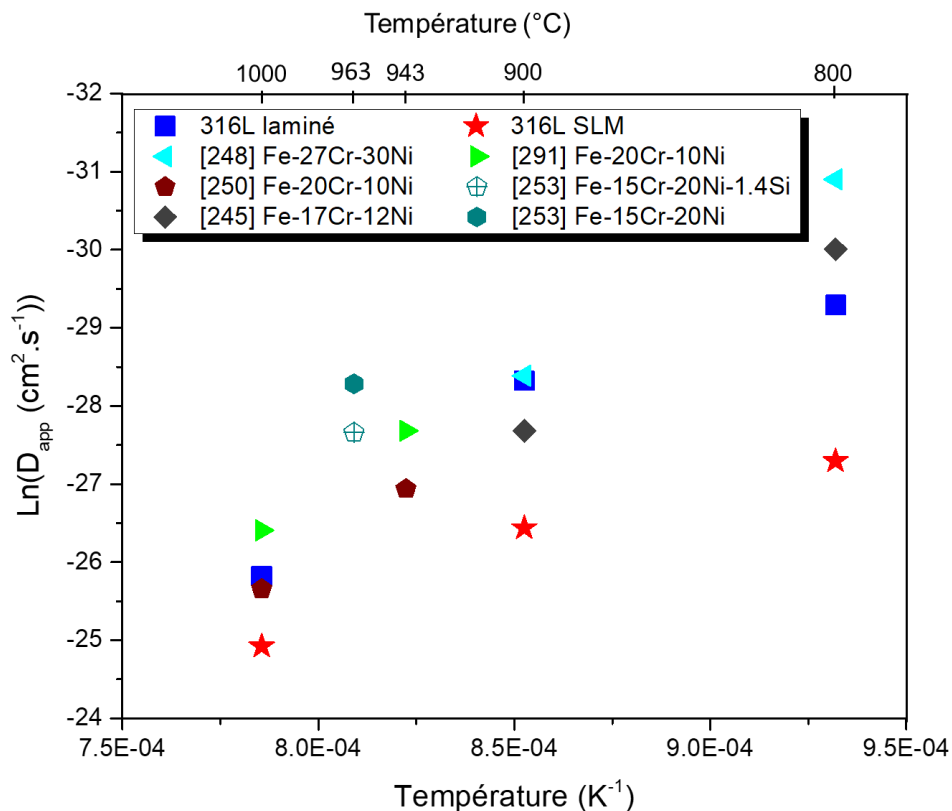
Les valeurs de coefficient de diffusion du Cr déterminées dans la présente étude pour les échantillons laminés ont été comparées avec celles de la littérature sur des aciers inoxydables austénitiques issus de la métallurgie conventionnelle et regroupées dans le **Tableau IV-2**. Ce tableau contient également des valeurs (présentées en italique) qui ont été calculées à partir des données d'énergie d'activation  $E_a$  et de constante de diffusion  $D_0$  obtenues dans la littérature sur une gamme de température équivalente à la présente étude, grâce à l'Equation IV-2 :

$$D = D_0 * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation IV-2}$$

Toutes ces valeurs sont ensuite utilisées pour tracer un diagramme d'Arrhenius, présenté en **Figure IV-2**.

**Tableau IV-2 : Coefficients de diffusion dans le volume, aux joints de grains et apparent du Cr issus de la littérature sur des aciers inoxydables austénitiques (les valeurs en italique ont été calculées/extraites directement à partir des informations données par les auteurs)**

Matériau	Référence	Méthode employée	T (°C)	$\tilde{D}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Fe-19Cr-10Ni (321)	[250]	Traceur <sup>51</sup> Cr	943	9,5E-13
Fe-20Cr-10Ni (304)	[291]	Traceur <sup>51</sup> Cr	943	2,0E-12
Fe-15Cr-20Ni	[253]	Traceur <sup>51</sup> Cr	963	5,2E-13
Fe-15Cr-20Ni-1.4Si			963	9,7E-13
Fe-27Cr-30Ni (310)	[248]	Couple de diffusion	800	5,0E-14
			900	4 à 6E-13
Fe-17Cr-12Ni	[245]	Couple de diffusion	800	9,3E-14
			900	9,5E-13



**Figure IV-2 : Diagramme d'Arrhenius  $\ln(D) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  réalisé à partir des valeurs de coefficients de diffusion apparents du Cr des aciers 316L laminé et SLM et ceux issus de la littérature concernant les aciers inoxydables austénitiques**

Les coefficients de diffusion du Cr déterminés dans ce travail pour l'acier 316L laminé sont en accord avec les valeurs de la littérature [245,248,250,253,291]. Que ce soit à 800 ou à 900°C, ils sont du même ordre de grandeur ou tout au plus 2 fois supérieurs à ceux rapportés auparavant.

Les valeurs de coefficients de diffusion obtenues pour l'acier 316L SLM dans la présente étude ne peuvent pas être comparées à la littérature, qui n'en rapporte pas encore à notre connaissance. Des valeurs de coefficients de diffusion d'un ordre de grandeur supérieures pour le matériau SLM par rapport à l'acier laminé permettent d'expliquer pourquoi l'appauvrissement en Cr du substrat SLM à l'interface métal/oxyde, est beaucoup moins important que dans le cas de l'acier laminé et cela pour toutes les durées d'exposition isotherme à 900°C. Afin d'expliquer cette différence, plusieurs hypothèses seront prises en compte et discutées par la suite.

## IV.2. Composition des phases et élémentaires des substrats métalliques brut de fabrication

### IV.2.1. Composition des phases cristallines des substrats métalliques

L'apport en Cr du cœur du matériau jusqu'à sa surface peut dépendre des phases présentes au sein du matériau brut. En effet, la littérature rapporte, par exemple, que la vitesse de diffusion du Cr dans la ferrite (cubique centré) est de 1 à 2 ordres de grandeur supérieure à celle dans l'austénite (cubique faces centrées) du fait d'une compacité de la maille plus élevée pour cette dernière [246,248].

Les diffractogrammes des rayons X de la **Figure IV-3**, enregistrés pour les matériaux bruts de fabrication, montrent que les deux matériaux (laminé et SLM) sont 100 % austénitiques. L'analyse Rietveld de ces diffractogrammes, réalisée à l'aide du logiciel Maud [292], a permis de déterminer des paramètres de maille identiques pour les deux matériaux ( $a_{\text{laminé}} = 3,5986 \text{ \AA}$  et  $a_{\text{SLM}} = 3,5970 \text{ \AA}$ ) et en accord avec la littérature concernant l'acier 316L [194]. La structure cristalline étant la même, elle n'est donc pas à l'origine d'une meilleure diffusion du Cr dans l'acier SLM.

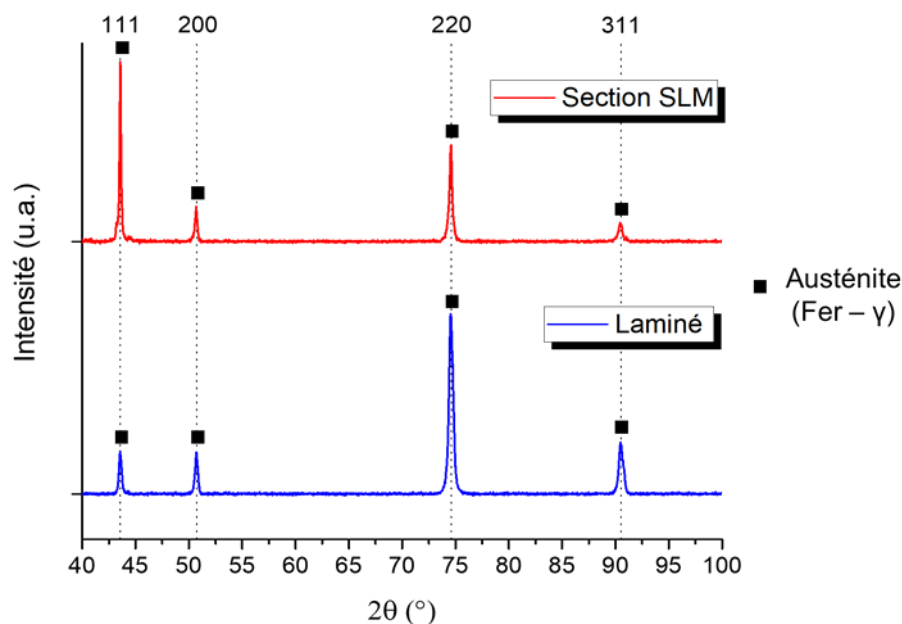


Figure IV-3 : Diffractogrammes des rayons X des aciers 316L laminé et SLM à l'état brut de fabrication

### IV.2.2. Composition élémentaire des substrats métalliques

Les compositions élémentaires des deux matériaux étudiés ont été déterminées par spectroscopie de fluorescence X et sont présentées dans le **Tableau IV-3**. Il peut être noté que les éléments d'addition Cr, Ni et Mo sont présents à des teneurs très similaires. La teneur en Si est légèrement supérieure pour le matériau SLM, mais elle a été déjà discutée dans le **Chapitre III** comme n'ayant pas d'influence directe sur l'accélération de la cinétique d'oxydation du matériau laminé. La différence notable de composition des deux matériaux concerne le Mn, dont la teneur dans l'acier laminé (1,7 %mass.) est d'un ordre de grandeur supérieure à celle du matériau SLM (0,18 %mass.).

**Tableau IV-3 : Compositions élémentaires des aciers 316L laminé et SLM déterminées en pourcentages massiques par spectroscopie de fluorescence X**

Type d'élaboration \ Éléments	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	P	S	Fe
	Laminé	17,5	11,2	2,1	1,7	0,4	0,3	468ppm	/
SLM	18,1	11,9	2,3	0,18	0,5	360ppm	/	183ppm	Bal.

L'impact du Mn sur les prises de masses, les constantes de vitesse paraboliques et les énergies d'activation des aciers laminé et SLM lors des expositions isothermes à l'air a été discuté dans le **Chapitre III**. Sa teneur largement supérieure dans l'acier laminé pourrait être discutée en lien avec l'appauvrissement plus important en Cr dans la partie externe de ces matériaux après vieillissement. En effet, la formation à leur surface, dès le début de l'oxydation, d'une phase spinelle Cr-Mn de cinétique de croissance plus élevée que la chromine [232,233,262] pourrait résulter dans une consommation plus importante du Cr, telle qu'observée dans ces échantillons. Cette phase spinelle n'est observée qu'après des temps d'expositions beaucoup plus importants dans le cas des échantillons SLM à faible teneur en Mn.

Pour discuter de cette hypothèse, il est nécessaire d'étudier des couches d'oxydes dont les épaisseurs totales sont équivalentes pour les deux types d'échantillons, comme après 1 000 h d'exposition sous air de laboratoire à 900°C. En effet, la surface de l'échantillon 316L laminé présente une couche d'oxyde continue composée à 50 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et à 50 % de (Cr,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ainsi que quelques nodules d'oxyde de fer. Dans le cas des échantillons SLM, une seule couche continue de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été observée. L'épaisseur totale de la couche continue de l'acier laminé ( $e_{\text{laminé}} = 6 \mu\text{m}$ ) est légèrement inférieure à celle de l'échantillon SLM ( $e_{\text{SLM}} = 7 \mu\text{m}$ ). Le pourcentage total de Cr présent dans la couche d'oxyde de l'acier laminé est donc inférieur à celui du 316L SLM. Cela signifie une consommation de Cr plus faible pour l'acier laminé par rapport au SLM. Cependant, les profils de concentration sous l'interface métal/oxyde ont montré une forte diminution de la teneur en Cr (jusqu'à 9 %mass.) sur une profondeur de 15  $\mu\text{m}$  à partir de l'interface métal/oxyde pour l'échantillon laminé alors qu'il n'est jamais descendu en dessous de 12 %mass. pour l'échantillon SLM (**Figure IV-4**). Il résulte donc qu'une teneur différente en Mn n'est pas à l'origine de l'appauvrissement différent en Cr dans les deux substrats métalliques.

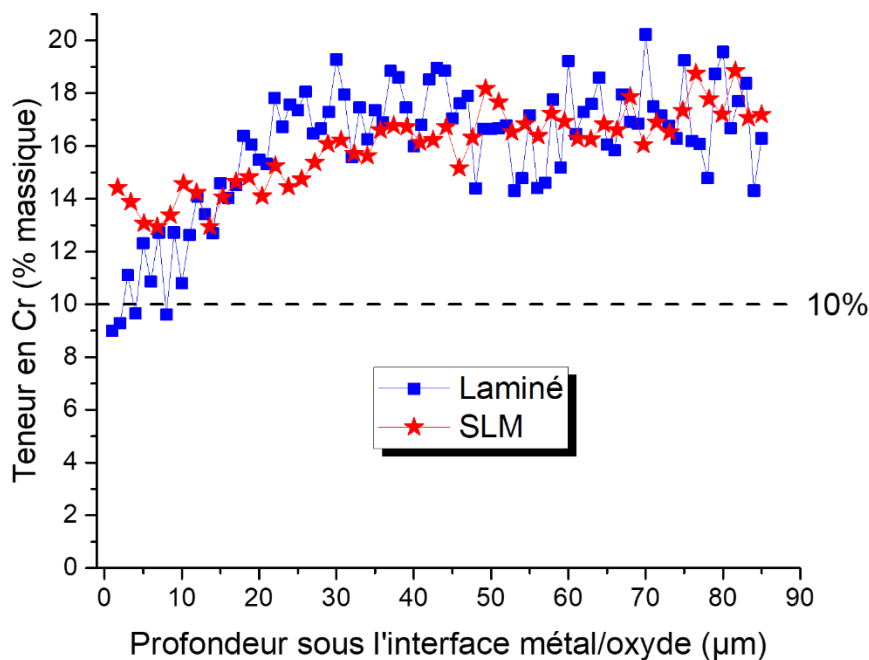


Figure IV-4 : Profils de concentration (% mass.) du Cr à la surface des substrats laminé et SLM après exposition de 1 000 h à 900°C sous air de laboratoire

Ces résultats sont en accord avec ceux de Romedenne *et al.* [185] qui ont montré, après oxydation isotherme sous air de 72 h à 950°C d'alliages de nickel 47Ni-21Cr-19Fe-1,5Co (Hastelloy X), qu'aucune relation directe ne peut être établie entre l'épaisseur de la couche de  $(Cr,Mn)_3O_4$  et la consommation de Cr. Les auteurs ont observé que pour une teneur en Mn similaire, un échantillon d'Hastelloy X élaboré par métallurgie conventionnelle présentait un appauvrissement en Cr moindre comparé à un échantillon issu du procédé de fusion par faisceau d'électrons (Electron Beam Melting (EBM)). De plus, les échantillons laminés, ayant une forte teneur en Mn (0,63% mass.), ont montré une déchromisation similaire par rapport aux échantillons issus des procédés de fabrication additive EBM et SLM possédant une faible teneur en Mn (< 0,1 %mass.). Les analyses EBSD ont permis de relier la consommation de Cr à la taille des grains de l'alliage et à la morphologie des oxydes. D'après Romedenne *et al.* [185], plus la taille des grains métalliques est faible, plus le transport du Cr du cœur du matériau jusqu'à la surface sera rapide, menant par conséquent à un appauvrissement en Cr sous l'interface métal/oxyde moins important.

De plus, les analyses EBSD et DRX effectuées par Romedenne *et al.* [185] ont mis en évidence que lorsque l'oxyde spinelle  $MnCr_2O_4$  est présent au-dessus de la couche de chromine  $Cr_2O_3$ , la microstructure de cette dernière se voit affinée du fait de la diffusion du Mn aux joints de grains de la chromine. Perez [262] a également observé un affinement de la microstructure de la chromine en présence de  $MnCr_2O_4$  après oxydation isotherme sous air à 1050°C jusqu'à 986 heures d'alliages Ni-25Cr-xMn avec  $x = 0, 0,5, 1$  et 1,5 %massique. Les analyses EBSD des couches d'oxydes formées à la surface des substrats 316L laminé et SLM après 1 000 h d'exposition sous air à 900°C dans la présente étude (**Figure III-32**) sont en parfait accord avec celles de Perez et Romedenne *et al.*

Perez [262] rapporte que la présence de Mn diminue la teneur en Cr à l'interface métal/oxyde par rapport à la référence exempte de Mn, mais que cet appauvrissement est inversement proportionnel au taux de Mn initialement présent dans les alliages Ni-25Cr-xMn. En effet, Perez met en évidence que le pourcentage de Cr à l'interface métal/oxyde est le plus

élevé pour l'alliage contenant 1,5 %mass. de Mn et le plus bas pour celui à 0,5 %mass. de Mn. D'après Perez, l'appauvrissement en Cr est inversement proportionnel au %Mn. Si on applique cette observation à notre étude, l'acier SLM devrait donc présenter un appauvrissement plus important que le laminé. Or nous avons observé la situation inverse, à savoir, un appauvrissement plus important pour l'acier laminé, bien que ce dernier présente un %Mn plus élevé (1,69% vs 0,18% pour le SLM). De plus, Perez conclut que la présence des éléments mineurs Mn et Si n'impacte pas le coefficient de diffusion du Cr dans les alliages austénitiques Ni-25Cr-xMn-ySi.

Une teneur différente en Cr à l'interface métal/oxyde ne dépend donc pas du taux de Mn présent initialement dans l'alliage. La présence d'oxyde spinelle  $(Cr,Mn)_3O_4$  conduirait à un affinement de microstructure de la chromine, pouvant conduire à une diffusion et une consommation plus rapide du Cr au sein de la couche de chromine, et par conséquent à un taux de Cr à l'interface métal/oxyde moins important. Bien que la présence d'oxyde spinelle à la surface de l'échantillon laminé ait engendré un affinement de la taille des grains de la chromine sous-jacente (**Figure III-32a,c**), elle ne semble pas être responsable d'une consommation supérieure en Cr. En effet, lors des 1000 premières heures de vieillissement à 900°C, la couche d'oxyde de l'acier laminé s'est formée à la même vitesse que celle de l'acier SLM ne présentant pas de spinelle à sa surface. Cette observation laisse suggérer que la consommation du Cr lors de la formation de la couche d'oxyde n'est pas impactée par la présence de l'oxyde spinelle  $(Cr,Mn)_3O_4$  par-dessus la chromine dès les premiers instants d'oxydation. De plus, à 800°C, le même taux de Cr a été mesuré à la surface des deux substrats métalliques bien que la phase spinelle  $(Cr,Mn)_3O_4$  se soit formée dès les premiers instant d'oxydation pour l'acier laminé et uniquement après plus de 1 000 h pour l'échantillon SLM.

L'origine du plus fort appauvrissement en Cr observé à l'interface métal/oxyde de l'acier 316L laminé ne peut donc pas être liée au taux de Mn des échantillons bruts ou à leur composition élémentaire globale.

### IV.3. Texture cristallographique des matériaux brut de fabrication

Il est bien connu que l'orientation cristallographique des grains à la surface d'un métal impacte la formation des couches d'oxydes formées lors de l'exposition à haute température [293–302]. La texture cristallographique de deux types d'échantillons étudiés ici doit être identifiée et discutée en lien avec la différence de tenue envers la corrosion à haute température des deux matériaux laminé et SLM.

Des analyses de texture par diffraction des rayons X ont été effectuées sur les substrats métalliques bruts. Les figures des pôles {111} et {200} des deux échantillons sont présentées dans la **Figure IV-5**.

Pour l'échantillon laminé (**Figure IV-5a**), elles correspondent à une texture de type laiton {110} <1-12> typique du processus de laminage [48,49,55]. Les plans de type {110} sont

orientés parallèlement à la surface laminée (en contact avec l'atmosphère oxydante), alors que la direction de laminage correspond à direction cristallographie  $\langle 1-12 \rangle$ .

Pour la section SLM horizontale (**Figure IV-5b**), les figures de pôles montrent une texture de type fibre, avec les plans de type  $\{110\}$  orientés parallèlement à surface (et donc parallèlement à la plateforme de fabrication additive). Une telle orientation est en accord avec ce qu'ont rapporté Puichaud *et al.* [194] et Wang *et al.* [303] sur des aciers AISI 316L bruts de fabrication par SLM.

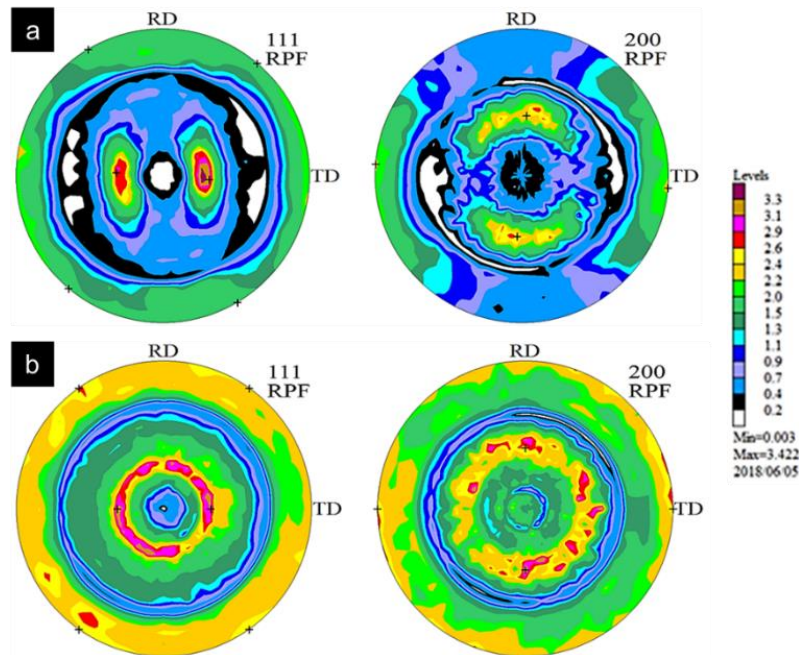


Figure IV-5 : Figures de pôles, déterminées par diffraction des rayons X, des aciers 316L (a) laminé et (b) SLM

L'orientation cristalline de la surface exposée a également été étudiée par analyses EBSD. Les clichés obtenus pour les deux matériaux bruts sont présentés en **Figure IV-6** et **Figure IV-7**. Pour l'échantillon laminé (**Figure IV-6**), les analyses ont été réalisées uniquement en surface de l'échantillon, tandis que pour l'acier SLM, les analyses ont été effectuées dans le plan parallèle à la direction d'élaboration du barreau (**Figure IV-7a**) et en surface de l'échantillon qui coïncide avec le plan perpendiculaire à la direction de fabrication (**Figure IV-7b**). Les images EBSD ont été reconstruites à l'aide du logiciel ATEX [216] en imposant une désorientation minimale de  $15^\circ$  entre deux domaines cristallins adjacents.

Les résultats montrent que l'acier laminé (**Figure IV-6**) présente des grains équiaxes polygonaux et est texturé. En effet, sur l'image, il est clair qu'une majorité des plans  $\{110\}$  sont parallèles à la surface du matériau. Cette observation est en parfait accord avec l'analyse de texture par diffraction des rayons X.



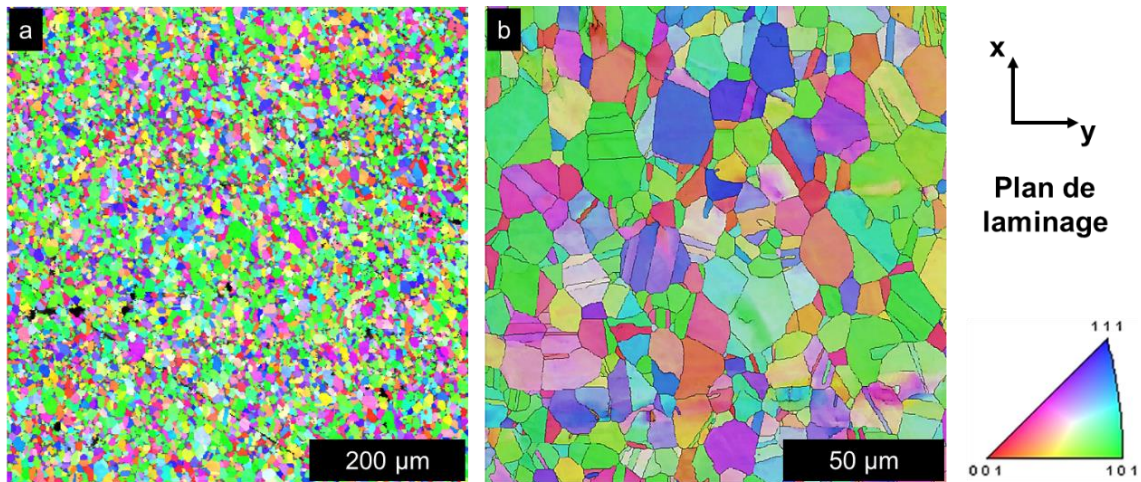


Figure IV-6 : Images EBSD selon la direction  $\langle 001 \rangle$  de l'acier 316L laminé. L'image (b) correspond à un grossissement d'une zone de l'image (a)

Dans le cas de la section SLM, l'observation en coupe transverse (**Figure IV-7a**) met en évidence la structure colonnaire des grains, qui sont allongés dans le sens d'élaboration de la pièce, en accord avec les résultats de la littérature portant sur les matériaux issus des procédés de FA [14,17,18,36,98,194,199,303–306]. Cette orientation des grains est en accord avec la texture de fibre mise en avant par DRX. Les observations en coupe transverse (**Figure IV-7a**) et de surface (**Figure IV-7b**) confirment que la texture de fibre correspond à une orientation préférentielle des plans  $\{110\}$  parallèles à la surface de l'échantillon.

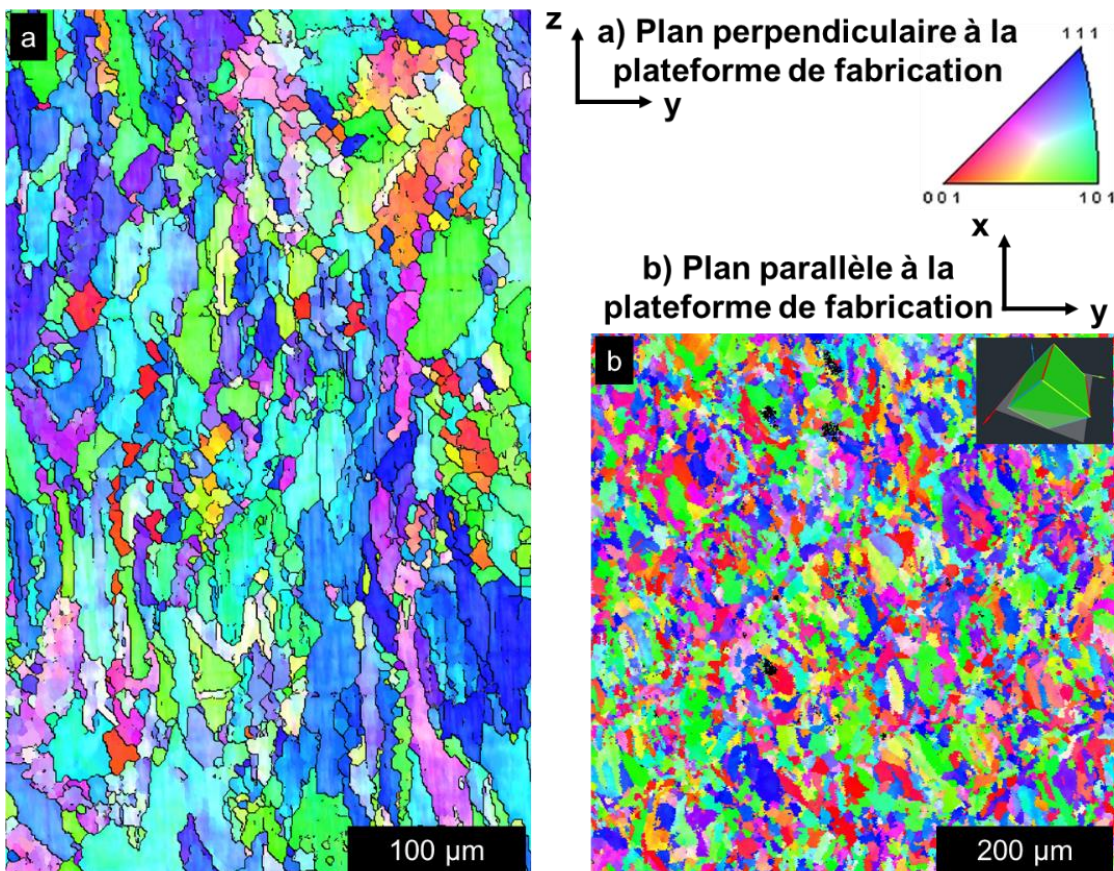


Figure IV-7 : Images EBSD selon la direction  $\langle 001 \rangle$  de l'acier 316L SLM non oxydé, (a) selon le plan parallèle et (b) selon le plan perpendiculaire à la direction de fabrication

Ces analyses ont montré que la texture des échantillons laminés est légèrement plus forte que celle des sections SLM. Cependant, les deux matériaux ont leurs plans de type {110} parallèles à la surface qui sera en contact avec l'atmosphère lors des essais d'oxydation. L'orientation cristalline des deux matériaux ne peut donc pas être à l'origine du comportement différent à haute température. Un argument supplémentaire en faveur de cette conclusion vient de la réactivité des sections SLM verticales **Figure IV-7a**, qui est identique à celle des sections horizontales **Figure IV-7b,c**, bien que leurs surfaces exposées soient perpendiculaires et présentent l'orientation cristalline de la **Figure IV-7a** (avec des plans de type {111} parallèle à la surface exposée).

#### IV.4. Analyses microstructurales des matériaux brut de fabrication

Une autre hypothèse prise en compte dans la présente étude pour identifier l'origine du comportement différent des deux matériaux lors de l'exposition à haute température est leur microstructure. En effet, la littérature concernant les matériaux issus de la fabrication additive rapporte souvent que leur microstructure est différente de celles des matériaux conventionnels [28,33,36,307]. Les auteurs s'accordent sur le fait que les aciers issus des procédés de FA contiennent une densité de dislocations très élevée, sous forme de cellules dont les parois sont formées par des dislocations enchevêtrées.

Dans un premier temps, l'évaluation microstructurale des deux matériaux a été effectuée à partir des diffractogrammes des rayons X et a visé à déterminer la taille des cristallites ayant un impact direct sur la diffusion dans les matériaux métalliques [118,239,294,308–311]. En effet, plus les grains/cristallites sont petits, plus la proportion de joints et sous-joints de grains (i.e., courts-circuits de diffusion) est importante.

L'action conjuguée de la taille des cristallites et du taux de microdistorsion sur l'élargissement des raies de diffraction a été prise en compte par l'utilisation de la méthode de Williamson et Hall. Cette méthode permet de retirer la contribution instrumentale à l'élargissement des raies de diffraction. Une fois la contribution de l'échantillon isolée, cette méthode permet de prendre en compte la taille des cristallites et le taux de microdistorsion grâce à la formule :

$$\beta_{ech} \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right) = \frac{\lambda}{D} + a \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad [312] \text{ Équation IV-3}$$

avec  $\lambda$  la longueur d'ondes des rayons X,  $\beta_{ech}$  la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction de l'échantillon ( $\beta_{\text{échantillon}} = \beta_{\text{expérimentale}} - \beta_{\text{instrumentale}}$ ),  $D$  la taille apparente des cristallites, et  $2\theta$  l'angle de Bragg de la raie de diffraction. A partir de la droite issue de l'**Équation IV-3**, illustrée en **Figure IV-8** dans le cas d'une section SLM, il est possible d'obtenir à la fois la taille moyenne  $D$  des cristallites grâce à l'ordonnée à l'origine  $\frac{\lambda}{D}$  et le taux de microdistorsions  $\varepsilon$  à partir de la pente  $a=4\varepsilon$ . Le **Tableau IV-4** regroupe les valeurs ainsi déterminées pour les échantillons laminé et SLM bruts de fabrication de cette étude.

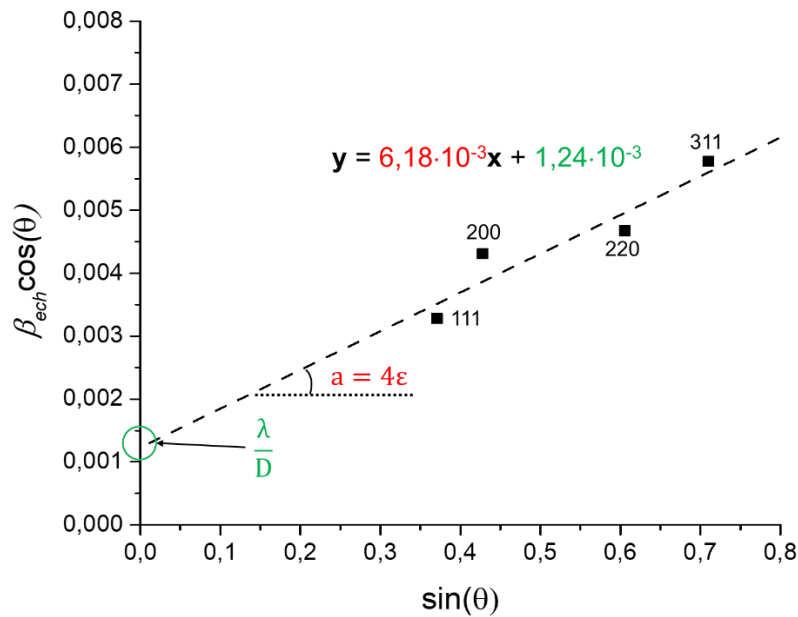


Figure IV-8 : Tracé de Williamson et Hall permettant de déterminer la taille des cristallites (D) et le taux de microdistorsions ( $\epsilon$ ) à partir des données DRX d'une section SLM brut de fabrication

Tableau IV-4 : Taille moyenne (en Å) des cristallites et taux de microdistorsions des aciers laminé et SLM déterminés à l'aide de la méthode de Williamson et Hall

	Laminé	Mur SLM	Section SLM
Taille moyenne des cristallites (Å)	1020	1027	1242
Taux de microdistorsions $\epsilon$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Le **Tableau IV-4** montre que les deux types de matériaux étudiés présentent des tailles de cristallite très similaires. Le taux de microdistorsion au sein des différents matériaux étudiés est également similaire. Ce résultat est assez surprenant, si on considère le grand nombre de dislocations rapporté par la littérature [30,35,36,41,81,100,199,303,304,307,313,314] dans le cas des matériaux issus de fabrications additive, largement supérieur à ceux d'aciers conventionnels. Il peut cependant être compris en se rappelant que la méthode de Williamson et Hall ne prend pas en compte une éventuelle anisotropie de taille des cristallites ou des microdistorsions et ne tient pas compte de la texture des échantillons, qui a été montrée auparavant et qui impacte l'estimation des largeurs des raies de diffraction.

Afin de prendre en compte tous ces aspects, l'affinement Rietveld des diffractogrammes des rayons X des échantillons bruts de fabrication a été réalisées à l'aide du logiciel MAUD [292]. Les paramètres instrumentaux ont été déterminées au préalable à l'aide d'un échantillon référence en  $\text{LaB}_6$ , ne présentant pas de microdistorsion et ayant une taille de cristallites « infinie » (supérieure au  $\mu\text{m}$ ). L'affinement des diffractogrammes expérimentaux a été réalisé en appliquant un modèle harmonique sphérique afin de prendre en compte la texture des échantillons. L'anisotropie de forme des cristallites et des microdistorsion a été testée en utilisant le modèle proposé par Popa [315] ; l'analyse a montré qu'aucune anisotropie marquée n'est présente, le modèle isotrope a donc été utilisé dans le cas des deux échantillons. Les valeurs moyennes de taille de cristallites et de taux de microdistorsion ont été ainsi déterminés et sont présentés dans le **Tableau IV-5**.

Tableau IV-5 : Taille moyenne (en Å) des cristallites et taux de microdistorsion des aciers laminé et SLM, déterminés par affinement Rietveld

	Laminé	Mur SLM	Section SLM
Taille moyenne des cristallites (Å)	492	845	1125
Taux de microdistorsions $\varepsilon$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Les résultats des affinements Rietveld montrent des valeurs du même ordre de grandeur que ceux obtenus par la méthode de Williamson et Hall. Bien que légèrement inférieures pour l'acier laminé, la taille des cristallites et le taux de microdistorsions restent très similaires aux valeurs obtenues pour les matériaux SLM. Il faut cependant noter que le taux de microdistorsions tient également compte de la présence de dislocations, mais également de fautes d'empilements, de précipités, de inclusions, de l'hétérogénéité chimique, etc. L'affinement Rietveld réalisé à l'aide du logiciel MAUD ne permet pas de séparer ces différentes contributions. La méthode d'affinement de Warren-Averbach [316] pourrait apporter des éléments de réponse supplémentaires, en permettant de remonter à un taux de dislocations. Cependant, elle n'a pas pu être appliquée puisqu'elle nécessite des données très résolues (de type rayonnement synchrotron par exemple), qui n'ont pas pu être acquis dans le cadre de ce travail.

#### IV.5. Etat mécanique de surface des matériaux brut de fabrication

Il a été montré dans la littérature que la présence de dislocations dans le volume de l'acier est susceptible de favoriser la diffusion du chrome privilégiant la formation d'une couche de chromine protectrice [317]. En effet, les dislocations de surface agissent comme des courts-circuits de diffusion du chrome conduisant à la croissance d'une couche continue de chromine dès les premiers instants d'oxydation [317]. Plusieurs auteurs ont étudié l'impact d'une modification de l'état mécanique de surface des alliages métalliques chromino-formeurs [138,237,317–328] sur la tenue à haute température de ces matériaux.

Stott *et al.* [323] montrent qu'un traitement laser des alliages Ni-10Cr améliore la formation, lors d'oxydation de 24 h à 1025°C sous O<sub>2</sub>, d'une couche protectrice riche en Cr. D'après Stott *et al.*, la modification de l'état mécanique de surface a permis d'augmenter le nombre de courts-circuits de diffusion pour le Cr ainsi que le nombre de sites préférentiels de germination de l'oxyde protecteur présent à l'interface interne.

Pour-Ali *et al.* [322] ont montré, sur 500 h d'oxydation à 1000°C sous atmosphère humide (O<sub>2</sub> + 10 %vol. H<sub>2</sub>O), que l'acier inoxydable austénitique AISI 321 ayant subi un traitement de grenailage, présente un meilleur comportement que l'acier non traité mécaniquement du fait d'un taux de courts-circuits de diffusion (joints de grains et dislocations) nettement plus important sous la surface oxydée.

Après oxydation sous air à 600°C pendant 25 h d'alliages austénitiques chromino-formeurs contenant environ 30 %mass. de Cr (AISI 310 et alloy 800), Grabke *et al.* [317] ont montré qu'une déformation de la sous-surface des aciers améliore leur résistance à haute température dans les conditions étudiées. Ce meilleur comportement proviendrait des dislocations créées lors de la déformation, qui facilitent la diffusion du Cr vers la surface entraînant la formation d'une couche protectrice de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ardigo *et al.* [319] rapportent des observations similaires après oxydation, à 800°C sous 10% $H_2$ -90% $H_2O$ , de l'acier ferritique AISI 441. L'échantillon laminé poli mécaniquement présente à sa surface une couche duplex composée de  $Cr_2O_3$  et de  $(Cr,Mn)_3O_4$ . A contrario, l'oxydation de l'échantillon brut de laminage, ayant un taux de contraintes résiduelles de compression plus faible, mène à la formation d'oxydes de fer  $(Cr,Fe)_2O_3$  et  $Fe_3O_4$ . En se basant sur les études citées précédemment, les auteurs suggèrent que le taux de dislocations sous la surface de l'échantillon poli est suffisant pour permettre au Cr de diffuser rapidement pour former une couche de chromine continue dès les premiers instants d'exposition à haute température et ainsi empêcher la croissance des oxydes de fer.

Parry *et al.* [328] rapportent qu'une déformation par laminage à froid de l'acier 304L engendre la formation d'une couche de chromine plus fine et plus compacte qu'en absence de la déformation. De plus, les auteurs rapportent que la présence de l'oxyde spinel  $(Cr,Mn)_3O_4$  est moins importante sur l'échantillon ayant subi la déformation. Leurs analyses thermogravimétriques ont également montré que l'acier déformé s'oxyde selon une loi parabolique tout au long des 312 h d'oxydation sous  $O_2$  à 830°C. En comparaison, l'acier non déformé s'oxyde nettement plus vite et subit un phénomène de breakaway après 150 h d'exposition.

Ostwald et Grabke [327] ont conclu, après oxydation à 600°C dans différentes atmosphères et jusqu'à 100 h de différents aciers chromino-formeurs (dont Fe-18Cr-9Ni-1Mn par exemple), qu'une forte déformation de la surface de ces aciers permet la formation rapide d'une couche protectrice riche en Cr du fait de l'amélioration de la diffusion de ce dernier.

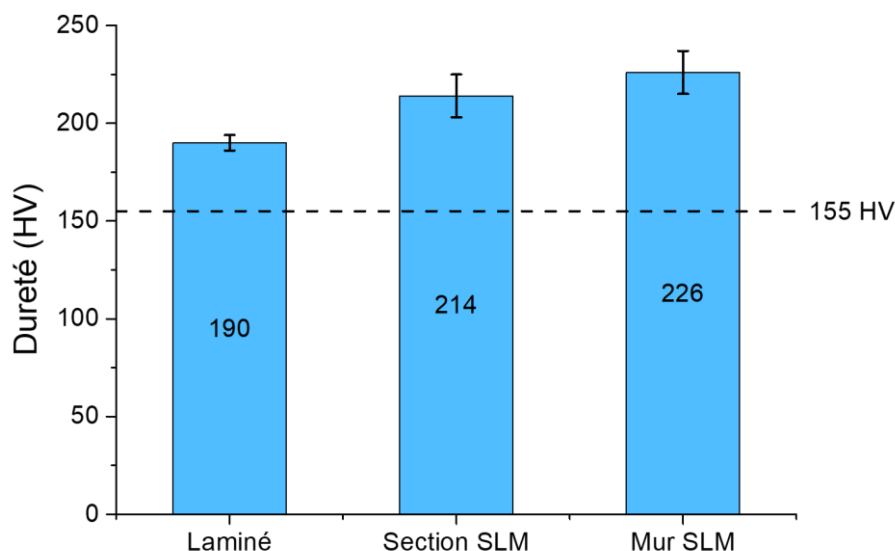
Payet *et al.* [320] ainsi que Penttilä *et al.* [324] ont étudié l'impact de la modification de la surface sur la résistance à l'oxydation de l'acier 316L dans l'eau supercritique (sous 25 MPa et respectivement à 600 et 650°C) sur des durées d'environ 3 000 h. Les auteurs ont constaté qu'un traitement mécanique de la surface, avant oxydation, permettait de supprimer l'oxydation du fer en raison de la formation rapide d'une couche d'oxyde riche en chrome. Cette amélioration de la durabilité de l'acier 316L est dû à la microstructure de surface, composée de petits grains métalliques ayant une forte densité de dislocations.

Ces différentes études suggèrent que le très grand nombre de dislocations présentes dans l'acier SLM, potentiellement supérieur à celui de l'acier laminé, pourrait avoir un effet très important sur son comportement à haute température. En conséquence, les taux de dislocations présentes à la surface des échantillons avant les tests d'oxydation ont été évalué à l'aide de mesures de microdureté Vickers réalisées sur les surfaces exposées à l'air lors de l'oxydation.

La dureté moyenne de l'échantillon 316L laminé, déterminée à partir de 20 empreintes aléatoirement réalisées à la surface, est de  $190 \pm 2$  HV (**Figure IV-9**), en accord avec les résultats de la littérature [31,47] obtenus sur des aciers 316L élaborés par métallurgie conventionnelle. Cette valeur de dureté est plus élevée que celle indiquée dans la littérature pour l'acier 316L complètement recristallisé (155 HV) et contenant donc moins de dislocations [329]. Cette comparaison suggère que l'acier laminé étudié ici contiendrait un certain nombre de dislocations à sa surface.

La dureté des échantillons SLM a été déterminée à partir d'indentations réalisées selon la direction de fabrication, en hauteur et en largeur. Les essais ont montré que la stratégie de fabrication utilisée confère au matériau une grande homogénéité puisqu'il n'y a aucune

différence significative que ce soit en largeur ou en hauteur pour un même échantillon. Cependant, en moyennant toutes les mesures (**Figure IV-9**), il apparaît que la dureté du mur vertical ( $226 \pm 11$  HV) est légèrement plus importante que celle des sections horizontales et verticales ( $214 \pm 11$  HV). Cette tendance peut être expliquée par un effet de revenu plus important pour les sections du fait d'un nombre de couches soudées plus important lors du processus d'élaboration. De plus, il peut être noté que la dureté des échantillons SLM est largement supérieure à celle de l'échantillon laminé. La littérature concernant l'acier 316L issu de fabrication additive relie cette observation au taux de refroidissement extrêmement rapide (jusqu'à  $10^6$  K.s<sup>-1</sup>) lors de l'élaboration de ces échantillons [29–31].



**Figure IV-9 : Microdureté Vickers moyenne déterminée à la surface des aciers 316L laminé et SLM. La ligne en pointillés indique la dureté de référence de l'acier complètement recristallisé**

Les valeurs de dureté nettement supérieures pour les aciers SLM suggèrent un taux de dislocations à leur surface plus important que dans l'acier laminé. Toutefois, une dureté plus élevée peut également provenir de la présence dans l'acier SLM de précipités durcissants, comme déjà rapporté dans la littérature [330]. Si c'est le cas, ces précipités sont soit de petite taille, soit peu présents dans le volume, étant donné que seule la phase austénitique a été détectée lors des analyses DRX. Il est donc nécessaire de s'intéresser à la microstructure des deux types d'échantillons afin de relier leurs valeurs de dureté à la possible présence de dislocations et de précipités durcissants au sein du matériau SLM.

## IV.6. Microstructure

### IV.6.1. Analyse des joints de grain

La littérature rapporte que la taille des grains des alliages chromino-formeurs a un impact direct sur leur résistance envers la corrosion à haute température [118,239,308,309]. En effet, si l'on considère que la diffusion aux joints de grains est supérieure à la diffusion en volume [331], la taille des grains va grandement influencer la diffusion du Cr au sein de la matrice métallique et par conséquent la résistance à l'oxydation du matériau.

Par exemple, Trindade *et al.* [308] ont montré que l'acier TP347 (Fe-18Cr-11Ni-1,8Mn) exposé sous air de laboratoire pendant 120 h à 750°C présente un comportement purement parabolique du fait de la formation d'une couche dense et protectrice principalement composée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lorsque la taille des grains est de quelques  $\mu\text{m}$ . Lorsque la taille des grains est de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ , sa cinétique d'oxydation est plus complexe et conduit à la formation d'une couche externe majoritairement composée d'oxyde de fer. Basu *et al.* [239] ont également montré que la réduction de la taille des grains, par solidification rapide, d'un acier inoxydable austénitique Fe-18Cr-20Ni-1,5Mn permet, lors de son oxydation à 900°C sous  $\text{O}_2$ , la formation d'une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  plus rapidement que lorsque les grains sont plus gros. Kim *et al.* [309] rapportent que la cinétique d'oxydation de l'acier 304 (Fe-18Cr-9Ni-0,8Mn) à 700°C sous air-20% $\text{H}_2\text{O}$  est 100 fois plus rapide lorsque l'acier a une taille de grains de 27  $\mu\text{m}$  par rapport à une taille de 9  $\mu\text{m}$ . L'analyse des produits de corrosion a montré que l'acier à grains fins présente à sa surface une couche protectrice unique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , alors que l'acier fait de gros grains est recouvert d'une couche mixte composée d'oxydes de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  surplombant la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

La taille des grains des aciers 316L laminé et SLM a été déterminée grâce aux analyses EBSD en excluant les joints de macles  $\Sigma 3$  et en imposant un minimum de 10° de désorientation entre deux grains adjacents.

Pour l'acier laminé (**Figure IV-10**), la taille moyenne des grains équiaxes est d'environ 15  $\mu\text{m}$ , comme observé auparavant par microscopie optique (**Chapitre II**).

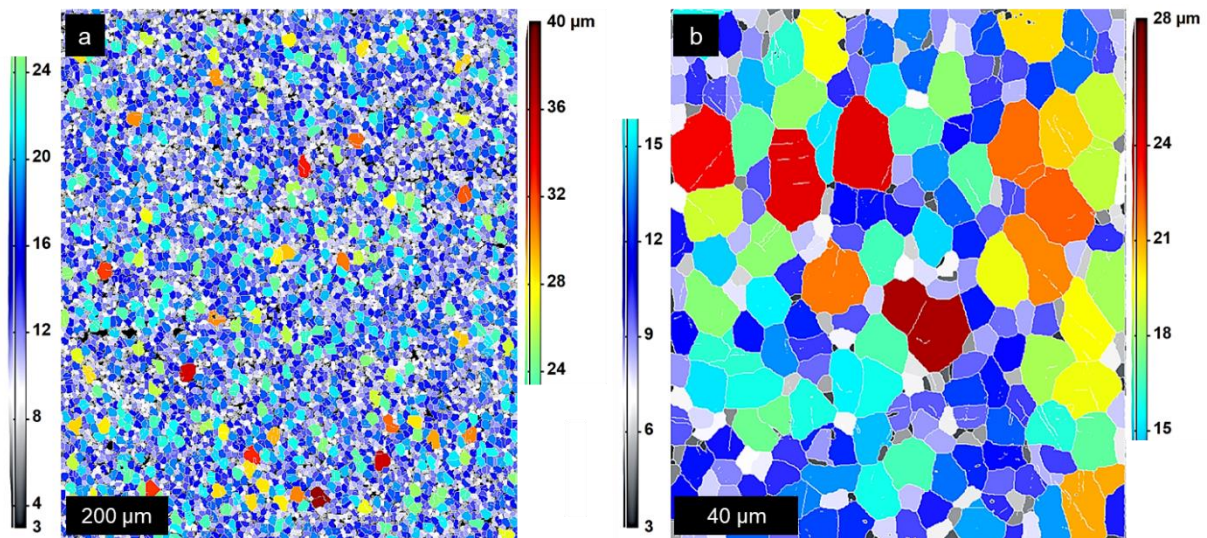


Figure IV-10 : Images EBSD de l'acier 316L laminé. L'image (b) est un grossissement de l'image (a)

L'analyse EBSD d'une section SLM (**Figure IV-11a**) présente des grains colonnaires dans la direction de fabrication, de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  de longueur, bien supérieurs à ceux de l'échantillon laminé. Dans le plan perpendiculaire à la direction de fabrication (**Figure IV-11b,c**), les grains sont plutôt équiaxes et leur diamètre varie de 5 à 80  $\mu\text{m}$ .

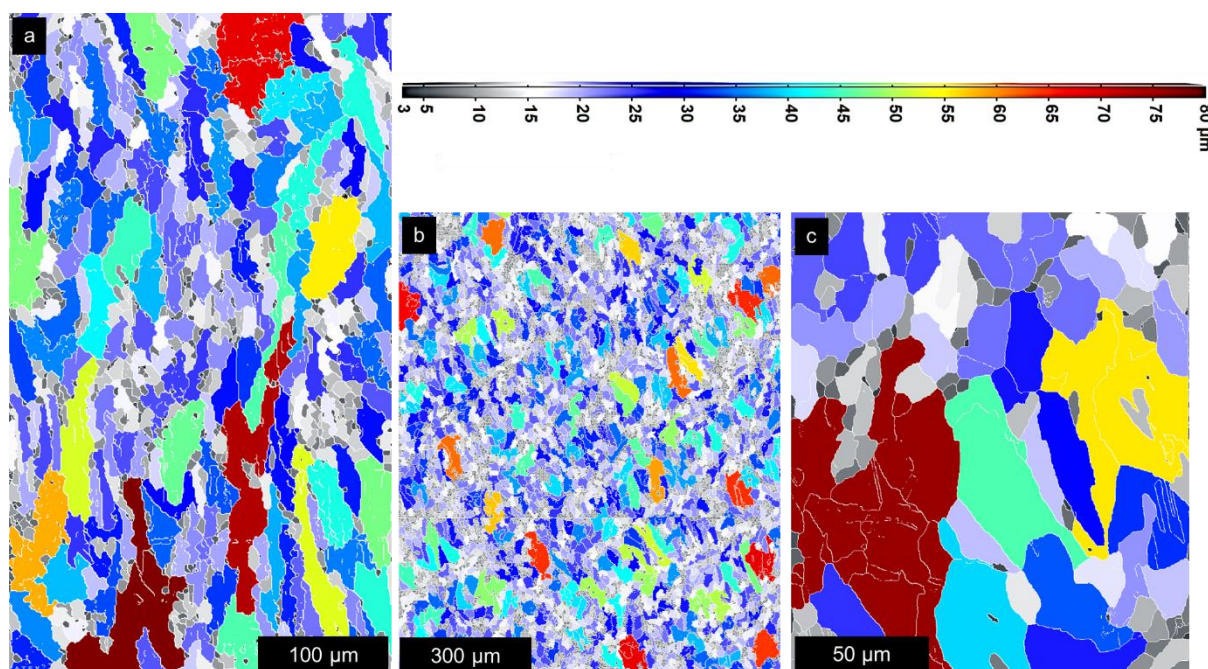


Figure IV-11 : Taille de grain, déterminée par EBSD selon le plan (a) parallèle et (b,c) perpendiculaire à la direction de fabrication de l'acier 316L SLM. (c) est un zoom d'une zone de (b)

Les images EBSD présentées ci-dessus permettent de soustraire des informations concernant les joints de grains. En effet, de nombreuses études [332–336] ont démontré que les joints de grains ont des propriétés particulières selon leur nature cristallographique et leur structure atomique. La littérature rapporte que toute modification de la microstructure par incorporation d'une quantité suffisante de joints de grains spéciaux de faible énergie, tout en évitant le développement d'une forte texture de recristallisation, améliore certaines propriétés des matériaux polycristallins, comme la diffusion.

La **Figure IV-12** permet de comparer la distribution de désorientations des grains au sein des aciers 316L laminé et SLM. Même si les deux matériaux présentent des distributions relativement similaires, une différence assez marquée peut être observée dans la région des sous-joints de grains, correspondant aux faibles désorientations (inférieures à  $10^\circ$ ). En effet, l'alliage 316L laminé ne contient quasiment aucun sous-joint de désorientation inférieure à  $5^\circ$ . Les joints de faible désorientation étant décrits comme un arrangement de dislocations [337], cette observation laisse suggérer que le taux de dislocations présent dans l'acier SLM est plus important que celui de l'acier laminé.

La **Figure IV-12** montre également que, dans la région de grands angles de désorientation, le matériau SLM contient moins de joints de grains de désorientation supérieure à  $45^\circ$ . De plus, l'acier SLM présente un nombre plus important de joints dont la désorientation est de  $39 \pm 5^\circ$ . En comparaison, le nombre de joints de grains de forte désorientation de l'acier laminé augmente avec l'angle de désorientation jusqu'à environ  $53^\circ$ . Il est également important de noter que l'acier laminé possède un nombre plus important de joints de grains d'angle de désorientation égal à  $60^\circ$ .

Ces distributions sont en parfait accord avec celles obtenues par Laleh *et al.* [338] sur des aciers 316L conventionnel et SLM (**Figure IV-13**). La seule différence entre les deux études concerne la proportion de joints de grains de  $60^\circ$  de désorientation pour l'acier issu de la métallurgie conventionnelle, nombre qui est nettement plus faible dans le cas présent. Cette



différence peut provenir de la méthode de mise en forme ainsi que des étapes de post-traitement qui sont probablement différentes.

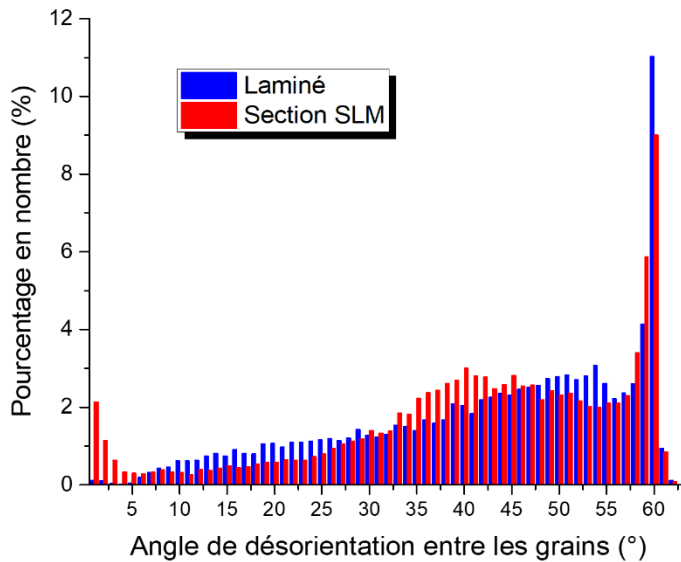


Figure IV-12 : Distributions des désorientations des grains au sein des aciers 316L laminé et des sections SLM

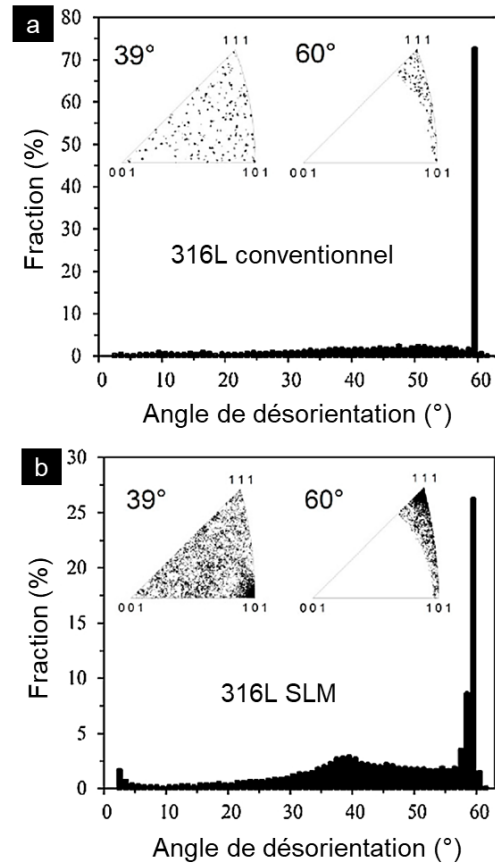


Figure IV-13 : Distributions des désorientations des grains au sein des aciers 316L (a) conventionnel et (b) SLM selon Laleh et al. [338]

La **Figure IV-14** présente la distribution en longueur des joints de coïncidence (déterminée à l'aide du logiciel ATEX [216] et détaillée dans le **Tableau m** de l'**Annexe B**) au sein des aciers 316L laminé et SLM. L'acier laminé contient une longueur de joints de coïncidence  $\Sigma 3$  (i.e., joints de macles ayant une faible capacité à faire diffuser les éléments) de 31 % alors que l'acier SLM n'en contient que 20 %. La fraction de joints  $\Sigma 9$  (d'angle de désorientation d'environ 39°) est toutefois plus importante pour l'acier SLM (4,8 %) que pour l'acier laminé (1,8 %). Ces résultats sont encore une fois en parfait accord avec ceux de Laleh *et al.* [338]. En effet, les auteurs rapportent des pourcentages en longueur de joints  $\Sigma 3$  de 35 % pour l'acier 316L conventionnel et de 25 % pour l'alliage SLM. De même, l'acier 316L conventionnel contient moins de joints  $\Sigma 9$  (d'angle de désorientation d'environ 39°) que l'acier SLM.

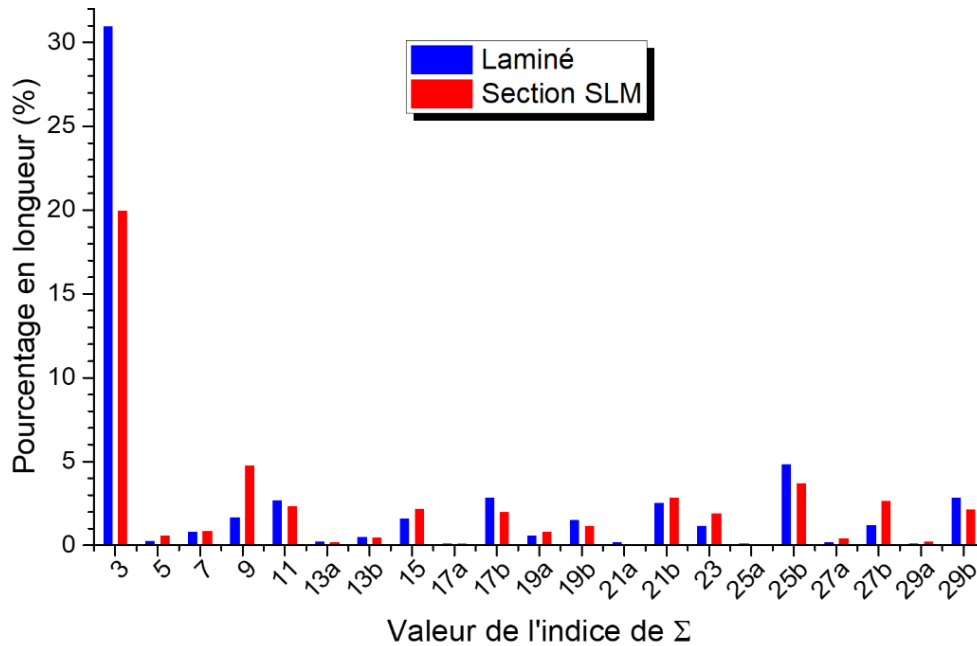


Figure IV-14 : Distribution des joints de coïncidences au sein des aciers 316L laminé et SLM

Le **Tableau IV-6** résume les résultats obtenus pour les deux matériaux et indique que le substrat métallique laminé contient, par rapport au substrat SLM :

- une longueur et un nombre de joints de macles  $\Sigma 3$  supérieurs,
- un nombre de joints de faible désorientation inférieur,
- une longueur totale de joints généraux favorisant la diffusion des éléments légèrement inférieure.

Tableau IV-6 : Résumé des caractéristiques des joints de grains des aciers bruts de laminage et SLM

	Laminé	SLM
<b>Sous-joints de grains</b> (%nombre)	2,4% pour $^{\circ}$ désorientation < 10°	6,2% pour $^{\circ}$ désorientation < 10°
	0,3% pour $^{\circ}$ désorientation < 5°	4,6% pour $^{\circ}$ désorientation < 5°
<b>Joints de macle <math>\Sigma 3</math></b> (%longueur)	31%	20%
<b>Joints généraux <math>\Sigma &gt; 29</math></b> (%longueur)	40 ± 1 %	46 ± 1 %

#### IV.6.2. Estimation de la densité de dislocation

Le taux de dislocations n'ayant pas pu être déterminé précisément par analyse microstructurale, des analyses MET ont été effectuées afin de quantifier la densité de dislocations au sein des substrats métalliques 316L laminé et SLM brut de fabrication.

En accord avec les précédentes observations réalisées par microscopie optique (et rappelées en **Figure IV-15a**), les images MET de l'acier laminé montrent que la microstructure est composée de grains polyédriques contenant des macles (**Figure IV-15b,c**). Les analyses MET mettent également en évidence que l'acier laminé ne comporte qu'une faible quantité de dislocations, isolées les unes des autres (**Figure IV-15c**).

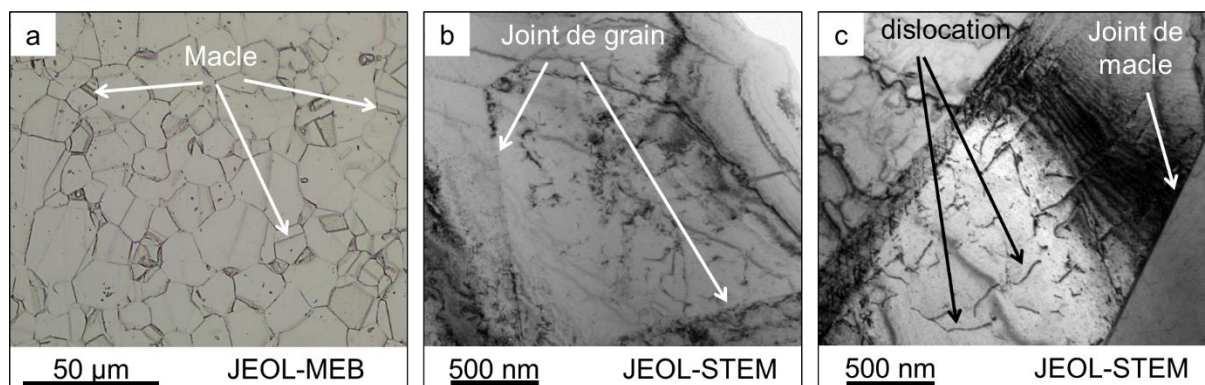


Figure IV-15 : Images (a) par microscopie optique et (b,c) MET de l'acier 316L brut de laminage

Pour l'acier 316L SLM, les images MET (**Figure IV-16**) mettent en évidence que la sous-structure cellulaire observée auparavant par microscopie électronique à balayage (et rappelée en **Figure IV-16a**) est en réalité un arrangement (ou réseau) de dislocations définissant les parois des cellules, comme montré en **Figure IV-16b**. Cette observation est en accord avec la littérature concernant l'acier 316L élaboré par SLM [19,28–30,35,36,43,98,101,199,303,304,307,314,339–344]. En effet, du fait de la ségrégation du Mo dans l'austénite lors de la fabrication [36], les parois des cellules sont formées par l'enchevêtrement d'un très grand nombre de dislocations. Ce réseau de dislocations, regroupées en cellules et formant des sous-joints de grains, est connu pour améliorer la diffusion des atomes dans le substrat métallique [311] grâce aux déformations du réseau cristallin induites par la présence de dislocations.

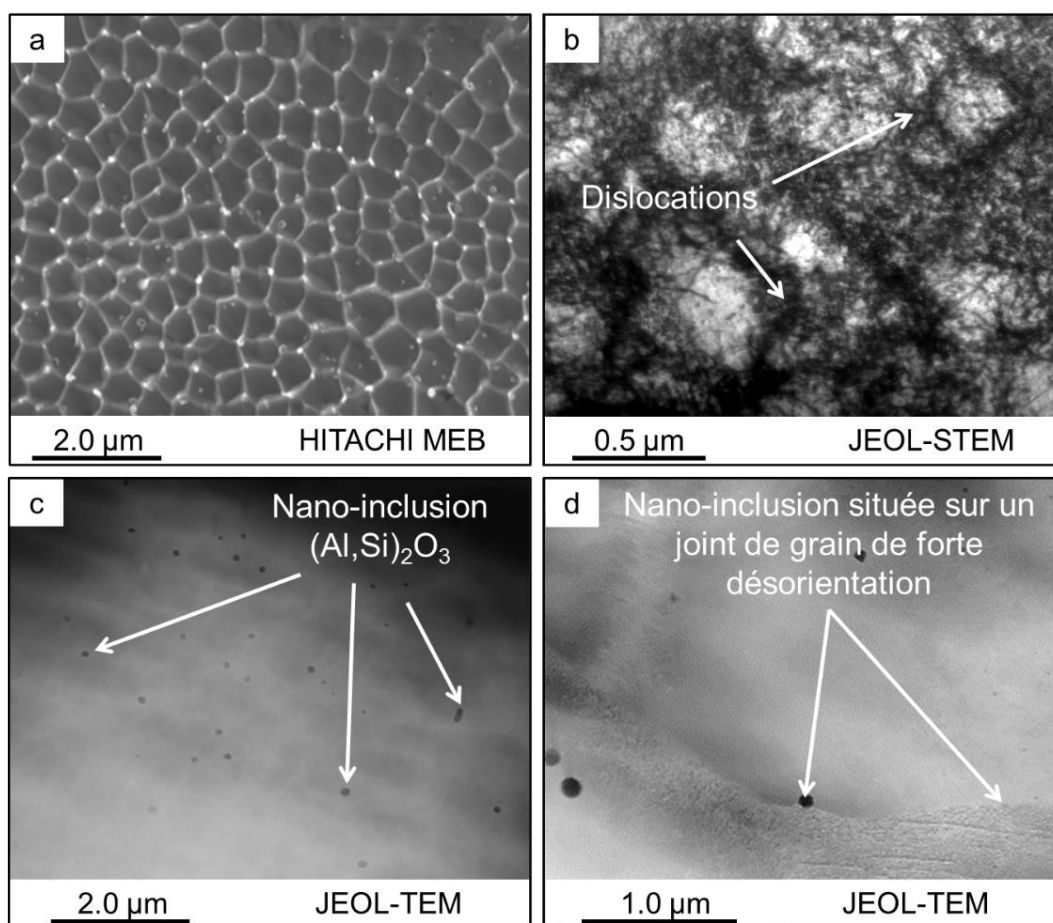


Figure IV-16 : Images (a) MEB et (b-d) MET de l'acier 316L SLM brut de fabrication

Les clichés MET montrent également que le substrat SLM contient un grand nombre d'inclusions sphériques dont le diamètre varie de quelques nanomètres jusqu'à 150 nm (**Figure IV-16c**) en accord avec ce que rapporte Wang *et al.* [307]. Ces inclusions sont principalement situées aux parois des cellules (**Figure IV-16c**) ainsi que le long des joints de grains (**Figure IV-16d**) en accord avec ce qu'ont rapporté Saeidi *et al.* [36] et Wang *et al.* [307]. L'analyse EDX a révélé que ces nano-inclusions sphériques sont composées d'environ 63 %at. O, de 28 %at. Al et de 6 %at. Si, correspondant probablement à de l'alumine  $Al_2O_3$  enrichie en Si.

La présence de nano-inclusions sphériques dans l'acier 316L fabriqué par le procédé SLM a déjà largement été rapportée dans la littérature [28,30,35,36,98,193,307,345,346]. Cependant, la composition des nano-inclusions varie d'une étude à l'autre. Kong *et al.* [193], en accord avec Kurzynowski *et al.* [28], ont rapporté la présence de nano-inclusions riches en O, Si, Mn et Al. Saeidi *et al.* [36,346], Zhong *et al.* [35], Sun *et al.* [30] ou Wang *et al.* [307], ont observé des nano-inclusions riches en Si et O et présentant de faibles quantités de Cr et Mn.

Il est maintenant clair que le taux de dislocations, i.e., de courts-circuits de diffusion, est nettement supérieur dans les échantillons 316L SLM par rapport aux échantillons laminés. De plus, l'acier SLM présente un nombre important de nano-inclusions sphériques riches en oxygène, stable thermiquement et dispersées au sein de son substrat, souvent rapportées comme améliorant le comportement à haute température des aciers inoxydables austénitiques [209,347–349].

### IV.7. Évolution des substrats métalliques lors de l'exposition sous air à haute température

Des différences microstructurales significatives ont été mises en évidence entre les deux matériaux 316L, laminé et SLM. À l'état brut, le dernier contient un plus grand nombre de sous-joints de grains et joint de grains généraux favorisant la diffusion des éléments ; il contient également un plus grand nombre de dislocations et des nano-inclusions, permettant de comprendre la valeur de dureté nettement plus élevée que celle de l'acier laminé. Lors de l'exposition à haute température, les deux matériaux vont subir des phénomènes de restauration et la recristallisation [350–352]. Pendant la restauration, l'annihilation des dislocations se produit. Lors de la recristallisation, la germination et la croissance de nouveaux grains a lieu, conduisant à une nouvelle microstructure, plus ou moins fine que celle de départ et contenant donc un nombre différent de joints de grains. Ces évolutions microstructurales doivent être caractérisées dans le cas des matériaux 316L étudiés afin de pouvoir tirer une conclusion claire quant à l'origine de la meilleure résistance envers l'oxydation de l'acier SLM. Elles ont été réalisées après différents temps d'exposition à 900°C. La différence de comportement entre les deux matériaux se produisant après 1 000 h d'exposition à 900°C, une attention particulière sera donnée aux substrats métalliques ayant subi ce vieillissement.

Dans un premier temps, l'annihilation des dislocations a été évaluée par des mesures de microdureté réalisées au cœur des substrats métalliques après différents temps d'oxydation à 900°C. Les valeurs de microdureté présentées en **Figure IV-17** résultent d'une moyenne faite sur 10 indentations pour chaque échantillon oxydé.

Le vieillissement des échantillons laminés entraîne une diminution de leur microdureté à cœur, plus importante pendant les premières 100 h d'exposition, mais qui continue lentement par la suite. Après 1 000 h à 900°C, la microdureté n'est plus que de  $172 \pm 2$  HV, comparée à  $190 \pm 3$  HV pour l'acier brut. La dureté des échantillons laminés n'a pas pu être déterminée au-delà de 1 000 h d'oxydation, du fait de la forte oxydation interne des substrats métalliques. La tendance montre néanmoins que la microdureté à cœur des échantillons laminés tend à se rapprocher de la valeur de référence de l'acier 316L [329], de 155 HV, témoignant des phénomènes de restauration qui se produisent.

Dans le cas de l'acier SLM, la microdureté diminue significativement après 100 h d'oxydation à 900°C, d'environ 12 %. Des évolutions similaires de dureté de l'acier 316L SLM ont été rapportées par de nombreux auteurs après exposition de quelques heures à haute température. C'est le cas par exemple de Kurzynowski *et al.* [28] qui rapporte des valeurs d'environ 215 HV (vs. environ 230 HV avant oxydation) après exposition de 5 h à 800°C, de De Bruycker *et al.* [192] qui montrent que la dureté passe de  $240 \pm 6$  HV à  $195 \pm 8$  HV après un vieillissement de 2 h d'exposition à 950°C, de Sistiaga *et al.* [198] ( $245 \pm 21$  HV à  $212 \pm 20$  HV après avoir passé 2 h à 1095°C) ou encore de Tascioglu *et al.* [197] (272 HV à 200 HV après 2 h à 1100°C).

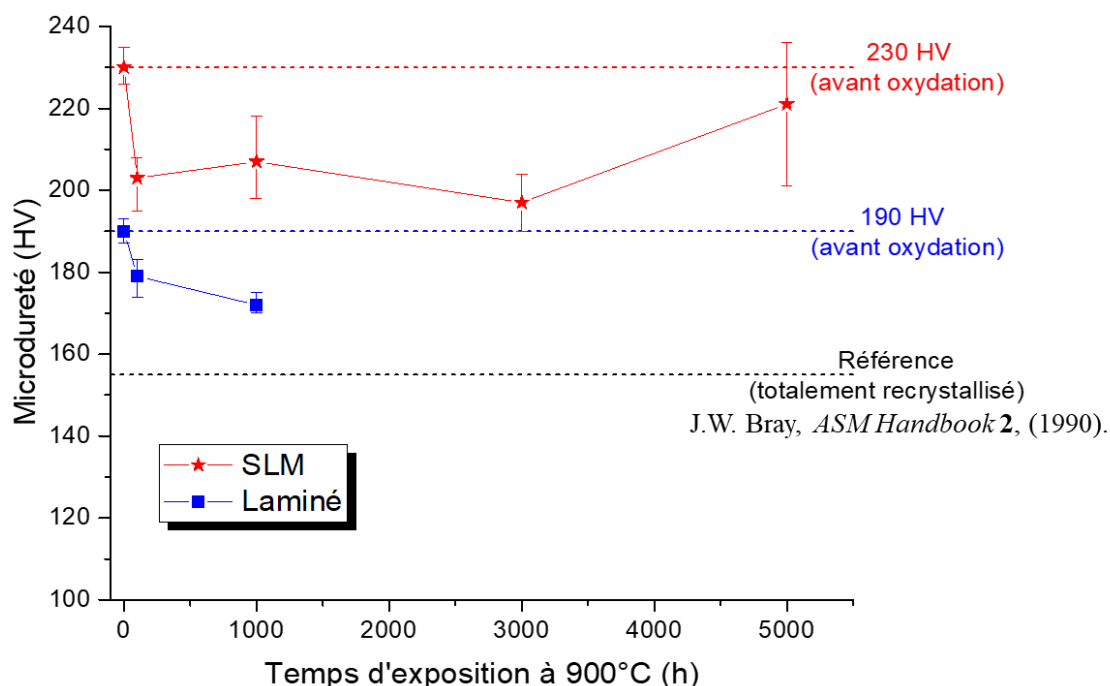


Figure IV-17 : Évolution de la microdureté Vickers au cœur des substrats 316L laminé et SLM en fonction de la durée d'oxydation sous air de laboratoire à 900°C

Pour des durées d'oxydation supérieures à 100 h, la dureté des échantillons SLM reste relativement constante et cela jusqu'à 5 000 h d'exposition. Elle est nettement supérieure à la valeur de référence de 155 HV [329]. Cette observation laisse supposer que l'acier SLM n'est pas totalement restauré même après 5000 h d'exposition à 900°C, contrairement à l'acier laminé, suggérant un ralentissement des phénomènes de restauration dans le cas des matériaux SLM. Une telle conclusion indiquerait qu'un fort taux de dislocations serait toujours présent au sein des substrats métalliques des échantillons élaborés par SLM et cela même après de très longues durées d'exposition à haute température. Un tel comportement serait en contradiction avec la littérature qui indique que les phénomènes de restauration des aciers austénitiques se produisent rapidement aux températures étudiées au cours de cette thèse et

qu'ils sont terminés au bout de quelques heures d'exposition [351,352]. Cependant, cette dureté élevée peut également être due à la présence des nano-inclusions avec effet durcissant [330].

Afin de mieux comprendre l'évolution de dureté du matériau SLM en comparaison à celle de l'acier laminé, des caractérisations par microscopie électronique en transmission (MET) des échantillons oxydés 1 000 h sous air de laboratoire à 900°C ont été réalisées afin de quantifier l'évolution du taux de dislocations durant le vieillissement à haute température.

Les clichés MET de l'acier laminé, présentées dans la **Figure IV-18**, mettent clairement en évidence que le taux de dislocations au sein du matériau a beaucoup diminué pendant le vieillissement à haute température. La quantité de dislocations après 1 000 h à 900°C est extrêmement faible (**Figure IV-18b**), le substrat laminé ne contient quasiment plus aucune dislocation après oxydation de 1 000 h à 900°C (**Figure IV-18b**).

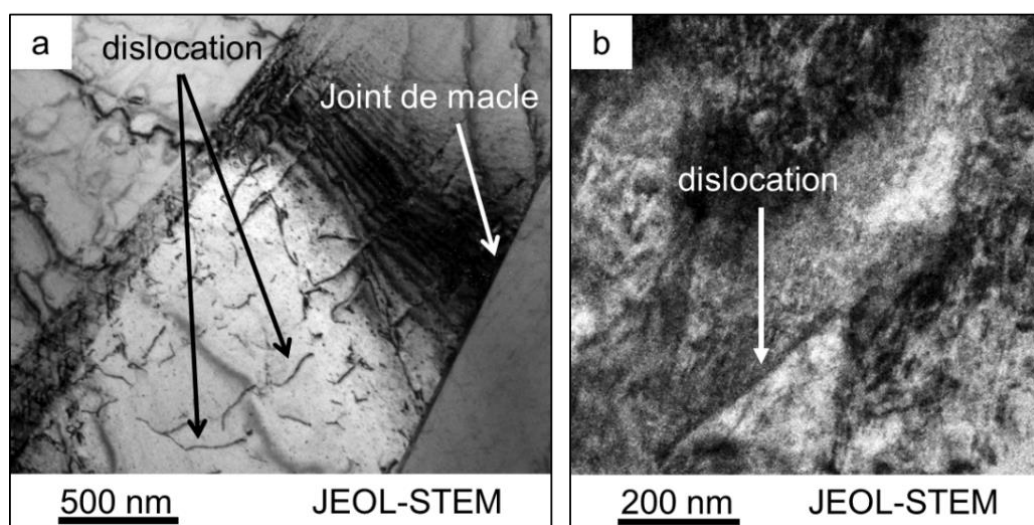


Figure IV-18 : Images MET (a) avant oxydation et (b) après 1000 h d'oxydation à 900°C de l'acier laminé

La microstructure de l'acier SLM a également subi des modifications pendant l'exposition à haute température. En effet, le réseau cellulaire présent dans le matériau brut n'a pas été retrouvé après 1 000 h d'exposition à 900°C. Cette absence du réseau cellulaire au sein de l'acier 316L SLM a déjà été rapportée dans la littérature après recuits de durées allant jusqu'à 6 h à des températures supérieures à 850°C [188,191–193,198–200].

Malgré cette absence du réseau cellulaire composé de l'enchevêtrement d'un grand nombre de dislocations, une quantité très importante de dislocations est toujours présente dans l'acier SLM même après 1 000 h à 900°C (**Figure IV-19**). En comparaison à l'acier laminé, la densité de dislocations restantes dans l'acier SLM est très élevée. Les dislocations (visibles en tant que petites lignes noires) sont très nombreuses et semblent avoir été épinglées par les nano-inclusions (**Figure IV-19d**), mais également par d'autres défauts (petits points noirs entourés en jaune sur la **Figure IV-19e,f**), probablement des dislocations immobiles [350,353,354], des impuretés, ou encore des atomes tel que le Mo [48,350,355]. Ces dislocations, sont toutes orientées de la même manière au sein d'un même grain (un exemple étant indiquée en pointillées orange sur la **Figure IV-19b,d**).

Le nombre de nano-inclusions (en blanc sur la **Figure IV-19**) est similaire à celui mis en évidence sur le matériau brut. La forme et la composition (O, Al et Si) de ces dernières n'ont

pas évolué pendant le vieillissement, du fait de leur très grande stabilité thermique (**Figure IV-19a-d**). De plus, ces nano-inclusions ont épinglé les joints de grains (en rose sur la **Figure IV-19a**).

Les analyses au MET ont permis de confirmer que la densité de dislocations de l'acier SLM reste beaucoup plus élevée que celle de l'acier laminé, et cela même après 1 000 h d'oxydation à 900°C. Ce nombre de dislocations semble même plus important que celui observé dans le cas de l'acier SLM avant oxydation. En plus des nano-inclusions qui ne semblent pas beaucoup évoluer lors de l'exposition à haute température, cette observation permet de comprendre la variation de dureté du matériau avec le temps d'oxydation et permet de valider une restauration incomplète du matériau SLM même après de longues expositions à haute température.

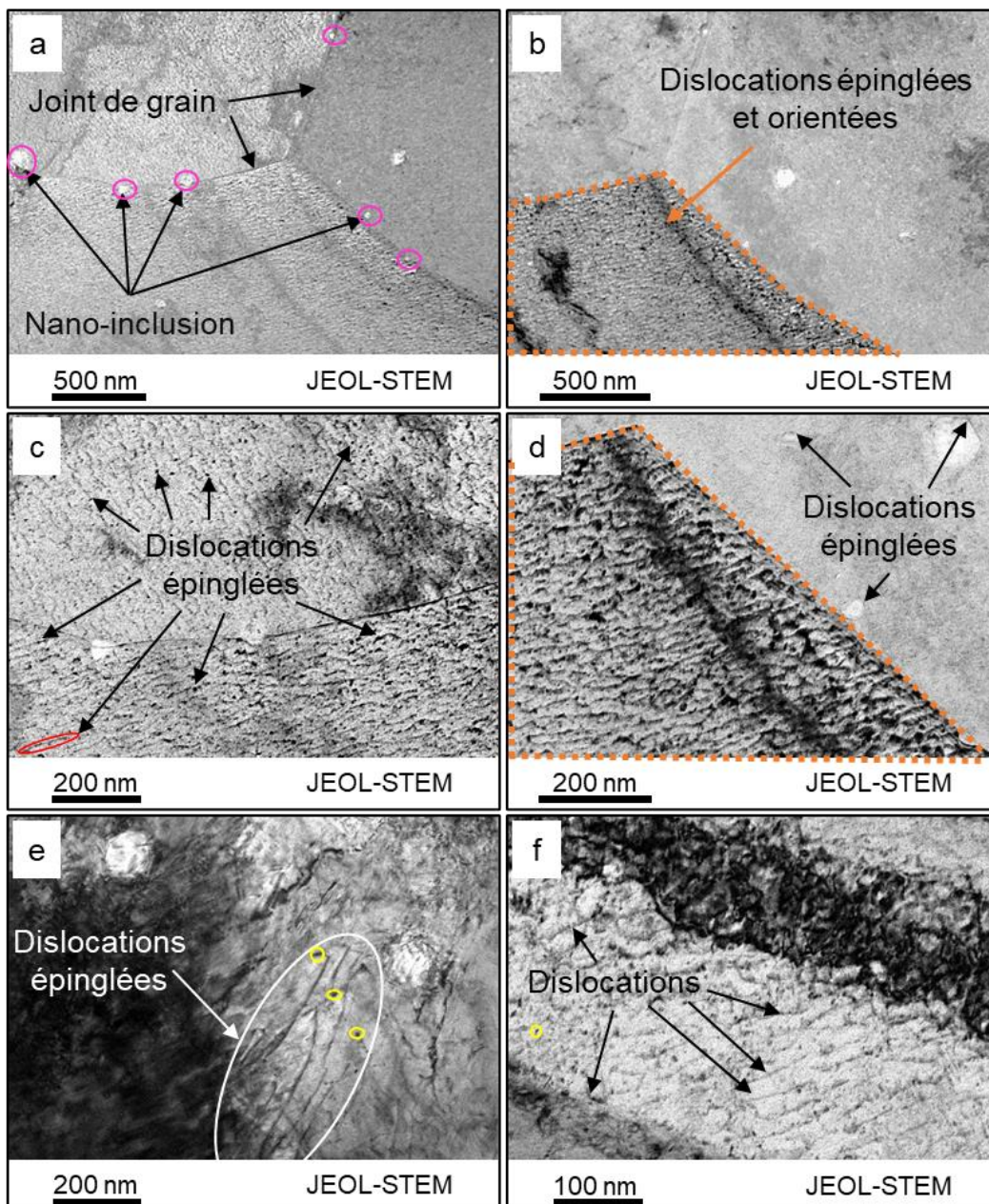


Figure IV-19 : Images MET après 1000 h d'oxydation à 900°C de la microstructure de l'acier SLM

La caractérisation EBSD (**Figure IV-20**) de l'échantillon laminé pendant 1 000 h à 900°C montre une évolution très importante de la microstructure par rapport à l'état brut de laminage. De gros grains polygonaux ( $40 \mu\text{m} < \varnothing_{\text{grains}} < 60 \mu\text{m}$ ) sont présents sous la surface oxydée, contenant de nombreuses macles (**Figure IV-20a**). Plus profondément dans le substrat, la microstructure est plus fine ( $20 \mu\text{m} < \varnothing_{\text{grains}} < 25 \mu\text{m}$ ), mais les grains sont toutefois plus gros que ceux de l'acier laminé à l'état brut ( $6 \mu\text{m} < \varnothing_{\text{grains}} < 25 \mu\text{m}$ ). Les grains métalliques du substrat laminé ont subi un phénomène de croissance lors du maintien en température, ce phénomène étant plus marqué en surface qu'au cœur du matériau. Ce grossissement de la taille des grains témoigne de la recristallisation du matériau.

La microstructure de l'acier SLM oxydé pendant 1 000 h à 900°C (**Figure IV-20b**) ne présente pas de modifications significatives par rapport à celle de l'acier brut de fabrication, que ce soit en surface ou au cœur du matériau. En effet, de gros grains colonnaires sont orientés selon le sens d'élaboration de la pièce et ont une taille très similaire à celle observée avant oxydation (**Figure IV-11a**). Des microstructures semblables avant et après oxydation suggèrent que le phénomène de recristallisation n'a pas encore débuté dans le cas du substrat SLM. Cette observation est en accord avec les observations MET ayant montré un grand nombre de dislocations rémanentes et donc une restauration pas complètement achevée après 1 000 h d'exposition à 900°C.

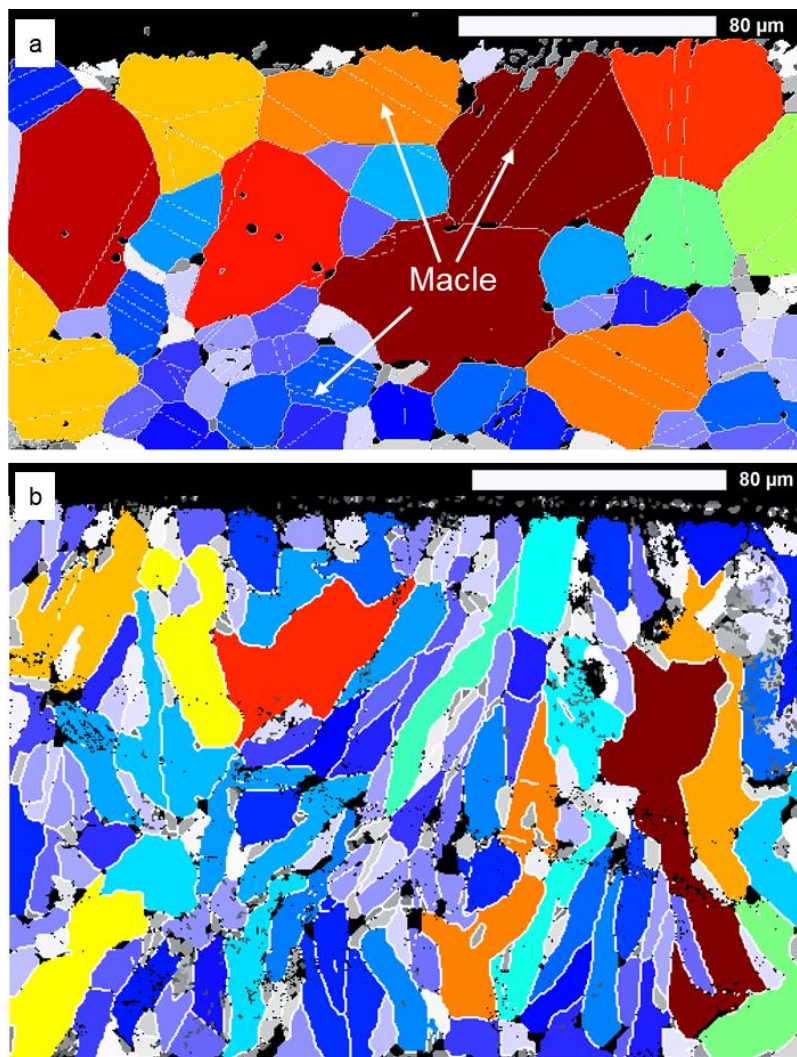


Figure IV-20 : Taille de grain métallique, déterminée directement sous la couche d'oxyde en excluant les joints de macles, des aciers 316L laminé et SLM oxydé sous air de laboratoire pendant 1 000 h à 900°C



La recristallisation du substrat laminé est également mise en évidence par l'évolution du caractère des joints de grains métalliques. En effet, comme montré en **Figure IV-21**, environ 98 % (en nombre) des joints de grains de l'acier laminé oxydé sont des joints de forte désorientation (supérieure à 10°). De plus, les joints de macles  $\Sigma 3$  représentent maintenant 58 % de la longueur totale des joints de grains (**Figure IV-22**), par rapport à 31 % dans le matériau brut. Cette dernière observation est cohérente avec le fait que la longueur des joints de macle augmente avec le grossissement des grains. La longueur des joints généraux a diminué après oxydation, de 40 à 25 %.

L'acier SLM oxydé présente, au contraire, une majorité (63 % en nombre) de joints de grains de faible désorientation (angle de désorientation inférieur à 10°) (**Figure IV-21**), en accord avec le nombre de dislocations très élevé observé sur les images MET (**Figure IV-19**). En revanche, les joints de macle  $\Sigma 3$  ne représentent que 26 % de la longueur total des joints de grains (**Figure IV-22**), soit à peu près le même pourcentage qu'avant oxydation (20 %). De même, le taux (en longueur) de joints généraux n'a pas évolué. Il est de 48 % après 1 000 h d'oxydation à 900°C, comparé à 46 % avant oxydation. Ce résultat est en parfait accord avec les analyses EBSD ne montrant aucune modification significative de la microstructure lors du maintien en température.

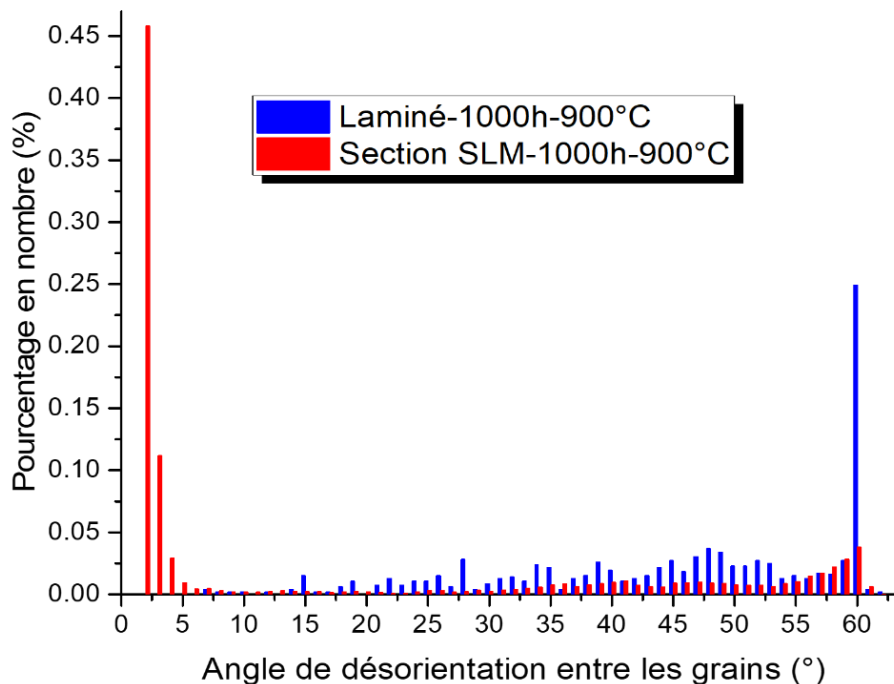


Figure IV-21 : Distributions des désorientations des grains métalliques des aciers 316L laminé et SLM oxydés 1 000 h à 900°C

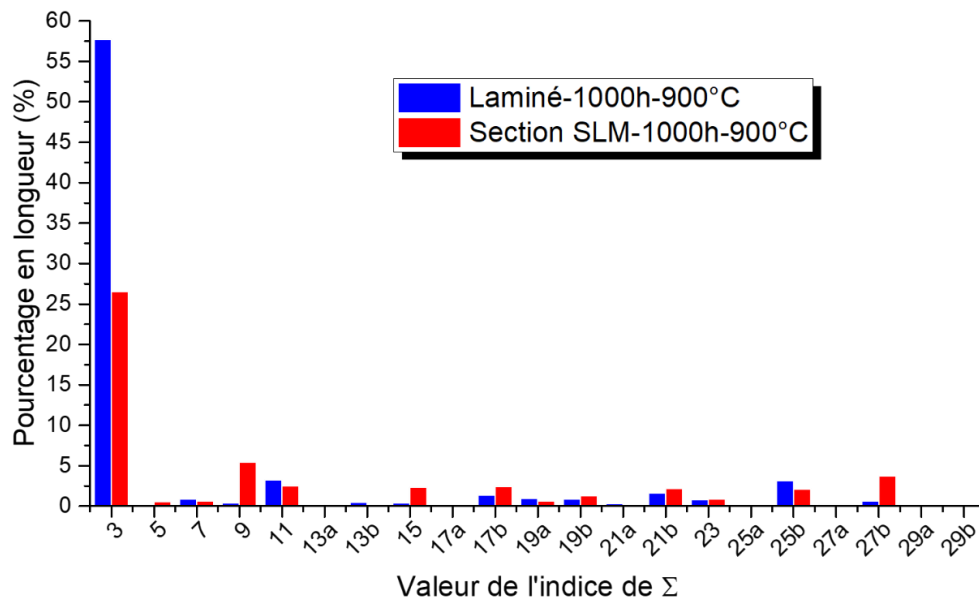


Figure IV-22 : Distribution des différents joints de coïncidences présent au sein des matrices laminé et SLM exposées à 900°C pendant 1 000 h

Comme résumé en **Tableau IV-7**, il résulte que l'acier SLM possède, même après 1 000 h d'exposition à 900°C, un nombre très élevé de sous-joints de grain et de joints généraux par rapport à l'acier laminé.

Tableau IV-7 : Résumé des caractéristiques des joints de grains des aciers laminé et SLM après 1 000 h d'exposition sous air de laboratoire à 900°C

Type de joint	Laminé	SLM
<b>Sous-joints de grains</b> (%nombre)	1,3% pour °désorientation < 10°	62,6% pour °désorientation < 10°
<b>Joints de macle Σ3</b> (%longueur)	57,7%	26,5%
<b>Joints généraux Σ &gt; 29</b> (%longueur)	25 ± 1 %	48 ± 1 %

#### IV.8. Impact d'un recuit de 6 h à 1200°C sur la réactivité sous air à haute température de l'acier 316L SLM

L'application d'un recuit à haute température est connue pour homogénéiser la microstructure des aciers par restauration et recristallisation. D'après la littérature [81,188–191,193,199,200,202,203,356] et en accord avec les présents résultats, l'activation de ces phénomènes au sein des aciers issus des procédés SLM nécessiterait une énergie très élevée comparé aux aciers élaborés par métallurgie conventionnelle.

Kong *al.* [193,200,356] montrent par exemple qu'à 1 050°C, la taille des grains d'un acier 316L SLM augmente très lentement, et la désorientation entre les grains ne change quasiment pas. A 1200°C, l'augmentation de la taille des grains est nettement plus rapide, et après 2 h d'exposition à cette température, la microstructure de l'acier 316L SLM est très proche de celle d'un acier 316L classique (grains équiaxes contenant des macles et fortes désorientations entre grains adjacents). Les résultats de Yan *et al.* [202,203] montrent que la température de recristallisation (température pour laquelle 50 % de l'acier est recristallisé en 1 h) de l'acier 316L SLM doit être supérieure à 1100°C. Les auteurs rapportent qu'après 30 min à 1200°C, la microstructure de l'acier 316L SLM présente des grains plus petits, équiaxes et moins texturés en comparaison aux gros grains colonnaires de l'acier brut de fabrication. Avec le maintien en température, les petits grains équiaxes croissent progressivement, remplaçant petit à petit les grains texturés par des grains comportant des macles. Après 2 h d'exposition à 1200°C, l'acier 316L SLM n'est toutefois que partiellement recristallisé.

Afin d'apporter des éléments supplémentaires permettant de conclure sur l'origine du meilleur comportement à haute température de l'acier SLM, un recuit de 6 h à 1200°C a été effectué sur un barreau 316L SLM dans le but d'induire une microstructure similaire à celle de l'acier laminé étudié ici. Des sections horizontales ont été préparées à partir du barreau recuit et ensuite oxydées pendant 100 h sous air synthétique à 800, 900 et 1000°C et sur des durées allant jusqu'à 5 000 h sous air de laboratoire à 900°C.

Les prises de masses, à 800, 900 et 1000°C des échantillons SLM recuits pendant 6 h à 1200°C sont représentées en fonction du temps d'exposition sur la **Figure IV-23a** et comparées avec celles obtenues sur les sections brut de fabrication. Pour chaque température étudiée, les valeurs mesurées pour les échantillons recuits sont supérieures à celles des échantillons non recuits.

L'analyse cinétique des courbes thermogravimétriques (**Figure IV-23b**) montre que l'oxydation des échantillons SLM recuits suit, à chaque température étudiée, une loi purement parabolique, comme observé auparavant pour les aciers SLM brut de fabrication et contrairement aux échantillons laminés. Les constantes paraboliques calculées sont présentées dans le **Tableau IV-8**. A chaque température, les échantillons SLM recuits présentent des valeurs de  $k_p$  supérieures d'environ un facteur 2 à celles obtenues pour les échantillons non recuits. Ces valeurs restent toutefois bien inférieures à celles déterminées pour l'acier laminé.

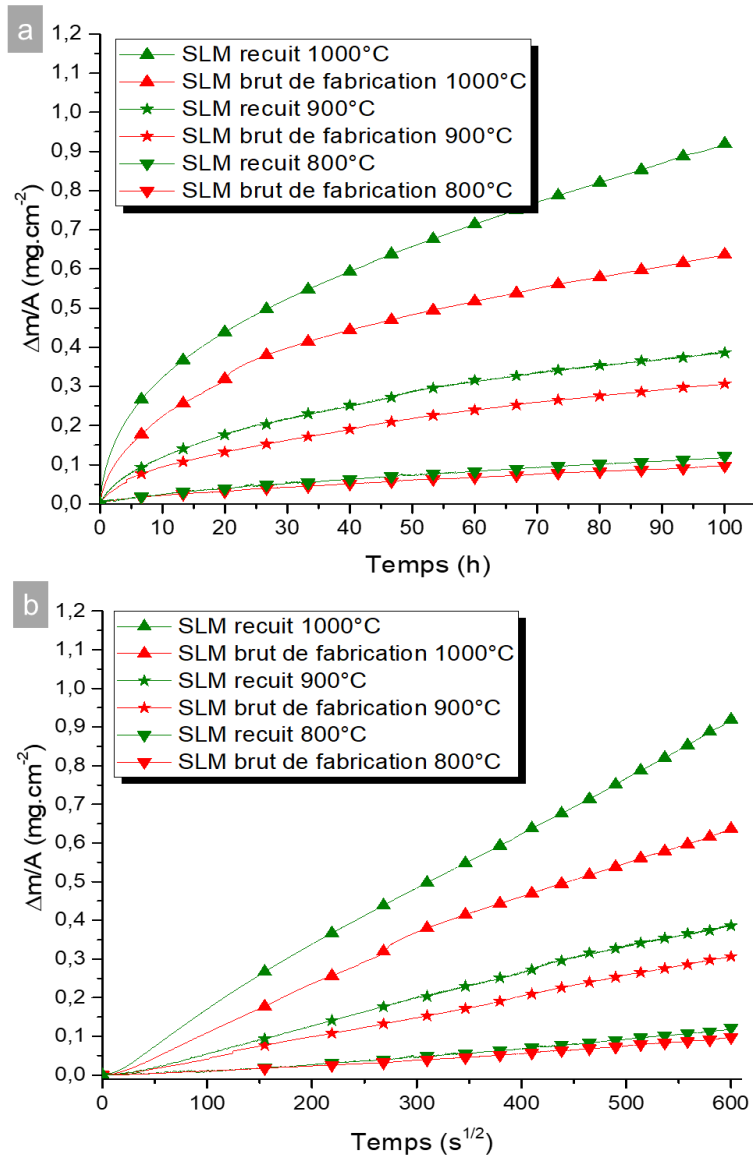


Tableau IV-8 : Constantes paraboliques  $k_p$ , en  $\text{g}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ , des courbes de prises de masses de l'acier SLM brut de fabrication et recuit déterminés après 100 h d'oxydation sous air synthétique à 800, 900 et 1000°C

T (°C)	SLM recuit à 1200°C pendant 6h	SLM brut de fabrication
800	$4,8\cdot 10^{-14}$	$1,6\cdot 10^{-14}$
900	$4,1\cdot 10^{-13}$	$1,7\cdot 10^{-13}$
1000	$2,1\cdot 10^{-12}$	$1,2\cdot 10^{-12}$

Figure IV-23 : (a) Prises de masse surfaciques de l'acier SLM brut et recuit en fonction du temps d'exposition sous air sec à des températures comprises entre 800°C et 1000°C. (b) Prises de masse surfacique représentées en fonction de la racine carrée du temps

La Figure IV-24 présente l'analyse MEB en coupe transverse de l'échantillon SLM recuit après 100 h d'exposition à 900°C sous air synthétique. Elle montre que l'épaisseur de la couche de l'acier SLM recuit est d'environ 2 à 4  $\mu\text{m}$ , plus importante que celle de l'acier brut de fabrication (de 1 à 2  $\mu\text{m}$ , comme mis en avant dans le Chapitre III), en accord avec une cinétique d'oxydation plus rapide. La couche est uniquement composée de chromine et de spinelle  $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$ ; l'oxyde  $\text{SiO}_2$  est également présent à l'interface métal/oxyde. Aucune présence d'oxyde de fer n'a été détectée à la surface de l'acier SLM recuit.

Les analyses élémentaires effectuées dans la partie externe du substrat métallique montrent l'appauvrissement en Cr du substrat métallique recuit, mais le taux de Cr reste supérieur à 12 %mass.. Le coefficient de diffusion apparent du Cr dans l'acier SLM recuit a été calculé à partir du profil de concentration en Cr. La valeur obtenue,

$(\widetilde{D}_{Cr} \approx 1,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ , est similaire à celle de l'acier brut de fabrication ( $\widetilde{D}_{Cr} \approx 1,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

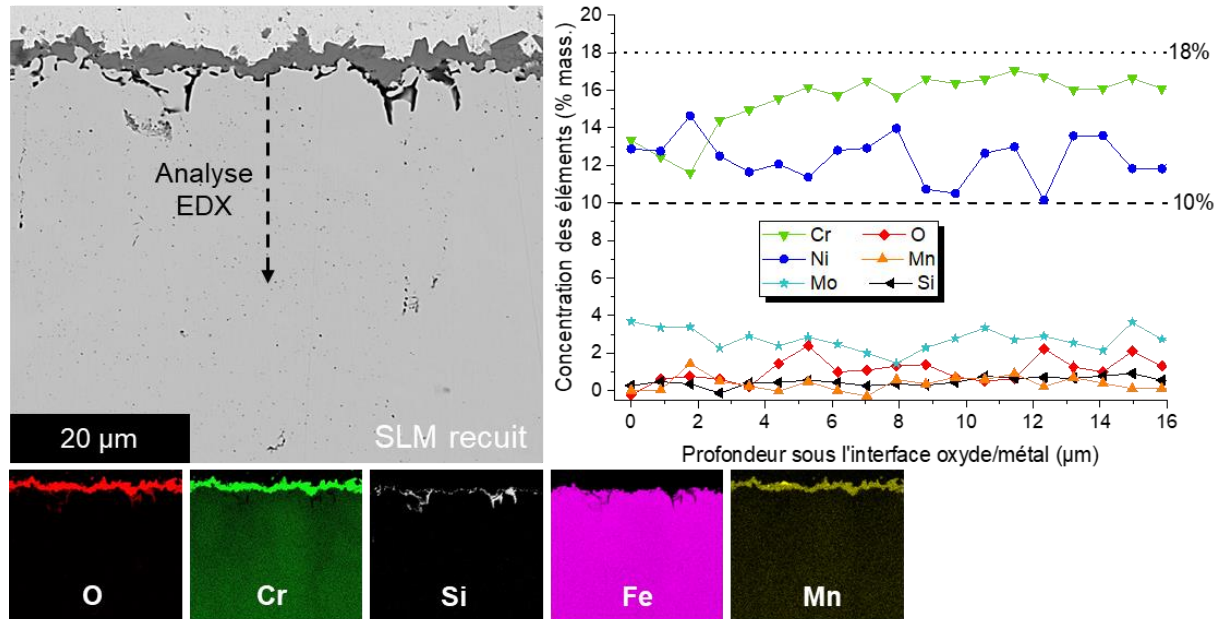


Figure IV-24 : Image MEB en coupe transverse et cartographies élémentaires EDX de l'acier 316L SLM recuit après exposition de 100 h sous air synthétique à 900°C. Profils de concentration des éléments dans les substrats métalliques en fonction de la distance par rapport à l'interface métal/oxyde

Des tests d'oxydation de longue durée de l'acier SLM recuit (jusqu'à 5 000 h) ont été également effectués à 900°C sous air de laboratoire. Son comportement est identique à celui de l'acier brut, comme montré en **Figure IV-25**. La cinétique d'oxydation de l'acier recuit est purement parabolique sur la totalité des 5 000 h d'exposition, avec une constante parabolique de  $1,7 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ , très similaire à celle de l'acier brut de fabrication (**Tableau IV-9**).

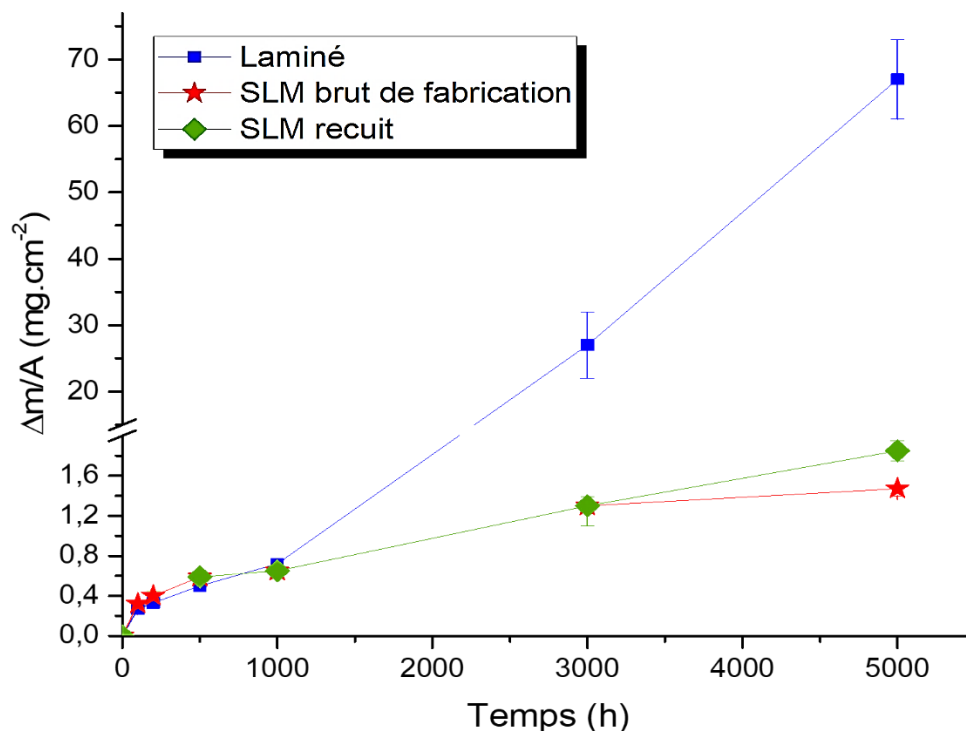


Figure IV-25 : Prises de masses surfaciques des échantillons 316L laminé, SLM brut de fabrication et SLM recuit en fonction du temps d'oxydation à 900°C sous air de laboratoire

Tableau IV-9 : Constantes paraboliques  $k_p$ , en  $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ , des courbes de prises de masses de l'acier laminé, SLM brut de fabrication et recuit déterminés après 5 000 h d'oxydation sous air de laboratoire à 900°C

Echantillon	Laminé	SLM brut de fabrication	SLM recuit
$k_p (g^2.cm^{-4}.s^{-1})$	$1,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-13}$

La caractérisation des produits de corrosion formés à la surface de l'acier SLM recuit après 5 000 h à 900°C (**Figure IV-26**) met en évidence qu'ils sont composés de  $Cr_2O_3$  et  $(Cr,Mn)_3O_4$  sans aucune trace d'oxyde de Fe. L'épaisseur de la couche d'oxyde, d'environ 15  $\mu m$ , est du même ordre de grandeur, que celle observée en **Chapitre III** pour l'acier SLM brut de fabrication. Le profil de concentration en Cr à la surface de l'acier SLM recuit montre un certain appauvrissement en cet élément, mais sa teneur reste toujours supérieure à 11 %mass. Ces observations sont très similaires à celles faites en Chapitre III pour l'acier SLM brut de fabrication. Le coefficient de diffusion apparent du Cr dans l'acier SLM recuit, déterminé après 5 000 h d'oxydation ( $\widetilde{D}_{Cr} \approx 1,1 \times 10^{-11} cm^2.s^{-1}$ ) est légèrement supérieur à celui de l'acier SLM brut ( $\widetilde{D}_{Cr} \approx 4,7 \times 10^{-12} cm^2.s^{-1}$ ).

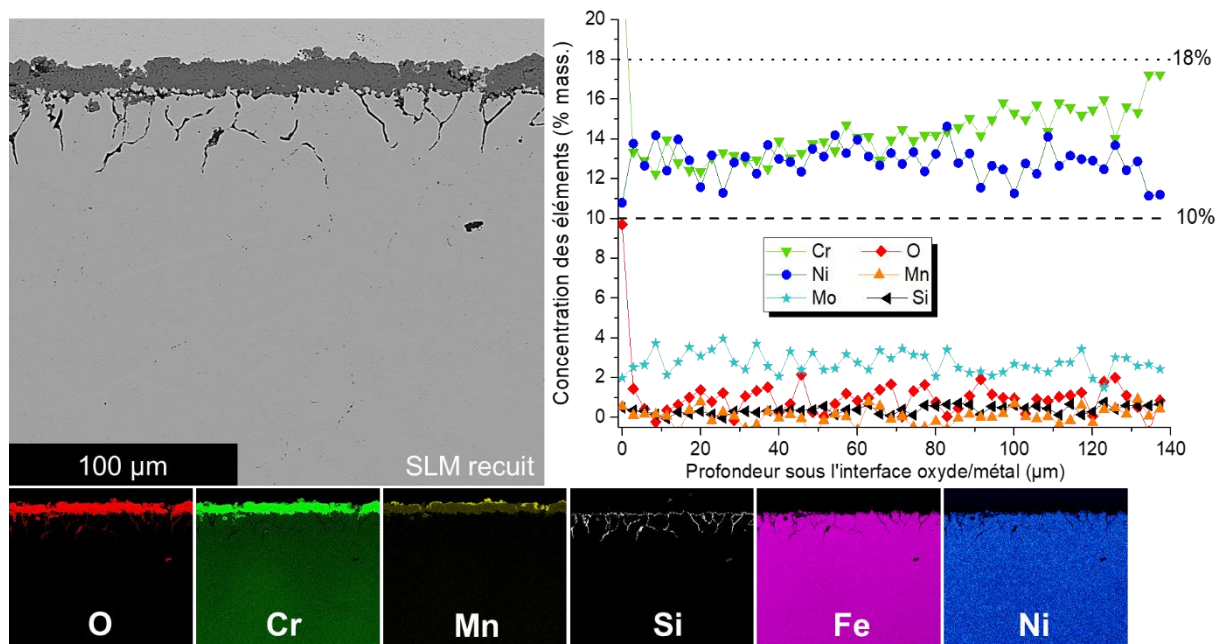


Figure IV-26 : Image MEB en coupe transverse et cartographies élémentaires EDX de l'acier 316L SLM recuit après exposition de 5 000 h sous air de laboratoire à 900°C. Profils de concentration des éléments dans le substrat métallique en fonction de la distance par rapport à l'interface métal/oxyde

La microdureté Vickers de l'acier SLM recuit ( $201 \pm 25 HV$ ) est légèrement inférieure à celle de l'acier brut de fabrication, comme déjà rapporté par de nombreux auteurs [28,192,197,198]. Son évolution en fonction du temps d'exposition à 900°C a été suivie par mesures à cœur des échantillons (**Figure IV-27**). Quelle que soit la durée d'exposition à 900°C, la microdureté des échantillons SLM recuits et oxydés reste relativement constante et très similaire à celles des échantillons SLM brut de fabrication et oxydés dans les mêmes conditions. Cette observation suggère que l'acier SLM recuit devrait avoir une microstructure assez similaire à celle de l'acier SLM brut de fabrication et que son évolution à haute température devrait être sensiblement identique.

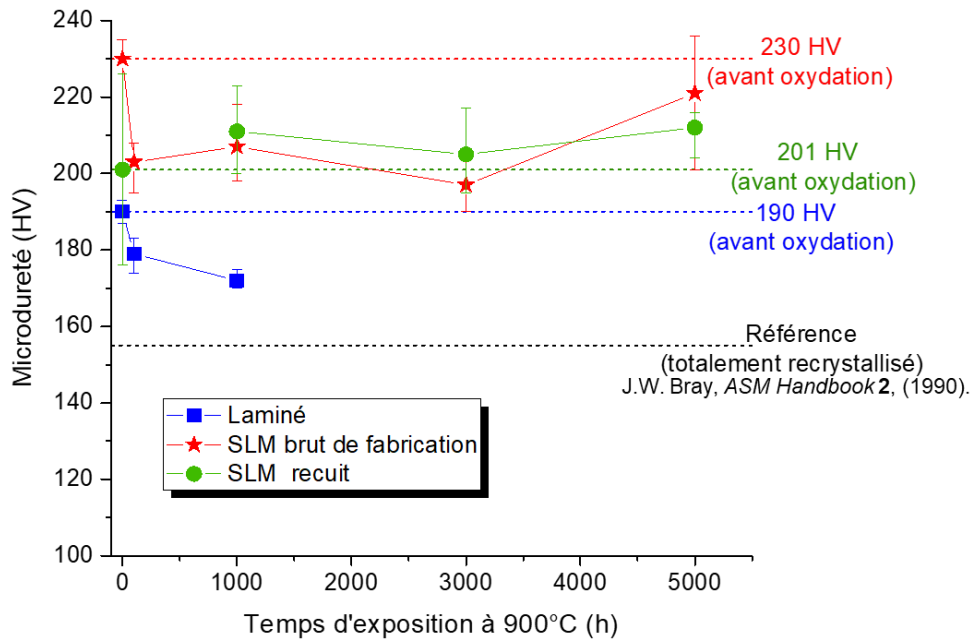


Figure IV-27 : Microdureté Vickers au cœur des substrats SLM recuits en fonction du temps d'oxydation sous air de laboratoire à 900°C. Comparaison avec les aciers laminé et SLM brut de fabrication

Les analyses MET de l'acier SLM recuit (**Figure IV-28**) mettent en évidence qu'un recuit de 6 h à 1200°C n'est pas suffisant pour engendrer la restauration puis la recristallisation complète du matériau SLM. En effet, les images montrent clairement qu'une quantité élevée de dislocations est encore présente dans l'acier 316L SLM recuit. Ces dislocations ont de plus, été épinglées par les nombreux défauts, tels que les dislocations elles-mêmes, les nano-inclusions ou encore les joints de grains. Contrairement à l'acier SLM brut de fabrication, les dislocations sont ici réparties dans tous le matériau et sous différentes morphologies. Le réseau cellulaire n'est plus observable mais les dislocations sont toutefois regroupées du fait de leurs interactions (**Figure IV-28b,d,e**). L'interaction des dislocations avec les nombreux obstacles ont mené à la formation de boucles d'Orowan (**Figure IV-28h,i**) (dislocation autour d'une inclusion très dure et incohérente avec la matrice métallique) ou encore à l'empilement des dislocations sur les joints de grains métalliques (**Figure IV-28c,g**).

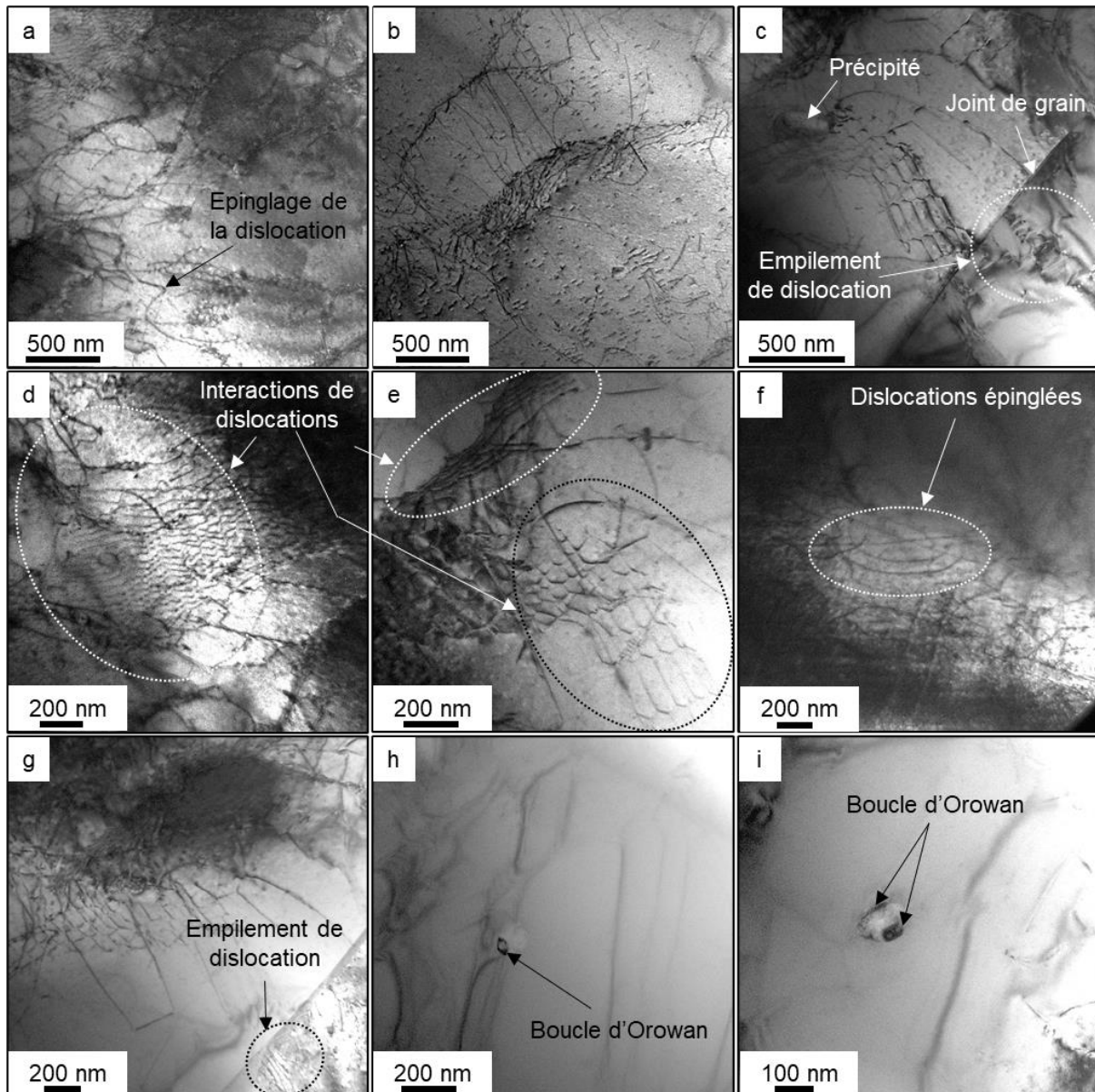


Figure IV-28 : Images MET de la microstructure de l'acier 316L SLM après un recuit de 6 h à 1200°C

L'observation d'un grand nombre de dislocations et de nano-inclusions dans le substrat SLM recuit est en parfait accord avec la dureté élevée après recuit de celui-ci ainsi qu'avec le comportement purement parabolique maintenu sur les 5 000 h d'oxydation à 900°C.

Les analyses EBSD de l'acier SLM recuit oxydé pendant 1 000 h à 900°C sont présentées dans la **Figure IV-29a**. Pour comparaison, la microstructure de l'acier SLM brut de fabrication oxydé dans les mêmes conditions est rappelée en **Figure IV-29b**. Les deux images mettent en évidence le grossissement des grains métalliques dans le cas de l'échantillon recuit. Ces grains gardent toutefois leur forme colonnaire orientée selon la direction d'élaboration de la pièce lors du procédé SLM. Il apparaît toutefois que ces grains contiennent un nombre plus important de joints de faibles désorientations ( $< 10^\circ$ ) que l'acier brut de fabrication, comme le montre le **Tableau IV-10**. De plus, la longueur des joints de macles  $\Sigma 3$  est largement inférieure pour le matériau recuit, la longueur des joints de coïncidences, inférieur d'un facteur deux, alors que la longueur de joints généraux est bien supérieure. On



constate donc que malgré le grossissement des grains ayant probablement eu lieu pendant le recuit, la densité de courts-circuits de diffusion est beaucoup plus élevée dans l'acier SLM recuit. Cette observation permettrait d'expliquer la valeur 2 fois supérieure du coefficient de diffusion apparent du Cr à 900°C mise en évidence ci-dessous.

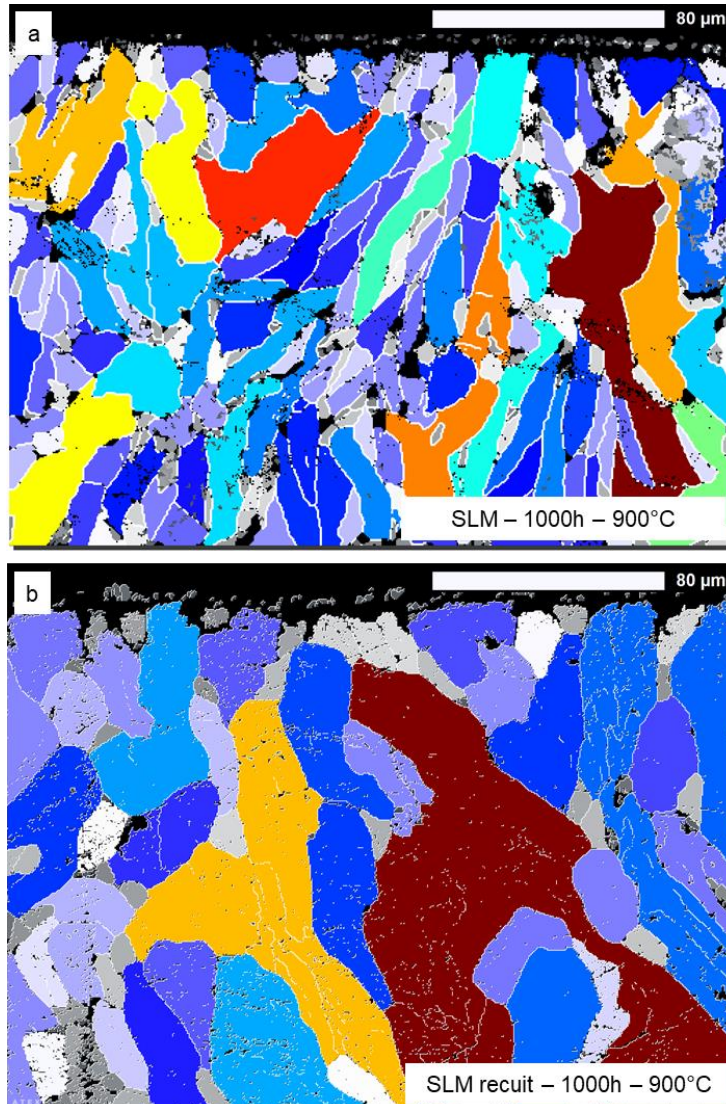


Figure IV-29 : Images EBSD des aciers 316L SLM (a) recuit et (b) brut de fabrication oxydés sous air de laboratoire pendant 1000 h à 900°C

Tableau IV-10 : Résumé des caractéristiques des joints de grains des aciers SLM et SLM recuit après 1 000 h d'exposition sous air de laboratoire à 900°C

Type de joint	SLM brut de fabrication	SLM recuit
<b>Sous-joints de grains &lt; 10°</b> (%nombre)	62,6%	98,5%
<b>Joints de macle <math>\Sigma 3</math></b> (%longueur)	26,5%	2,8%
<b>Joints généraux <math>\Sigma &gt; 29</math></b> (%longueur)	48,0%	78,8%

## IV.9. Discussion de l'impact de la microstructure sur la durabilité à haute température de l'acier AISI 316L SLM

L'accélération de l'oxydation en conditions isothermes de l'acier 316L a été reliée dans le chapitre précédent à une forte diminution de la teneur en Cr à la surface des substrats métalliques. Cet appauvrissement s'est révélé être nettement plus important dans le cas de l'acier laminé par rapport au matériau SLM. Ces observations semblaient indiquer une meilleure diffusion du Cr du volume vers la surface dans le cas du matériau SLM, qui a été quantifiée par la détermination des coefficients de diffusion du Cr au sein des deux substrats métalliques. Que ce soit à 800°C ou à 900°C, la diffusion du Cr dans l'acier SLM est 10 fois plus rapide que celle dans l'alliage laminé. Les coefficients de diffusion apparents du Cr déterminés dans le cas de l'acier laminé sont en parfait accord avec les coefficients de diffusion rapporté par la littérature sur des aciers austénitiques [245,246,248,250,253,291,357]. Cependant, la littérature sur les matériaux issus de fabrication additive n'ayant jamais rapporté une telle différence avec les matériaux conventionnels, elle ne permet pas d'expliquer le meilleur comportement de l'acier 316L SLM. Dans un premier temps, des hypothèses telles que la composition de phase et élémentaire, la texture cristallographique ou encore l'état de surface ont été prises en compte afin d'expliquer cette meilleure diffusion du chrome dans les aciers SLM. Les résultats ont montré que ces différents paramètres n'expliquent pas la meilleure diffusion du Cr dans le substrat SLM.

Une autre hypothèse a été prise en compte par la suite et elle a nécessité une étude microstructurale complète des deux matériaux. A l'état brut de fabrication, les deux matériaux 316L laminé et SLM présentent des microstructures totalement différentes et typiques de leur mode d'élaboration respectif [28,33,304,307]. Plusieurs aspects microstructuraux, déjà identifiés dans la littérature comme améliorant la diffusion du Cr, ont été caractérisés et comparés entre les deux matériaux : présence de défauts, présence de nano-inclusions ou encore le caractère des joints de grains. L'évolution entre l'état brut de fabrication et un état oxydé correspondant au moment où la différence de comportement apparaît a été évaluée.

La littérature décrit les dislocations présentes en sous-surface des matériaux métalliques comme des courts-circuits de diffusion du Cr. L'augmentation du taux de dislocations rend donc possible la croissance des couches de chromine continues et protectrices pour des compositions ou dans des conditions expérimentales qui ne sont à priori pas favorables dans ce sens [320–324]. Les taux de dislocations présentes dans les deux matériaux bruts de fabrication et après différents temps d'oxydation à 900°C ont été évalués par mesures de microdureté Vickers. Ces mesures ont mis en évidence une dureté à l'état brut supérieure pour le matériau SLM par rapport à celle des matériaux laminés, cette dernière étant largement supérieure à la valeur de référence du 316L mesurée pour un matériau complètement recristallisé. Cette observation suggère que le matériau laminé contient un certain nombre de dislocations (en lien avec l'érouissage inhérent à ce procédé de mise en forme [337]), qui est cependant supérieur dans le matériau SLM. Lors du vieillissement à 900°C, une chute de dureté est observée pour les deux matériaux après 100 h d'oxydation, en accord avec les phénomènes de restauration qui conduisent à l'annihilation des dislocations annihilables initialement présentes. Lorsque la durée de vieillissement augmente, cette diminution de dureté continue de manière plus lente pour l'acier laminé, tout en s'approchant de la valeur

référence du matériau recristallisé. Au contraire, après la diminution initiale, la dureté du matériau SLM reste constante jusqu'à 5 000 h d'oxydation et largement supérieure à la dureté de référence du 316L. Des telles évolutions de dureté suggèrent la présence de dislocations dans le matériau SLM et cela même après de longues durées d'exposition à haute température.

Afin de valider cette conclusion, la présence de dislocations dans les deux matériaux à l'état brut de fabrication et oxydé a été vérifié par microscopie électronique en transmission. Les images MET des matériaux bruts de fabrication ont montré que l'acier SLM présente une quantité de dislocations nettement plus élevée que celle des aciers laminés. Ces dislocations sont organisées dans un réseau cellulaire déjà rapporté dans la littérature [36,307], les parois des cellules étant également enrichies en Cr et Mo. Après oxydation pendant 1 000 h à 900°C, le matériau laminé ne contient quasiment plus aucune dislocation, alors que leur nombre est encore très grand dans le matériau SLM. Dans ce dernier cas, le réseau cellulaire n'est plus visible, mais des lignes de dislocations sont présentes dans tout le volume des grains des matériaux. En accord avec la littérature [358–360], on peut supposer que ces lignes se sont formées lorsque les dislocations en mouvement ont été épinglées par les défauts du matériau.

Les caractérisations MET ont également mis en avant l'existence dans le matériau SLM d'un grand nombre de nano-inclusions sphériques, typiques de ce procédé de fabrication additive, comme rapporté dans la littérature [28,30,35,36,98,193,307,345,346]. Ces nano-inclusions sont des oxydes de Al et Si. Leur forme et quantité n'évolue que très peu avec le temps de vieillissement.

La littérature rapporte que la présence des nano-inclusions d'oxydes dans les aciers inoxydables ferritiques [361–363] et austénitiques [209,347,348] conduit à une amélioration significative de la résistance envers l'oxydation à haute température par rapport aux mêmes compositions ne contenant pas ces inclusions. C'est en effet ce qu'ont montré Goncel *et al.* [349] en étudiant la résistance à l'oxydation sous air à 1100°C de l'acier Fe-18Cr-10Ni-1Ti contenant ou non des nano-inclusions. Les auteurs ont montré que l'acier sans nano-inclusions s'oxyde 8,5 fois plus rapidement que l'acier qui en est pourvu. Guo *et al.* [348] rapportent des résultats similaires à ceux rapportés par les auteurs cités ci-dessus après avoir immergé pendant 1 500 h dans de l'eau supercritique (600 et 650°C sous 25 MPa) des aciers 316 et 316 contenant des inclusions. Les auteurs ont mis en évidence que l'acier 316 contenant des inclusions résiste mieux à la corrosion en eau supercritique à 650°C que l'acier 316 classique immergé à 600°C. En effet, après 1 000 h passé dans ces conditions, la prise de masse de l'acier 316 classique ( $3,08 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) est 2 fois plus élevée que celle de l'acier 316 rempli de précipités ( $1,57 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) alors que ce dernier a été oxydé à une température supérieure. Les auteurs imputent cette résistance accrue aux inclusions, qui jouent le rôle de sites de germination pour la couche de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Leur présence permet également de réduire l'espace entre les différents sites de germination, permettant ainsi aux différents germes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , de croître en même temps et de former une couche continue protectrice avant que d'autres éléments métalliques moins nobles, tel que le Fe, ne puissent s'oxyder. De plus, les auteurs rapportent que les aciers ayant des précipités stables thermiquement au sein de leur substrat présentent généralement une taille de grain inférieur aux aciers « normaux », augmentant le nombre de joints de grains et par conséquent améliorant la diffusion du Cr.

Les résultats décrits par Goncel *et al.* [349] et Guo *et al.* [348] sont en parfait accord avec les résultats du **Chapitre III**, à savoir, une vitesse d'oxydation et une prise de masse bien

plus faible dans le cas de l'acier SLM présentant des nano-inclusions du fait de la formation d'une couche protectrice de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  exempte d'oxydes de Fe. En plus de leur impact positif sur la résistance envers l'oxydation à haute température, ces nano-inclusions d'oxydes ont également un effet durcissant sur le matériau en accord avec les valeurs de dureté du matériau SLM observées dans la présente étude : une dureté très élevée à l'état brut et qui reste très élevée même après des longues durées de vieillissement

Les analyses EBSD des matériaux bruts de fabrication ont mis en évidence des microstructures très différentes, spécifiques aux procédés de fabrication. Le matériau laminé présente des grains équiaxes, alors que le matériau SLM est constitué de grains allongés et orientés selon la direction de fabrication. L'analyse des images EBSD a également montré que l'acier SLM présente une proportion de sous-joints de grains 3 fois supérieure, de joints de macles 1,5 fois inférieure et de joints généraux 15 % supérieure par rapport à l'acier laminé. Ces résultats sont en parfait accord avec ce que rapportent Laleh *et al.* [338] en comparant le caractère et la désorientation des joints de grains de l'acier 316L issu de métallurgie conventionnelle et du procédé SLM.

La littérature montre de plus la capacité de ces différents types de joints de grains à faire diffuser les atomes :

- Les sous-joints de grains (joints de désorientation inférieure à  $10^\circ$ ) correspondent à des arrangements de dislocations [337], qui jouent le rôle de courts-circuits de diffusion [317]. Par conséquent, un nombre plus élevé de sous-joints de grains facilitera la diffusion du Cr du volume de l'acier vers sa surface. C'est effectivement ce qu'ont montré Balluffi et Mehl [364] en étudiant les mécanismes de diffusion aux joints de grains dans les métaux. Les auteurs ont mis en évidence que la diffusion moyenne le long des joints de grains de faible désorientation sera toujours plus rapide que la diffusion en volume. Turbull et Hoffman [365] avait observé cette meilleure diffusion dans les joints de faible désorientation du fait de la diffusion préférentielle des atomes le long des lignes de dislocations.
- Les joints de macles  $\Sigma 3$  ne présentent quasiment aucun volume libre du fait de la haute coïncidence du réseau, leur capacité à diffuser est donc proche de celle du volume. Cette faible diffusion, comparée à celle des autres types de joints de grains, provient de sa très faible énergie interfaciale, rapportée pour immuniser ce type de joints face à la ségrégation [332–336]. En effet, après exposition à haute température, une quantité supérieure de précipités (Cr,Mo) est présente au sein du substrat SLM par rapport à l'acier laminé. Ces résultats sont cohérents avec une plus grande présence de joints de macle  $\Sigma 3$  dans le matériau laminé, limitant la ségrégation de ces éléments.
- Les joints généraux sont connus pour avoir une énergie interfaciale élevée comparée à celle des joints de coïncidence. Leur capacité à diffuser et leur susceptibilité à la ségrégation sont donc nettement supérieures [366,367]. En effet, le matériau SLM contient plus de joints de grains généraux favorisant la diffusion, en accord avec la formation à ces endroits des précipités riches en (Cr,Mo).

Après exposition de 1 000 h à  $900^\circ\text{C}$ , la microstructure de l'acier laminé a subi d'importantes modifications induites par les phénomènes de recristallisation. La taille des grains a augmenté dans tout le volume du matériau, mais de manière plus significative à proximité de l'interface métal/oxyde. Ce grossissement des grains entraîne une diminution de la longueur de joints de grains généraux, une augmentation de la longueur des joints de macles et une diminution du nombre de joints de faible désorientation. Cette observation est

en plein accord avec la littérature qui rapporte que la germination de nouveaux grains s'effectue dans les zones de forte densité d'énergie, à savoir, sur les empilements de dislocations sur les joints [351,352,355]. De ce fait, comme l'acier laminé contient très peu de dislocations et que celles-ci sont isolées, l'énergie emmagasinée par le matériau est inférieure à la valeur critique pour activer la germination, la croissance des grains prévaut sur la germination, menant à une microstructure faite de grains particulièrement gros, diminuant ainsi la surface totale des joints (i.e., chemins de diffusion). A contrario, le matériau SLM n'a subi aucun changement visible de sa microstructure après vieillissement de 1 000 h à 900°C. Cette observation est en accord avec la littérature, qui rapporte que l'évolution de la taille des grains de l'acier 316L SLM est très lente à des températures inférieures à 1200°C [193,200,202,203,356]. Cependant, le nombre sous-joints de grains a augmenté par rapport au matériau brut de fabrication.

Les observations EBSD des deux matériaux vieillis sont en parfait accord avec les analyses MET prouvant qu'il n'existe quasiment plus aucune dislocation dans l'acier laminé et avec la valeur de microdureté inférieure à celle de l'acier brut de laminage. Lors de son exposition à haute température, l'acier laminé subit des phénomènes de restauration et de recristallisation lesquels ont mené, comme observé, au grossissement des grains et par conséquent à une diminution du taux de courts-circuits de diffusion. Ces phénomènes semblent être beaucoup ralentis ou retardés dans le cas de l'acier SLM vieilli, qui contient toujours une très grande quantité de dislocations, en accord avec sa grande dureté. De plus, la taille de grains n'a pas varié par rapport à l'état brut de fabrication, étant plus faible que celle du matériau laminé vieilli. En conséquence, l'acier SLM vieilli contient un plus grand nombre de courts-circuits de diffusion, en accord avec un coefficient de diffusion du Cr 10 fois supérieur à celui de l'acier laminé.

Il semblerait donc que le meilleur comportement du matériau SLM provienne de sa microstructure contenant un plus grand nombre de dislocations et de joints de grains représentant des courts-circuits de diffusion du Cr, mais également des nano-inclusions d'oxyde ayant un impact positif sur la résistance envers la corrosion à haute température. Dans le but de valider cette conclusion, un recuit de 6 h à 1200°C a été appliqué à l'acier SLM afin d'activer les phénomènes de restauration et de recristallisation, en accord avec la littérature. Toutefois, il est apparu que l'acier SLM recuit pendant 6 h à 1200°C présente un comportement similaire à celui de l'acier brut de fabrication. De plus, l'acier SLM recuit présente, après 5 000 h d'exposition à 900°C sous air de laboratoire, un coefficient de diffusion du Cr légèrement supérieur à celui de l'acier SLM.

Les caractérisations MET et EBSD ont montré qu'un recuit de 6 h à 1200°C ne permet pas de modifier significativement la microstructure de l'acier SLM. Les images MET ont mis en évidence que l'acier SLM recuit présente une densité de dislocations qui semble plus importante que celle de l'acier SLM brut de fabrication. Les analyses EBSD du substrat SLM recuit et oxydé 1 000 h à 900°C ont montré que les grains colonnaires se sont élargis par rapport à l'état brut de fabrication. Le nombre de sous-joints de grains a augmenté par rapport à l'acier SLM brut, témoignant d'un certain réarrangement des nombreuses dislocations présentes. La longueur des joints généraux a également augmenté, permettant de comprendre un coefficient de diffusion de Cr supérieur dans l'acier recuit comparé à l'acier brut de SLM.

En résumé, la hiérarchisation de la microstructure métastable de l'acier SLM lui permet d'améliorer la diffusion du Cr et donc de compenser l'appauvrissement de cet élément engendré lors de son oxydation. Cette meilleure diffusion provient à la fois des joints généraux à grande capacité de diffusion, mais également, et surtout, des sous-structures présentes au sein des grains. En effet, le nombre important de sous-joints de grains, contenant un grand nombre de dislocations représentent des chemins de diffusion pour le Cr dans les aciers SLM. De plus, la littérature rapporte que les parois des cellules de dislocation sont enrichies en Cr et Mo [307]. Le Cr se trouve donc en quantité importante directement à proximité des dislocations. Ce dernier pourra donc diffuser dès les premiers instants d'exposition à haute température et, par conséquent, former rapidement une couche d'oxyde protectrice.

Le matériau SLM, en raison de son grand nombre de courts-circuits de diffusion, se comporte, du point de vue de la diffusion, comme un matériau nanostructuré. En effet, les aciers nanostructurés présentent un meilleur comportement à haute température du fait de leur grand nombre de joints de grains qui jouent le rôle de chemins de diffusion. Lorsque ceux-ci sont exposés à haute température, la diffusion en volume et la diffusion aux joints de grains sont similaires du fait que le volume de matière est environ équivalent au volume des interfaces. La vitesse de diffusion apparente d'un acier nanostructuré est par conséquent supérieure à celle de son homologue présentant une microstructure classique [311] comme l'ont montré de nombreux auteurs. De plus, comme la taille des grains est très faible, le recouvrement de la surface du substrat métallique par la couche protectrice de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est atteint plus rapidement par rapport au même acier possédant des grains de gros diamètre [239,310].

Les profils de concentration du Cr mis en évidence dans la présente étude supportent cette conclusion. En effet, ils sont similaires à ceux obtenus par Yurek *et al.* [368] en comparant la résistance à 900°C sous  $\text{O}_2$  de l'acier 303 (Fe-18Cr-8Ni-1,6Mn) présentant une microstructure fine avec une taille de grains de 5,6  $\mu\text{m}$  avec celle de l'acier 304 présentant une taille de grains de 170  $\mu\text{m}$ . Les profils de concentration en Cr et Ni après 300 h à 900°C sous  $\text{O}_2$  sont présentés dans la **Figure IV-30**. Le profil de concentration de l'acier 304 à gros grains (**Figure IV-30a**) est similaire à ceux observés dans la présente étude pour l'acier laminé, i.e., avec une diminution abrupte de la concentration en Cr en se rapprochant de l'interface métal/oxyde. L'acier 303 à petits grains (**Figure IV-30b**) présente un profil de concentration similaire à celui de l'acier 316L SLM, i.e., avec une diminution progressive de la concentration en Cr.

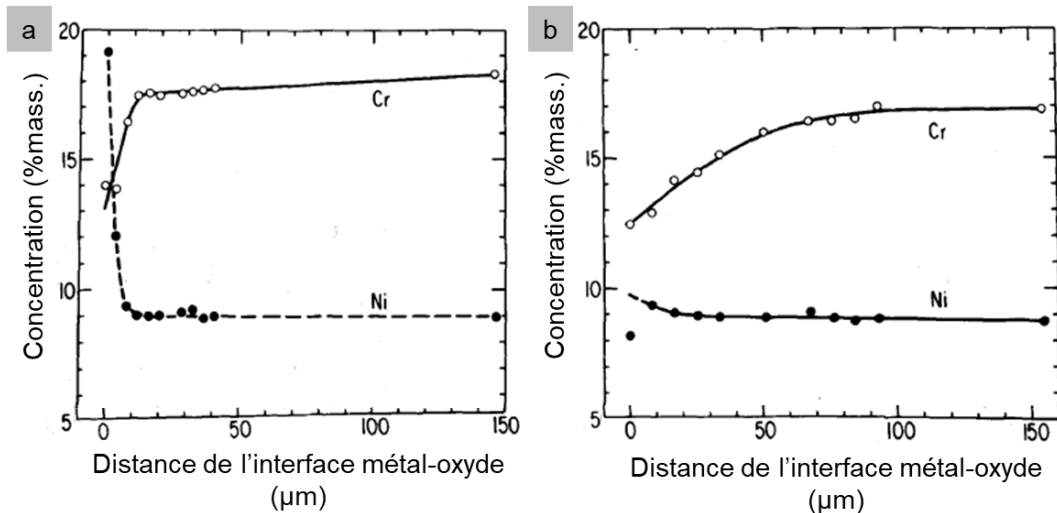


Figure IV-30 : Profils de concentrations sous la couche d'oxyde formée après 295 h à 900°C sous O<sub>2</sub> à la surface de l'acier (a) 304 à gros grains et (b) 303 à petits grains [368]

Toutes ces observations expliquent la meilleure diffusion du Cr dans l'acier SLM mais ne donnent aucune explication concernant le maintien de la microstructure de l'acier SLM avec le temps d'exposition. Pour trouver des éléments de réponse, il faut s'intéresser à l'interaction des différents défauts que contient l'acier SLM. Pour que la diffusion du Cr dans le substrat métallique soit favorisée, via les défauts (dislocations, sous-joints, joints de grains, etc) même après les premiers instants d'oxydation, il est nécessaire que ces défauts ne s'annihilent pas, ou du moins pas tous lors du maintien à haute température, ou que leur annihilation mène à une microstructure présentant de nombreux courts-circuits de diffusion. De plus, l'évolution des microstructures dépend de l'énergie emmagasinée, via les dislocations et les sous-joints, lors de la mise en forme du matériau. Comme l'acier laminé présente une densité de dislocations faible, et très inférieure à l'acier SLM, on s'attend à ce que celui-ci forme de gros grains dépourvus de défauts. Au contraire, la densité de dislocations très élevée de l'acier SLM devrait mener, lors de l'exposition à haute température, à la formation de nombreux petits grains correspondant, par conséquent, à une densité de joints de grains élevée permettant d'améliorer la diffusion du Cr [351,352,355]. C'est effectivement ce qui a été observé dans cette étude. Cependant, l'acier SLM présente, en plus d'une quantité très élevée de dislocation, des nano-inclusions d'oxydes très stable thermiquement. Ces nano-inclusions ainsi que les dislocations elles-mêmes peuvent représenter des obstacles aux mouvements des interfaces (dislocations, sous-joints, joints de grains). En effet, les phénomènes de restauration et de recristallisation ont lieu par mouvements des interfaces (dislocations et joints), qui sont impactés par la présence d'obstacles [350,369,370]. L'interaction des interfaces avec ces obstacles, lors de leur diffusion, va ralentir, voire empêcher leur mouvement [350,355]. L'un des principaux obstacles au mouvement des dislocations sont les dislocations elles-mêmes [350,353]. En effet, certaines dislocations sont mobiles (glissiles) et d'autres sont immobiles (sessiles). Les dislocations sessiles coupent le plan de glissement des dislocations mobiles et représentent donc des obstacles pour les dislocations glissiles en les épinglant [354,360]. D'autres « défauts » peuvent également épingler et/ou ancrer les dislocations. C'est le cas des précipités, des inclusions, des barrières de Lomer-Cottrell [371–374] ou encore des impuretés [350,355]. Les observations MET de l'acier SLM montrent très clairement l'ancrage des dislocations sur ces nombreux obstacles (Figure IV-19 et Figure IV-28).

Les nano-oxydes dispersés représentent également des obstacles au mouvement des dislocations, et vont par conséquent renforcer le matériau du fait de leurs interactions. Ce renforcement par insertion de nano-oxydes dans les aciers est connu sous le nom de renforcement Orowan [359,369]. L'interaction nano-oxyde/dislocation est clairement visible sur la **Figure IV-28h,i** présentant la microstructure fine de l'acier SLM recuit et montrant une boucle de dislocations résiduelles autour d'un nano-précipité. Cette boucle, appelée boucle d'Orowan [350,352,375,376], s'est formée du fait que le précipité, incohérent avec la matrice métallique, est trop gros ou trop dur pour que la dislocation ne le cisaille. La boucle de dislocation autour du précipité représente, par la suite, un obstacle supplémentaire au mouvement des dislocations suivantes. Ces interactions permettront également d'améliorer la diffusion atomique. Par exemple, pour qu'une dislocation franchisse un obstacle qu'elle ne peut pas cisailer (un nano-précipité), celle-ci doit le contourner en changeant de plan de glissement, avec émission ou absorption de lacunes. Comme la diffusion atomique à haute température des matériaux CFC se fait selon le mécanisme lacunaire, plus les lacunes seront mobiles, plus les atomes métalliques seront mobiles, et plus la diffusion atomique sera facilitée, en accord avec les observations de ce travail.

Les joints de grains représentent également des obstacles au mouvement des dislocations. Lorsque l'écroutissage du matériau initial est important, les dislocations, mobiles à haute température, ont tendance à s'empiler sur les joints de grains, comme montré en **Figure IV-28c,g**. Cet empilement de dislocations crée une contrainte locale proportionnelle au nombre de dislocations empilées. Lorsque cette contrainte locale est suffisamment élevée, les dislocations peuvent franchir le joint de grain et/ou engendrer la formation de nouvelles dislocations dans le grain adjacent. Les dislocations sont également susceptibles d'intégrer le joint de grain ou encore de rester bloquées dans le voisinage de celui-ci [377].

Le mouvement des joints de grains est également impacté par la présence d'obstacles, particulièrement par les précipités et les inclusions. Ces nano-inclusions, sphériques et stables thermiquement, viennent épingler les joints de grains en mouvement (**Figure IV-19**), ralentissant, voire empêchant la réorientation des grains et par conséquent les phénomènes de restauration et de recristallisation (effet Zener) [351,352]. Les nano-inclusions et les précipités permettent donc de limiter la croissance des grains favorisant ainsi la formation de nouveaux « petits » grains, augmentant, in fine, la proportion totale de joints de grains à grande capacité de diffusion.

Finalement, du fait de leurs interactions, tous ces défauts restent présents dans la matrice SLM même après de longues durées d'exposition à haute température. La meilleure diffusion du Cr du cœur du matériau vers la surface, via ces défauts, est donc elle aussi maintenue pendant de longues périodes d'oxydation à haute température. Cette diffusion améliorée limite l'appauvrissement en Cr à la surface du substrat métallique par la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les conditions thermodynamiques pour l'oxydation du Cr sont donc préservées et la formation d'oxydes de fer évitée.



## IV.10. Conclusions

L'objectif de ce chapitre était d'apporter des éléments de réponse quant à la meilleure résistance face à la corrosion sous air à haute température de l'acier 316L SLM comparé au 316L de référence élaborée par laminage.

Dans un premier temps, la détermination des coefficients de diffusion apparents du Cr dans les substrats métalliques laminé et SLM a permis de mettre en évidence une valeur d'un ordre de grandeur supérieure dans le dernier. Cette meilleure diffusion du Cr dans l'acier SLM explique le plus faible appauvrissement en Cr de sa sous-surface, observé dans le Chapitre III. En effet, contrairement à l'acier laminé, l'apport en Cr du cœur à la surface du matériau SLM est suffisamment rapide et homogène pour combler le manque de chrome engendré par la croissance de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Différents paramètres ont été pris en compte afin d'expliquer cette meilleure diffusion. Il est apparu que les compositions de phases et élémentaires ou la texture cristallographique n'expliquent pas la meilleure diffusion du Cr dans le substrat SLM.

Il s'est avéré que la meilleure diffusion du Cr et, par conséquent, la meilleure résistance à l'oxydation haute température de l'acier SLM provient de sa microstructure typique. En effet, la microstructure du matériau SLM brut de fabrication présente de gros grains colonnaires contenant une multitude de sous-structures délimitées par des sous-joints de grains. Ces sous-joints correspondent à un très grand nombre de dislocations, reconnues pour améliorer la diffusion. En plus de ces nombreuses dislocations, l'acier SLM présente une longueur de joints généraux, à grande capacité de diffusion, plus importante que celle de l'acier laminé. De plus, l'acier laminé contient de nombreuses macles, ne participant pas aux phénomènes de diffusion.

L'acier SLM présente donc un nombre de chemins de diffusion clairement supérieur à l'acier laminé, justifiant la meilleure diffusion du Cr. L'acier SLM contient également un très grand nombre de nano-inclusions d'oxydes ayant un impact positif sur la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

En plus d'améliorer la diffusion du Cr dans les premiers instants d'oxydation, les nombreux défauts (dislocation et nano-inclusions), permettent de maintenir la microstructure de l'acier SLM sur de longues durées de vieillissement. En effet, ces défauts, en grand nombre, interagissent lors de l'exposition à haute température ralentissant/bloquant les phénomènes de restauration et de recristallisation. Ces interactions permettent également la formation de nouvelles dislocations, maintenant le nombre très important de chemins de diffusion du Cr.

# Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était d'étudier l'impact du procédé de fabrication additive par « Selective Laser Melting » (SLM) sur la réactivité à haute température de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L. Pour cela, une comparaison avec l'acier issu de la métallurgie conventionnelle a été menée. La majeure partie des tests d'oxydation a eu lieu sous air en conditions isothermes.

Sous air synthétique, l'acier SLM résiste mieux à l'oxydation sur 100 h entre 700 et 1000°C du fait de la croissance, selon une cinétique purement parabolique, correspondant à une couche de chromine protectrice. En comparaison, l'acier laminé s'oxyde selon une loi parabolique à des températures inférieures à 800°C et selon une loi complète à des températures supérieures à 800°C, en accord avec la formation à la surface de l'acier laminé de nodules d'oxyde de fer non-protecteurs. Par conséquent, deux énergies d'activation ont été déterminées pour l'acier laminé. Une première valeur de  $286 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$  correspond à la croissance des couches d'oxyde duplexe  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La seconde valeur, plus faible, de  $146 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  décrit une formation plus rapide des couches d'oxyde (oxydes de fer). En comparaison, l'acier SLM présente une seule énergie d'activation, de  $239 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , correspondant à la formation de la couche de chromine sur toute la gamme de température étudiée (700-1000°C). Malgré cette différence de réactivité, les mécanismes d'oxydation des deux types d'aciers 316L, déterminés par marquage isotopique sous  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$  suivi d'analyse par SIMS, se sont avérés être identiques : mixte cationique/anionique, dont la composante cationique est majoritaire.

Sous air de laboratoire, à 800 et 900°C, le constat est le même que sous air sec ; le matériau SLM résiste mieux à l'oxydation à haute température. A 800°C, l'écart de comportement n'est pas significatif puisqu'il a été observé que l'oxydation des deux matériaux 316L suit une cinétique parabolique avec la formation d'une couche protectrice mixte de  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$  sans croissance d'oxydes de fer. La cinétique d'oxydation de l'acier SLM est toutefois inférieure à celle de l'acier laminé d'un facteur deux. A 900°C, la différence de réactivité est clairement visible, bien que leur comportement soit identique sur les 1 000 premières heures. L'oxydation de l'acier laminé suit une cinétique parabolique uniquement jusqu'à 1 000 h. Au bout de 1 000 h d'exposition, des nodules d'oxyde de fer apparaissent à la surface du matériau, accélérant la vitesse d'oxydation. Avec le maintien en température, ces nodules gagnent en largeur et en épaisseur jusqu'à coalescer, menant à la formation d'une couche continue, non-protectrice, poreuse et non-adhérente d'oxyde de fer à partir de 3 000 h. Au bout de 10 000 h, la quasi-totalité du matériau métallique a été oxydée. En comparaison, l'acier SLM maintient son comportement protecteur jusqu'à 5 000 h de vieillissement. L'apparition des oxydes de fer n'intervient que peu avant 10 000 h d'exposition.

La présence de vapeur d'eau dans l'air (10 %vol.) impacte la réactivité des deux types d'aciers très différemment. Dans le cas de l'acier laminé, la vapeur d'eau a un effet catastrophique sur le vieillissement à haute température. En effet, le matériau présente une cinétique très rapide dès les premiers instants d'exposition du fait de la formation d'oxydes de fer. La prise de masse après 1 000 h d'exposition sous air humide est, par exemple, supérieure à celle observée après 3 000 h sous air de laboratoire. Dans le cas de l'acier SLM, les résultats ont mis en évidence que la présence de vapeur d'eau n'impacte pas la résistance à l'oxydation.

En effet, sur les 1 000 h d'exposition, la cinétique d'oxydation est parabolique sous air humide et s'est avérée être plus lente d'un facteur deux à celle observée sous air de laboratoire.

La caractérisation de la partie externe des substrats métalliques a montré que la perte du comportement protecteur des couches d'oxydes, en conditions isothermes, est liée à l'appauvrissement de la teneur en Cr disponible sous celles-ci. Cette diminution du taux de Cr, du fait de la formation des couches d'oxydes protectrices ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ ), s'est avérée être beaucoup plus importante dans l'acier laminé quel que soit la température ou la durée d'exposition. Par exemple, à 900°C, après 100 h d'oxydation sous air sec/humide ou à partir de 1 000 h d'oxydation sous air de laboratoire, la teneur en Cr dans la partie externe du substrat métallique laminé diminue jusqu'à 10 %mass. (comparé à 18 %mass. initialement). Pour l'échantillon SLM, une diminution équivalente de la teneur en Cr n'a été observée qu'après 10 000 h d'oxydation à 900°C.

En conditions de cyclage thermique, la durabilité à 900°C sous air de laboratoire de l'acier SLM est également apparue supérieure à celle de l'alliage laminé. En effet, malgré des constantes de vitesses paraboliques, quasiment similaires, la durée de ce régime est 4 à 5 fois plus longue pour l'acier SLM. Toutefois, le cyclage thermique diminue drastiquement la durée du régime parabolique en comparaison au vieillissement isotherme et cela pour les deux types d'échantillons. Elle n'est plus que de 30 h pour l'alliage laminé (contre au moins 1 000 h en conditions isothermes) et de 160 h pour le matériau SLM (contre au moins 5 000 h en conditions isothermes). Les cycles de chauffage/refroidissement ont donc nettement réduit la protection des couches d'oxydes, qui s'écaillent du fait de l'accumulation des déformations thermiques.

L'appauvrissement en Cr observé à la surface des deux matériaux a été relié aux coefficients de diffusion du Cr au sein des substrats métalliques. L'acier SLM a un coefficient de diffusion en Cr 10 fois supérieur à celui de l'acier laminé à 800 et 900°C.

Différentes hypothèses, telles que la composition de phases, la composition élémentaire, la texture cristalline ou encore la microstructure ont été considérées afin d'expliquer la meilleure diffusion du Cr dans le substrat SLM. La composition de phases (identique) et la composition élémentaire ne sont pas responsables de la meilleure diffusion du Cr. De même, la texture cristalline, bien que plus importante dans l'acier laminé, est similaire pour les deux matériaux et ne permet pas d'expliquer l'amélioration de la diffusion dans l'acier SLM. Des mesures de dureté réalisées sur les deux matériaux à l'état brut de fabrication ont suggéré la présence dans leur volume de dislocations, dans un nombre plus important dans l'acier SLM que dans l'acier laminé. Ces dislocations étant rapportées dans la littérature comme des chemins de diffusion du Cr du volume vers la surface, l'analyse fine de la microstructure des deux matériaux a été réalisée.

Les analyses MET ont prouvé que le substrat SLM contient effectivement une densité de dislocations très élevée par rapport à l'acier laminé, en accord avec la microdureté Vickers. Ces dislocations sont enchevêtrées dans un réseau cellulaire ( $\varnothing_{\text{cellule}} \approx 0,5 \text{ à } 1 \mu\text{m}$ ). Lors du vieillissement à haute température, ces dislocations se réarrangent, mais restent toujours présentes en très grand nombre dans l'acier SLM, contrairement à l'acier laminé qui a été complètement restauré.

Les analyses EBSD ont mis en évidence que l'acier SLM présente une longueur de sous-joints de grains et de joints de grains généraux à haute capacité de diffusion nettement plus

importante que l'acier laminé, et ce que ce soit à l'état initial ou après oxydation. Finalement, le comportement à haute température de l'acier SLM peut être assimilé à celui d'un acier chromino-formeur nanostructuré du fait de la présence d'un nombre important de chemins de diffusion privilégiée pour le Cr.

De plus, l'acier SLM contient des nano-inclusions d'oxyde très stables thermiquement, ayant un impact positif sur la résistance envers l'oxydation à haute température. Ces nano-précipités interagissent lors du vieillissement à haute température avec les différentes interfaces mobiles (joints de grains, sous-joints et lignes de dislocations). Par conséquent, la présence de ces nano-précipités ralentit l'annihilation des dislocations et le grossissement des grains.

L'acier SLM est donc capable de maintenir sa microstructure initiale lors de son exposition à haute température en raison de l'interaction entre les différents défauts et même d'augmenter le nombre de chemins de diffusion. En effet, la réactivité à 900°C sous air de laboratoire du matériau SLM recuit 6 h à 1200°C s'est avérée être identique, sur 5 000 h de vieillissement, à celle de l'acier SLM brut de fabrication. Cette observation est en accord avec un coefficient de diffusion du Cr similaire au sein des matériaux SLM brut et recuit.

La présence dans le matériau SLM de nombreux défauts (sous-joints, dislocations et nano-inclusions d'oxydes) permet une meilleure diffusion du Cr du cœur vers la surface dès les premiers instants d'oxydation. De plus, les interactions entre ces défauts conduisent à maintenir cette diffusion, 10 fois plus rapide que dans l'acier laminé, sur de longues périodes de vieillissement. Ces travaux de thèse ont finalement permis de mettre en évidence l'impact du procédé de fabrication additive SLM sur la résistance à l'oxydation sous air à haute température de l'acier AISI 316L. Associés à la grande liberté de conception par FA, ces résultats sont très prometteurs pour l'élaboration de pièces techniques dont les propriétés pourront être ajustées selon l'application finale visée.

En perspectives de ces travaux, il serait intéressant de prolonger les tests réalisés à 900°C sous air humide au-delà de 1 000 h dans le cas de l'acier SLM afin d'avoir un aperçu plus complet de la relation microstructure-réactivité dans cette atmosphère spécifique. Les tests d'oxydation isotherme à 800°C pourraient également être continués, pour les deux types de matériaux. Il serait également intéressant de réaliser les tests présentés dans ce manuscrit en prenant en compte la rugosité de surface de l'acier 316L SLM brut de fabrication.

Les conclusions concernant l'impact positif de la microstructure SLM sur la résistance envers l'oxydation à haute température pourraient être complétées par l'étude de l'alliage 316L SLM totalement recristallisé (sans défauts). Pour cela, un matériau 316L SLM ne contenant pas de nano-inclusions d'oxydes devra être considéré.

L'estimation de la résistance au fluage des aciers 316L SLM et laminé permettrait d'aller plus loin dans la compréhension du rôle des différents défauts dans la résistance aux phénomènes de restauration et de recristallisation. De même, l'évaluation du comportement mécanique à chaud apporterait des informations supplémentaires quant à la résistance en conditions réelles d'utilisations.

Il serait également intéressant de comparer le comportement de l'acier 316L SLM avec ceux des matériaux de même composition issus de la métallurgie des poudres. Dans le cadre de ce travail de thèse, l'étude de l'oxydation d'aciers 316L issus des procédés de frittage flash (Spark Plasma Sintering SPS) et de compaction isostatique à chaud (CIC) a été démarré, mais n'ont pas été présentés dans ce manuscrit. Les résultats préliminaires montrent qu'il serait intéressant de les poursuivre à plus long terme.

# Références

- [1] Matériaux-Additive, <http://www.primante3d.com/materiaux-additive-08042020/>, 2020.
- [2] Global Market For 3D Printers, <https://www.statista.com/statistics/315386/global-market-for-3d-printers/>, 2021.
- [3] T. Wohlers, R.I. Campbell, O. Diegel, Wohlers report 2018: 3d printing and additive manufacturing state of the industry: annual worldwide progress report, Wohlers Associates, Inc, Fort Collins, Colorado, 2018.
- [4] T. Wohlers, R.I. Campbell, O. Diegel, R. Huff, J. Kowen, Wohlers report 2019: 3d printing and additive manufacturing state of the industry, Wohlers Associates, Fort Collins, Colorado, 2019.
- [5] Additive Manufacturing Market, <https://additive-manufacturing-report.com/additive-manufacturing-market/>, 2019.
- [6] F. Laverne, F. Segonds, P. Dubois, *Editions Techniques de l'Ingénieur*, BM7017 V2 20 (2016).
- [7] 3D Printing Powder Market, [https://www.transparencymarketresearch.com/sample/sample.php?flag=B&rep\\_id=14501](https://www.transparencymarketresearch.com/sample/sample.php?flag=B&rep_id=14501), n.d.
- [8] T. Wohlers, R.I. Campbell, O. Diegel, J. Kowen, N. Mostow, Wohlers report 2021: 3d printing and additive manufacturing: global state of the industry, Wohlers Associates, Fort Collins, Colorado, 2021.
- [9] INSA Rouen, *Fabrication additive métallique : technologies et opportunités* 36 (2015).
- [10] ALSAM project aluminium lattice structures, <https://resources.renishaw.com/gen/details/alsam-project-aluminium-lattice-structures-93788>, n.d.
- [11] Solid and lattice-filled structures difference, <https://resources.renishaw.com/en/details/solid-and-lattice-filled-structures-difference-93977>, n.d.
- [12] L. Molinari, *Editions Techniques de l'Ingénieur* AG6753 V1 (2015).
- [13] Centre technique des industries mécaniques (France), *Fabrication additive métallique : les fondamentaux*, Centre technique des industries mécaniques : Éditions Techniques de l'ingénieur, Senlis; Saint-Denis, 2019.
- [14] S. Gorsse, C. Hutchinson, M. Gouné, R. Banerjee, *Science and Technology of Advanced Materials* **18**, 584–610 (2017).
- [15] J.J. Lewandowski, M. Seifi, *Annual Review of Materials Research* **46**, 151–186 (2016).
- [16] T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, *et al.*, *Progress in Materials Science* **92**, 112–224 (2018).
- [17] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann, *Acta Materialia* **117**, 371–392 (2016).
- [18] W.E. Frazier, *Journal of Materials Engineering and Performance* **23**, 1917–1928 (2014).
- [19] B. Song, X. Zhao, S. Li, *et al.*, *Frontiers of Mechanical Engineering* **10**, 111–125 (2015).
- [20] S. Singh, S. Ramakrishna, R. Singh, *Journal of Manufacturing Processes* **25**, 185–200 (2017).
- [21] Farinia, <https://www.farinia.com> (2015).
- [22] Direction générale des entreprises, Pôle interministériel de prospective et d'anticipation des mutations économiques, Commissariat général à l'égalité des territoires, Pipame - futur de la fabrication additive, Martine Automne, Nicole Merle-Lamoot, DGE, Paris, 2017.
- [23] T. Charles, *Editions Techniques de l'Ingénieur*, BM7980 V1 16 (2017).
- [24] M. Thomas, C. Davoine, S. Drawin, *Editions Techniques de l'Ingénieur*, BM7940 V1 32 (2019).

- [25] C. McGeehin, Opportunities for Automotive Additive Manufacturing 2018-2023, <https://www.smartechanalysis.com/blog/automotive-additive-manufacturing-2018-2023/>, 2018.
- [26] H. Barret, Fabrication Additive chez Bugatti - éducol STI, <https://eduscol.education.fr/sti/articles/fabrication-additive-chez-bugatti>, 2019.
- [27] M. R., Bugatti a misé sur l'impression 3D métal avec SLM Solutions, <https://www.3dnatives.com/bugatti-impression-3d-metal-140320193/>, 2019.
- [28] T. Kurzynowski, K. Gruber, W. Stopyra, B. Kuźnicka, E. Chlebus, *Materials Science and Engineering: A* **718**, 64–73 (2018).
- [29] J. Suryawanshi, P. K G, U. Ramamurty, *Materials Science and Engineering A* **696**, (2017).
- [30] Z. Sun, X. Tan, S.B. Tor, W.Y. Yeong, *Materials & Design* **104**, 197–204 (2016).
- [31] F. Bartolomeu, M. Buciumeanu, E. Pinto, *et al.*, *Additive Manufacturing* **16**, 81–89 (2017).
- [32] S. Pillot, *Editions Techniques de l'Ingénieur BM7900* (2016).
- [33] R. Casati, J. Lemke, M. Vedani, *Journal of Materials Science & Technology* **32**, 738–744 (2016).
- [34] M.S.F. de Lima, S. Sankaré, *Materials & Design* **55**, 526–532 (2014).
- [35] Y. Zhong, L. Liu, S. Wikman, D. Cui, Z. Shen, *Journal of Nuclear Materials* **470**, 170–178 (2016).
- [36] K. Saeidi, X. Gao, Y. Zhong, Z.J. Shen, *Materials Science and Engineering: A* **625**, 221–229 (2015).
- [37] B. Zhang, L. Dembinski, C. Coddet, *Materials Science and Engineering: A* **584**, 21–31 (2013).
- [38] E. Liverani, S. Toschi, L. Ceschini, A. Fortunato, *Journal of Materials Processing Technology* **249**, 255–263 (2017).
- [39] D. Wang, C. Song, Y. Yang, Y. Bai, *Materials & Design* **100**, 291–299 (2016).
- [40] E. Frutos, P. Adeva, J.L. González-Carrasco, P. Pérez, *Surface and Coatings Technology* **236**, 188–199 (2013).
- [41] K. Zhang, S. Wang, W. Liu, X. Shang, *Materials & Design* **55**, 104–119 (2014).
- [42] L.E. Scriven, C.V. Sternling, *Nature* **187**, 186–188 (1960).
- [43] Y. Zhong, PhD Thesis, Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, (2017).
- [44] J.D. Hunt, *Materials Science and Engineering* **65**, 75–83 (1984).
- [45] S. Kou, *Welding metallurgy*, Second edition, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2003.
- [46] *Editions Techniques de l'Ingénieur, TBA1062 9* (2004).
- [47] *Stainless steel: tables of technical properties*, Second Edition, Euro Inox, Luxembourg, 2007.
- [48] S.G. Chowdhury, S. Das, P.K. De, *Acta Materialia* **53**, 3951–3959 (2005).
- [49] B.R. Kumar, M. Ghosh, *Materials Science and Engineering: A* **457**, 236–245 (2007).
- [50] B. Weiss, R. Stickler, *Metallurgical and Materials Transactions B* **3**, 851–866 (1972).
- [51] V. Shrinivas, S.K. Varma, L.E. Murr, *Metallurgical and Materials Transactions A* **26**, 661–671 (1995).
- [52] A.H. Advani, L.E. Murr, D.G. Atteridge, R. Chelakara, *Metallurgical Transactions A* **22**, 2917–2934 (1991).
- [53] C. Donadille, R. Valle, P. Dervin, R. Penelle, *Acta Metallurgica* **37**, 1547–1571 (1989).
- [54] Y.J. Oh, J.H. Hong, *Journal of Nuclear Materials* **278**, 242–250 (2000).
- [55] B. Ravi Kumar, B. Mahato, N.R. Bandyopadhyay, D.K. Bhattacharya, *Materials Science and Engineering: A* **394**, 296–301 (2005).
- [56] Y. Zhou, L.S. Toth, K.W. Neale, *Acta Metallurgica et Materialia* **40**, 3179–3193 (1992).
- [57] Y. Ohnishi, A. Yamamoto, H. Tsubakino, M. Terasawa, S. Nakahigashi, *Advanced Materials Research* **26–28**, 1287–1290 (2007).
- [58] C.J. Bechtoldt, H.C. Vacher, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **58**, 7 (1957).

- [59] A. Padilha, R. Lesley, P. Rios, *Steel Heat Treatment Handbook. Second Edition* 695–739 (2007).
- [60] J. Barcik, *Materials Science and Technology* **4**, 5–15 (1988).
- [61] S. Dundeková, F. Nový, S. Fintová, *Materials Engineering* **21**, 172–177 (2014).
- [62] J. Janovec, *Materiali in Tehnologije* **37**, 307–312 (2003).
- [63] T.P.S. Gill, M. Vijayalkshmi, P. Rodriguez, K.A. Padmanabhan, *Metallurgical Transactions A* **20**, 1115–1124 (1989).
- [64] A.F. Padilha, P.R. Rios, *ISIJ International* **42**, 325–327 (2002).
- [65] Y. Minami, H. Kimura, Y. Ihara, *Materials Science and Technology* **2**, 795–806 (1986).
- [66] R.A. Farrar, *Journal of Materials Science* **20**, 4215–4231 (1985).
- [67] T. Sourmail, *Materials Science and Technology* **17**, 1–14 (2001).
- [68] J.K.L. Lai, *Materials Science and Engineering* **58**, 195–209 (1983).
- [69] C.C. Tseng, Y. Shen, S.W. Thompson, M.C. Mataya, G. Krauss, *Metallurgical and Materials Transactions A* **25**, 1147–1158 (1994).
- [70] M.H. Lewis, *Acta Metallurgica* **14**, 1421–1428 (1966).
- [71] D.M.E. Villanueva, F.C.P. Junior, R.L. Plaut, A.F. Padilha, *Materials Science and Technology* **22**, 1098–1104 (2006).
- [72] H.J. Goldschmid, *Interstitial alloys.*, 1st edition, Springer Science+Business Media, New York, 1967.
- [73] J.K.L. Lai, D.J. Chastell, P.E.J. Flewitt, *Materials Science and Engineering* **49**, 19–29 (1981).
- [74] D.J. Li, Y. Gao, J.L. Tan, F.G. Wang, J.S. Zhang, *Scripta Metallurgica* **23**, 1319–1321 (1989).
- [75] A.F. Padilha, D.M. Escriba, E. Materna-Morris, M. Rieth, M. Klimenkov, *Journal of Nuclear Materials* **362**, 132–138 (2007).
- [76] E.O. Hall, S.H. Algie, *Metallurgical Reviews* **11**, 61–88 (1966).
- [77] T.P.S. Gill, M. Vijayalakshmi, J.B. Gnanamoorthy, K.A. Padmanabhan, *Welding Journal* **65**, 122s–128s (1986).
- [78] L.K. Singhal, J.W. Martin, P. Duhaj, *Journal of the Iron and Steel Institute* **207**, 1382 (1969).
- [79] B. Hattersley, M.H. Lewis, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **10**, 1075–1079 (1964).
- [80] H.C. Vacher, C.J. Bechtoldt, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **53**, 67 (1954).
- [81] K. Saeidi, X. Gao, F. Lofaj, L. Kvetková, Z.J. Shen, *Journal of Alloys and Compounds* **633**, 463–469 (2015).
- [82] J.M. Vitek, S.A. David, *Welding Journal* **65**, (1986).
- [83] K. Ravindranath, S.N. Malhotra, *Corrosion* **50**, 318–328 (1994).
- [84] A.J. Strutt, K.S. Vecchio, *Metallurgical and Materials Transactions A* **30**, 355–362 (1999).
- [85] C. Parrens, PhD Thesis, INP Toulouse, (2017).
- [86] H.R. Kautz, H. Gerlach, *Archiv Für Das Eisenhüttenwesen* **39**, 151–158 (1968).
- [87] N. Bouquet, PhD Thesis, Université de Bourgogne, (2014).
- [88] J. Lai, C.A.P. Horton, *Materials Science and Engineering* **54**, 285–289 (1982).
- [89] J. YONG, J. HONG, *Journal Of Nuclear Materials* **278**, 242–250 (2000).
- [90] B. Sasmal, *Proceeding of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations*, Warrendale, Pa.: Metallurgical Society of AIME, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, USA, 1981, pp. pp. 775–779.
- [91] A. Kelly, R.B. Nicholson, *Precipitation hardening*, Oxford: Pergamon Press, 1963.
- [92] P.K. Koh, *Trans. AIME* **197**, 339–343 (1953).
- [93] P.A. Blenkinsop, J. Nutting, *Journal of the Iron and Steel Institute* **205**, 953–958 (1967).
- [94] P. Duhaj, J. Ivan, E. Makovicky, *Journal of the Iron and Steel Institute* **206**, 1245–1251 (1968).
- [95] J.E. Spruiell, J.A. Scott, C.S. Ary, R.L. Hardin, *Metallurgical Transactions* **4**, 1533–1544 (1973).



- [96] R.L. Plaut, C. Herrera, D.M. Escriba, P.R. Rios, A.F. Padilha, *Materials Research* **10**, 453–460 (2007).
- [97] N. Ohno, M. Kawabata, J. Naganuma, *International Journal of Plasticity* **6**, 315–327 (1990).
- [98] W.M. Tucho, V.H. Lysne, H. Austbø, A. Sjolyst-Kverneland, V. Hansen, *Journal of Alloys and Compounds* **740**, 910–925 (2018).
- [99] Y. Liu, Y. Yang, S. Mai, D. Wang, C. Song, *Materials & Design* **87**, 797–806 (2015).
- [100] M. Ziętała, T. Durejko, M. Polanski, *et al.*, *Materials Science and Engineering: A* **677**, 1–10 (2016).
- [101] A. Ahmadi, R. Mirzaeifar, N.S. Moghaddam, A.S. Turabi, H.E. Karaca, M. Elahinia, *Materials & Design* **112**, 328–338 (2016).
- [102] P. Sarrazin, J. Philibert, J. Fouletier, A. Galerie, *Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique*, 1ère édition, EDP Sciences, 2000.
- [103] L. Antoni, A. Galerie, *Editions Techniques de l'Ingénieur*, M4221 (2003).
- [104] C. Xu, W. Gao, *Materials Research Innovations* **3**, 231–235 (2000).
- [105] P. Kofstad, *High temperature corrosion*, Second Edition, Elsevier Applied Science, New-York, 1988.
- [106] V. Parry, *Editions Techniques de l'Ingénieur*, M4220 V2 (2015).
- [107] D. Monceau, B. Pieraggi, *Oxidation of Metals* **50**, 477–493 (1998).
- [108] 316 / 316L STAINLESS STEEL, Product Data Bulletin, [https://www.aksteel.com/sites/default/files/2018-01/316316L201706\\_2.pdf](https://www.aksteel.com/sites/default/files/2018-01/316316L201706_2.pdf)[https://www.aksteel.com/sites/default/files/2018-01/316316L201706\\_2.pdf](https://www.aksteel.com/sites/default/files/2018-01/316316L201706_2.pdf), 2016.
- [109] 316L 1.4404 - Austenitic - Stainless Steel, <https://www.aperam.com/product/316l-1-4404/>, 2012.
- [110] S. El Messki, PhD Thesis, Université Blaise Pascal, (2007).
- [111] S.B. Afia, PhD Thesis, Université de Technologie de Troyes, (2016).
- [112] M. Ziomek-Moroz, B.S. Covino, S.D. Cramer, *et al.*, Study of scale formation on AISI 316L in simulated solid oxide fuel cell bi-polar environments, *Proceedings of the 29th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*, Clerwater, United States, 2004.
- [113] M. Ziomek-Moroz, B.S. Covino, G.R. Holcomb, *et al.*, Oxidation Resistance of Low Carbon Stainless Steel for Applications in Solid Oxide Fuel Cells, *Proceedings of Fuel Cells: Materials, Processing, and Manufacturing Technologies Symposium Held at ASM Materials Solution Conference*, Pittsburgh, PA, United States, 2003.
- [114] G.R. Holcomb, M. Ziomek-Moroz, S.D. Cramer, B.S. Covino, S.J. Bullard, *Journal of Materials Engineering and Performance* **15**, 404–409 (2006).
- [115] J. Yuan, W. Wang, H. Zhang, L. Zhu, S. Zhu, F. Wang, *Corrosion Science* **109**, 36–42 (2016).
- [116] Z. Yu, M. Chen, C. Shen, S. Zhu, F. Wang, *Corrosion Science* **121**, 105–115 (2017).
- [117] R. Rolland, PhD Thesis, Université Blaise Pascal, (2012).
- [118] X. Peng, J. Yan, Y. Zhou, F. Wang, *Acta Materialia* **53**, 5079–5088 (2005).
- [119] N. Otsuka, Y. Shida, H. Fujikawa, *Oxidation of Metals* **32**, 13–45 (1989).
- [120] F. Liu, J.E. Tang, H. Asteman, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, M. Halvarsson, *Oxidation of Metals* **71**, 77–105 (2009).
- [121] H. Hooshyar, T. Jonsson, J. Hall, J.-E. Svensson, L.G. Johansson, J. Liske, *Oxidation of Metals* **85**, 321–342 (2016).
- [122] G. Han, Z. Lu, X. Ru, J. Chen, J. Zhang, T. Shoji, *Corrosion Science* **106**, 157–171 (2016).
- [123] A. Galerie, S. Henry, Y. Wouters, M. Mermoux, J.-P. Petit, L. Antoni, *Materials at High Temperatures* **22**, 105–112 (2005).
- [124] C.T. Fujii, R.A. Meussner, *Journal of The Electrochemical Society* **111**, 1215 (1964).
- [125] C.T. Fujii, R.A. Meussner, *Journal of The Electrochemical Society* **110**, 1195 (1963).
- [126] H.E. Evans, A.T. Donaldson, T.C. Gilmour, *Oxidation of Metals* **52**, 379–402 (1999).

- [127] E. Essuman, G.H. Meier, J. Žurek, M. Hänsel, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Scripta Materialia* **57**, 845–848 (2007).
- [128] S.-Y. Cheng, S.-L. Kuan, W.-T. Tsai, *Corrosion Science* **48**, 634–649 (2006).
- [129] H. Buscail, R. Rolland, S. Perrier, *Annales de Chimie Science Des Matériaux* **39**, 107–114 (2015).
- [130] S. Chevalier, J. Favergeon, Influence of Water Vapor on High-Temperature Oxidation of Chromia-Forming Materials, *French Activity on High Temperature Corrosion in Water Vapor*, Trans Tech Publications, Switzerland, 2014.
- [131] S. Jianian, Z. Longjiang, L. Tiefan, *Oxidation of Metals* **48**, 347–356 (1997).
- [132] J. Ehlers, D.J. Young, E.J. Smaardijk, *et al.*, *Corrosion Science* **48**, 3428–3454 (2006).
- [133] Y. Ikeda, K. Nii, *Oxidation of Metals* **12**, 487–502 (1978).
- [134] Y. Behnamian, A. Mostafaei, A. Kohandehghan, *et al.*, *Corrosion Science* **106**, 188–207 (2016).
- [135] Y. Behnamian, A. Mostafaei, A. Kohandehghan, *et al.*, *Materials Characterization* **131**, 532–543 (2017).
- [136] Y. Behnamian, A. Mostafaei, A. Kohandehghan, *et al.*, *The Journal of Supercritical Fluids* **127**, 191–199 (2017).
- [137] K.I. Choudhry, S. Mahboubi, G.A. Botton, J.R. Kish, I.M. Svishchev, *Corrosion Science* **100**, 222–230 (2015).
- [138] M. Nezakat, H. Akhiani, S. Penttilä, S.M. Sabet, J. Szpunar, *Corrosion Science* **94**, 197–206 (2015).
- [139] M. Sun, X. Wu, Z. Zhang, E.-H. Han, *Corrosion Science* **51**, 1069–1072 (2009).
- [140] R.P. Matthews, R.D. Knusten, J.E. Westraadt, T. Couvant, *Corrosion Science* **125**, 175–183 (2017).
- [141] H.G. Simms, PhD Thesis, University of Birmingham, (2011).
- [142] S. Molin, M. Gazda, B. Kusz, P. Jasinski, *Journal of the European Ceramic Society* **29**, 757–762 (2009).
- [143] K. Hilpert, *Journal of The Electrochemical Society* **143**, 3642 (1996).
- [144] T. Ericsson, *Oxidation of Metals* **2**, 173–205 (1970).
- [145] H. Asteman, *Oxidation of Metals* **54**, 11–26 (2000).
- [146] H. Asteman, *Oxidation of Metals* **52**, 95–111 (1998).
- [147] H. Asteman, *Oxidation of Metals* **57**, 193–215 (2002).
- [148] E.J. Opila, *Materials Science Forum* **461–464**, 765–774 (2004).
- [149] A. Yamauchi, K. Kurokawa, H. Takahashi, *Oxidation of Metals* **59**, 11 (2003).
- [150] Y. Ikeda, K. Nii, *Transactions of National Research Institute for Metals* **26**, 52–62 (1984).
- [151] T. Norby, *Studies in Inorganic Chemistry* **9**, 101–142 (1989).
- [152] A. Galerie, Y. Wouters, M. Caillet, *Materials Science Forum* **369–372**, 231–238 (2001).
- [153] E.J. Opila, N.S. Jacobson, D.L. Myers, E.H. Copland, *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* **58**, 22–28 (2006).
- [154] C.S. Tedmon, Jr, *Journal of The Electrochemical Society* **113**, 766–768 (1966).
- [155] P. Berthod, *Oxidation of Metals* **64**, 235–252 (2005).
- [156] W.C. Hagel, *Trans. ASM* **56**, 583–599 (1963).
- [157] G.H. Meier, *Materials Science and Engineering: A* **120–121**, 1–11 (1989).
- [158] J. Yan, Y. Gao, Y. Gu, *et al.*, *Oxidation of Metals* **85**, 409–424 (2016).
- [159] L. Bucher, PhD Thesis, Ecole National Supérieure des Mines de Paris, (2004).
- [160] L. Antoni, *Materials Science Forum* **369–372**, 345–352 (2001).
- [161] F.J. Pérez, F. Pedraza, C. Sanz, M.P. Hierro, C. Gomez, *Materials and Corrosion* **53**, 231–238 (2002).
- [162] A. Moccari, S.I. Ali, *British Corrosion Journal* **14**, 91–96 (1979).
- [163] D. Monceau, D. Poquillon, *Oxidation of Metals* **61**, 143–163 (2004).
- [164] A. Bautista, F. Velasco, M. Campos, M.E. Rabanal, J.M. Torralba, *Oxidation of Metals* **59**, 373–393 (2003).
- [165] V.F.C. Lins, M.M.R. Castro, R.Z. Domingues, T. Matencio, *Chemical Engineering & Technology* **33**, 334–340 (2010).
- [166] L. Antoni, B. Baroux, *Revue de Métallurgie* **99**, 177–188 (2002).

- [167] M. de F. Salgado, S.C.S. Rodrigues, D.M. Santos, A.S. Brandim, V.F.C. Lins, *Engineering Failure Analysis* **79**, 89–97 (2017).
- [168] V.F. de Souza, A.J. Araújo, J.L. do N. Santos, C.A.D. Rovere, A.M. de S. Malafaia, *Materials Research* **20**, 365–373 (2017).
- [169] A. Safikhani, M. Esmailian, T. Tinatiseresht, G.B. Darband, *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 6045–6052 (2016).
- [170] E. Fedorova, M. Braccini, V. Parry, *et al.*, *Corrosion Science* **103**, 145–156 (2016).
- [171] D. Li, Q. Dai, X. Cheng, R. Wang, Y. Huang, *Journal of Iron and Steel Research, International* **19**, 74–78 (2012).
- [172] K. Geenen, A. Röttger, W. Theisen, *Materials and Corrosion* **68**, 764–775 (2017).
- [173] S. Ha, D. Lin, Y. Shin, *et al.*, *Korean Journal of Metals and Materials* **54**, 732–742 (2016).
- [174] B. Flipon, L.G. de la Cruz, E. Hug, C. Keller, F. Barbe, *AIP Conference Proceedings* **1896**, 200007 (2017).
- [175] F. Bartolomeu, M. Buciumeanu, E. Pinto, *et al.*, *Additive Manufacturing* **16**, 81–89 (2017).
- [176] M. Turner, S. Biamino, G. Baudana, *et al.*, *Journal of Materials Engineering and Performance* **24**, 3982–3988 (2015).
- [177] Y. Zhou, S.F. Wen, B. Song, *et al.*, *Materials & Design* **89**, 1199–1204 (2016).
- [178] R.W. Bush, C.A. Brice, *Materials Science and Engineering: A* **554**, 12–21 (2012).
- [179] A. Casadebaigt, J. Hugues, D. Monceau, *Oxidation of Metals* **90**, 633–648 (2018).
- [180] Q. Jia, D. Gu, *Optics & Laser Technology* **62**, 161–171 (2014).
- [181] C. Juillet, A. Oudriss, J. Balmain, X. Feaugas, F. Pedraza, *Corrosion Science* **142**, 266–276 (2018).
- [182] Z. Min, S.N. Parbat, L. Yang, B. Kang, M.K. Chyu, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **140**, 062101 (2018).
- [183] T. Sanviemvongsak, D. Monceau, B. Macquaire, *Corrosion Science* **141**, 127–145 (2018).
- [184] M.C. Kuner, M. Romedenne, P. Fernandez-Zelaia, S. Dryepontd, *Additive Manufacturing* **36**, 101431 (2020).
- [185] M. Romedenne, R. Pillai, M. Kirka, S. Dryepontd, *Corrosion Science* **171**, 108647 (2020).
- [186] R. Łyszkowski, *Materials* **8**, 1499–1512 (2015).
- [187] C. Man, Z. Duan, Z. Cui, *et al.*, *Materials Letters* **243**, 157–160 (2019).
- [188] O.O. Salman, C. Gammer, A.K. Chaubey, J. Eckert, S. Scudino, *Materials Science and Engineering: A* **748**, 205–212 (2019).
- [189] X. Lou, M.A. Othon, R.B. Rebak, *Corrosion Science* **127**, 120–130 (2017).
- [190] X. Lou, M. Song, P.W. Emigh, M.A. Othon, P.L. Andresen, *Corrosion Science* **128**, 140–153 (2017).
- [191] M. s. I.N. Kamariah, W.S.W. Harun, N.Z. Khalil, F. Ahmad, M. Ismail, S. Sharif, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **257**, 012021 (2017).
- [192] E. De Bruycker, M. Montero-Sistiaga, F. Thielemans, K. Vanmeensel, *Materials Sciences and Applications* **8**, 223–233 (2017).
- [193] D. Kong, *Electrochimica Acta* **276**, 293–303 (2018).
- [194] A.-H. Puichaud, C. Flament, A. Chniouel, *et al.*, *EPJ Nuclear Sciences & Technologies* **5**, 23 (2019).
- [195] A. Riemer, S. Leuders, M. Thöne, H.A. Richard, T. Tröster, T. Niendorf, *Engineering Fracture Mechanics* **120**, 15–25 (2014).
- [196] K. Saeidi, M. Neikter, J. Olsen, Z.J. Shen, F. Akhtar, *Materials & Design* **135**, 1–8 (2017).
- [197] E. Tascioglu, Y. Karabulut, Y. Kaynak, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **107**, 1947–1956 (2020).
- [198] M.L.M. Sistiaga, S. Nardone, C. Hautfenne, J.V. Humbeeck, Effect of Heat Treatment Of 316L Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting (SLM), *Proceedings of the 27th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium - An Additive Manufacturing Conference*, Texas, United States, 2016.

- [199] K. Saeidi, F. Akhtar, Microstructure-Tailored Stainless Steels with High Mechanical Performance at Elevated Temperature, *Chapter 7 in: Stainless Steels and Alloys*, Zoia Duiagina, Intechopen, 2018.
- [200] D. Kong, *Materials Letters* **235**, 1–5 (2019).
- [201] D. Kong, C. Dong, X. Ni, *et al.*, *Journal of Materials Science & Technology* **35**, 1499–1507 (2019).
- [202] F. Yan, W. Xiong, E. Faierson, *Materials* **10**, 1260 (2017).
- [203] F. Yan, W. Xiong, E. Faierson, G.B. Olson, *Scripta Materialia* **155**, 104–108 (2018).
- [204] A. Bautista, F. Velasco, J. Abenojar, *Corrosion Science* **45**, 1343–1354 (2003).
- [205] S. Lal, G.S. Upadhyaya, *Oxidation of Metals* **32**, 317–335 (1989).
- [206] J.-P. Lee, J.-H. Hong, D. Park, I.-S. Ahn, *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute* **22**, 52–59 (2015).
- [207] J.-P. Lee, D. Park, J.-H. Hong, I.S. Ahn, *Journal of Korean Power Metallurgy Institute* **22**, 271–277 (2015).
- [208] C. Moral, A. Bautista, *Materials Science Forum* **727–728**, 108–113 (2012).
- [209] M.P. Phaniraj, D.-I. Kim, J.-H. Shim, Y.W. Cho, *Corrosion Science* **52**, 3573–3576 (2010).
- [210] A.V.C. Sobral, M.P. Hierro, W.R. Jr, C.V. Franco, *Materials and Corrosion* **51**, 791–796 (2000).
- [211] H.S. Kim, J.P. Lee, D.K. Park, I.S. Ahn, *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute* **20**, 432–438 (2013).
- [212] M. Peruzzo, T.D. Beux, M.F.C. Ordoñez, R.M. Souza, M.C.M. Farias, *Corrosion Science* **129**, 26–37 (2017).
- [213] L. Guyout, PhD Thesis, Université de Bourgogne Franche-Comté, (2015).
- [214] M. Berthaud, Université de Bourgogne Franche-Comté, (2018).
- [215] M.R. Ardigo, PhD Thesis, Université de Bourgogne, (2012).
- [216] B. Beausir, J.-J. Fundenberger, Analysis tools for electron and x-ray diffraction, atex-software, Université de Lorraine-Metz, 2017.
- [217] I.C. Noyan, J.B. Cohen, Residual stress: measurement by diffraction and interpretation, Springer-Verlag, New York, 1987.
- [218] T. Jonsson, S. Karlsson, H. Hooshyar, *et al.*, *Oxidation of Metals* **85**, 509–536 (2016).
- [219] H. Sun, Q. He, Z. Zhou, M. Wang, G. Zhang, S. Li, *Journal of Iron and Steel Research International* **23**, 393–400 (2016).
- [220] F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, *Oxidation of Metals* **44**, 113–145 (1995).
- [221] R.E. Lobnig, H.P. Schmidt, K. Hennesen, H.J. Grabke, *Oxidation of Metals* **37**, 81–93 (1992).
- [222] Y. Parsa, PhD Thesis, Université de Grenoble, (2018).
- [223] S. Hallström, M. Halvarsson, L. Höglund, T. Jonsson, J. Ågren, *Solid State Ionics* **240**, 41–50 (2013).
- [224] S. Chevalier, C. Valot, G. Bonnet, J.C. Colson, J.P. Larpin, *Materials Science & Engineering A* **1–2**, 257–264 (2003).
- [225] S. Fontana, PhD Thesis, Université de Bourgogne, (2009).
- [226] P. Kofstad, *Elsevier Applied Science Publishers, Crown House, Linton Road, Barking, Essex IG 11 8 JU, UK*, 1988. (1988).
- [227] M. Ardigo, I. Popa, S. Chevalier, S. Weber, O. Heintz, M. Vilasi, *Oxidation of Metals* **79**, (2012).
- [228] S. Fontana, S. Chevalier, G. Caboche, *Oxidation of Metals* **78**, 307–328 (2012).
- [229] S. Guillou, PhD Thesis, (n.d.).
- [230] S. Chevalier, Traitements de surface et nouveaux matériaux, Editions Universitaires de Dijon, 2007.
- [231] K.P. Lillerud, P. Kofstad, *Journal of The Electrochemical Society* **127**, 2397 (1980).
- [232] R. Sachitanand, M. Sattari, J.-E. Svensson, J. Froitzheim, *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, 15328–15334 (2013).
- [233] B. Hua, Y. Kong, W. Zhang, J. Pu, B. Chi, L. Jian, *Journal of Power Sources* **196**, 7627–7638 (2011).

- [234] H. Buscail, S. El Messki, F. Riffard, S. Perrier, R. Cueff, C. Issartel, *Journal of Materials Science* **43**, 6960–6966 (2008).
- [235] H. Buscail, S. El Messki, F. Riffard, S. Perrier, C. Issartel, *Oxidation of Metals* **75**, 27–39 (2011).
- [236] H. Buscail, S.E. Messki, F. Riffard, *et al.*, *Materials Chemistry and Physics* **111**, 491–496 (2008).
- [237] S. Benafia, D. Retraint, S. Yapi Brou, B. Panicaud, J.L. Grosseau Poussard, *Corrosion Science* **136**, 188–200 (2018).
- [238] E. Frutos, P. Adeva, J.L. González-Carrasco, P. Pérez, *Surface and Coatings Technology* **236**, 188–199 (2013).
- [239] S.N. Basu, G.J. Yurek, *Oxidation of Metals* **36**, 281–315 (1991).
- [240] T. Gheno, PhD Thesis, INP Toulouse, (2012).
- [241] T. Gheno, D. Monceau, D.J. Young, *Corrosion Science* **222–233** (2012).
- [242] M. Halvarsson, J.E. Tang, H. Asteman, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, *Corrosion Science* **48**, 2014–2035 (2006).
- [243] A. Col, PhD Thesis, Université Grenoble Alpes, (2006).
- [244] A. Col, V. Parry, C. Pascal, *Corrosion Science* **114**, 17–27 (2017).
- [245] A.F. Smith, *Metal Science* **9**, 375–378 (1975).
- [246] Z. Tókei, K. Hennesen, H. Viehhaus, H.J. Grabke, *Materials Science and Technology* **16**, 1129–1138 (2000).
- [247] S. Baleix, G. Bernhart, P. Lours, *Materials Science and Engineering: A* **327**, 155–166 (2002).
- [248] P.I. Williams, R.G. Faulkner, *Journal of Materials Science* **22**, 3537–3542 (1987).
- [249] R.A. Perkins, *Metallurgical Transactions* **4**, 2535 (1973).
- [250] H.S. Daruvala, K.R. Bube, *Journal of Nuclear Materials* **87**, 211–213 (1979).
- [251] H. Nickel, Y. Wouters, M. Thiele, W.J. Quadackers, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **361**, 540–544 (1998).
- [252] I. Popa, Use of synchrotron beam for evaluating the influence of water vapor on the corrosion of metallic materials, *French Activity on High Temperature Corrosion in Water Vapor*, Trans Tech Publications, 2014, pp. pp. 154–159.
- [253] S.J. Rothman, L.J. Nowicki, G.E. Murch, *Journal of Physics F: Metal Physics* **10**, 383–398 (1980).
- [254] N. Patibandla, T.A. Ramanarayanan, F. Cosandey, *Journal of The Electrochemical Society* **138**, 2176 (1991).
- [255] T.A. Ramanarayanan, R. Ayer, R. Petkovic-Luton, D.P. Leta, *Oxidation of Metals* **29**, 445–472 (1988).
- [256] A.W. Bowen, G.M. Leak, *Metallurgical Transactions* **1**, 2767–2773 (1970).
- [257] T. Brylewski, J. Prazuch, K. Przybylski, *Bull* **61**, 221 (2000).
- [258] T.D. Nguyen, J. Zhang, D.J. Young, *Oxidation of Metals* **81**, 549–574 (2014).
- [259] M.A.E. Jepson, PhD Thesis, Loughborough University, (2008).
- [260] N. Karimi, F. Riffard, F. Rabaste, *et al.*, *Applied Surface Science* **254**, 2292–2299 (2008).
- [261] L. Bataillou, PhD Thesis, INP Toulouse, (2019).
- [262] T. Perez, PhD Thesis, Université de Lorraine, (2019).
- [263] H.E. Evans, D.A. Hilton, R.A. Holm, S.J. Webster, *Oxidation of Metals* **19**, 1–18 (1983).
- [264] H.E. Evans, D.A. Hilton, R.A. Holm, S.J. Webster, *Oxidation of Metals* **14**, 235–247 (1980).
- [265] M. Calmunger, R. Eriksson, G. Chai, S. Johansson, J.J. Moverare, *Corrosion Science* **100**, 524–534 (2015).
- [266] A.N. Hansson, K. Pantleon, F.B. Grummen, M.A.J. Somers, *Oxidation of Metals* **73**, 289–309 (2010).
- [267] H. Hindam, D.P. Whittle, *Oxidation of Metals* **18**, 245–284 (1982).
- [268] J.E. Croll, G.R. Wallwork, *Oxidation of Metals* **4**, 121–140 (1972).
- [269] T. Perez, J. Ghanbaja, S. Mathieu, L. Latu-Romain, M. Vilasi, Y. Wouters, *Scripta Materialia* **178**, 176–180 (2020).

- [270] T. Perez, L. Latu-Romain, R. Podor, *et al.*, *Oxidation of Metals* **89**, 781–795 (2018).
- [271] L. Bataillou, C. Desgranges, L. Martinelli, D. Monceau, *Corrosion Science* **136**, 148–160 (2018).
- [272] P. Jian, L. Jian, H. Bing, G. Xie, *Journal of Power Sources* **158**, 354–360 (2006).
- [273] Z. Yang, G.-G. Xia, C.-M. Wang, *et al.*, *Journal of Power Sources* **183**, 660–667 (2008).
- [274] M. Kemdehoundja, J.F. Dinhut, J.L. Grosseau-Poussard, M. Jeannin, *Materials Science and Engineering: A* **435–436**, 666–671 (2006).
- [275] G. Calvarin, A.M. Huntz, A. Hugot Le Goff, S. Joiret, M.C. Bernard, *Scripta Materialia* **38**, 1649–1658 (1998).
- [276] A.M. Huntz, A. Piant, J.L. Lebrun, S. Daghigh, *Materials Science and Engineering: A* **248**, 44–55 (1998).
- [277] F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, *et al.*, *Materials Science Forum* **461–464**, 175–182 (2004).
- [278] H. Asteman, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, *Oxidation of Metals* **57**, 193–216 (2002).
- [279] G.R. Holcomb, D.E. Alman, *Scripta Materialia* **54**, 1821–1825 (2006).
- [280] E. Konyshva, U. Seeling, A. Besmehn, L. Singheiser, K. Hilpert, *Journal of Materials Science* **42**, 5778–5784 (2007).
- [281] A.S. Khanna, P. Kofstad, *Proceeding of the 11th International Corrosion Congress: Innovation and Technology Transfer for Corrosion Control and the 159th Event of the European Federation of Corrosion*, Florence, Italia, 1990.
- [282] S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, *Progress in Materials Science* **53**, 775–837 (2008).
- [283] H. Buscail, R. Rolland, S. Perrier, *Corrosion Engineering, Science and Technology* **49**, 169–179 (2014).
- [284] A. Galerie, F. Toscan, M. Dupeux, *et al.*, *Materials Research* **7**, 81–88 (2004).
- [285] J.S. Dunning, D.E. Alman, J.C. Rawers, *Oxidation of Metals* **57**, 409–425 (2002).
- [286] D.L. Douglass, J.S. Armijo, *Oxidation of Metals* **2**, 207–231 (1970).
- [287] F.J. Pérez, M.J. Cristóbal, M.P. Hierro, F. Pedraza, *Surface and Coatings Technology* **120–121**, 442–447 (1999).
- [288] B. Li, B. Gleeson, *Oxidation of Metals* **65**, 101–122 (2006).
- [289] F.H. Stott, G.J. Gabriel, F.I. Wei, G.C. Wood, *Materials and Corrosion/Werkstoffe Und Korrosion* **38**, 521–531 (1987).
- [290] A. Kumar, D.L. Douglass, *Oxidation of Metals* **10**, 1–22 (1976).
- [291] H.S. Daruvala, K.R. Bube, *Materials Science and Engineering* **41**, 293–295 (1979).
- [292] L. Lutterotti, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **268**, 334–340 (2010).
- [293] X. Wang, F. Fan, J.A. Szpunar, L. Zhang, *Materials Characterization* **107**, 33–42 (2015).
- [294] V. Trindade, H.-J. Christ, U. Krupp, *Oxidation of Metals* **73**, 551–563 (2010).
- [295] D.R. Baer, M.D. Merz, *Metallurgical Transactions A* **11**, 1973–1980 (1980).
- [296] S. Samal, S.K. Mitra, *Metallurgical and Materials Transactions A* **46**, 3324–3332 (2015).
- [297] L.P. Bonfrisco, M. Frary, *Journal of Materials Science* **45**, 1663–1671 (2010).
- [298] O. Gokcekaya, N. Hayashi, T. Ishimoto, K. Ueda, T. Narushima, T. Nakano, *Additive Manufacturing* **36**, 101624 (2020).
- [299] F. Czerwinski, A. Zhilyaev, J.A. Szpunar, *Corrosion Science* **41**, 1703–1713 (1999).
- [300] S.P. Chenakin, *Applied Surface Science* **84**, 91–96 (1995).
- [301] D. Caplan, G.I. Sproule, *Oxidation of Metals* **9**, 459–472 (1975).
- [302] Z.Q. Cao, H.J. Sun, J. Lu, K. Zhang, Y. Sun, *Corrosion Science* **80**, 184–190 (2014).
- [303] X. Wang, J. Muñoz-Lerma, O. Sanchez-Mata, M. Shandiz, M. Brochu, *Materials Science and Engineering A* **736**, 27–40 (2018).
- [304] K. Saeidi, Stainless steels fabricated by laser melting scaled-down structural hierarchies and microstructural heterogeneities, Department of Materials and Environmental Chemistry (MMK), Stockholm University, Stockholm, 2016.
- [305] B. Song, S. Dong, P. Coddet, H. Liao, C. Coddet, *Materials & Design* **53**, 1–7 (2014).
- [306] H. Yu, J. Yang, J. Yin, Z. Wang, X. Zeng, *Materials Science and Engineering: A* **695**, 92–100 (2017).

- [307] Y.M. Wang, T. Voisin, J.T. McKeown, *et al.*, *Nature Materials* **17**, 63–71 (2018).
- [308] V.B. Trindade, U. Krupp, B.Z. Hanjari, S. Yang, H.-J. Christ, *Materials Research* **8**, 371–375 (2005).
- [309] J.-H. Kim, D.-I. Kim, S. Suwas, E. Fleury, K.-W. Yi, *Oxidation of Metals* **79**, 239–247 (2013).
- [310] R.C. Lobb, H.E. Evans, *Metal Science* **15**, 267–274 (1981).
- [311] P. Guiraldenq, *Editions Techniques de l'Ingénieur M55-V3* 48 (1994).
- [312] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metallurgica* **1**, 22–31 (1953).
- [313] M. Ma, Z. Wang, D. Wang, X. Zeng, *Optics & Laser Technology* **45**, 209–216 (2013).
- [314] Y. Kaynak, O. Kitay, *Journal of Manufacturing and Materials Processing* **2**, 36 (2018).
- [315] N.C. Popa, *Journal of Applied Crystallography* **31**, 176–180 (1998).
- [316] B.E. Warren, B.L. Averbach, *Journal of Applied Physics* **23**, 497–497 (1952).
- [317] H.J. Grabke, J. Woltersdorf, *Oxidation of Metals* **50**, 241–254 (1998).
- [318] Y. Madi, E. Salhi, F. Charlot, A. Galerie, Y. Wouters, *Oxidation of Metals* **75**, 167–181 (2011).
- [319] M.R. Ardigo-Besnard, I. Popa, O. Heintz, *et al.*, *Applied Surface Science* **412**, 196–206 (2017).
- [320] M. Payet, L. Marchetti, M. Tabarant, F. Jomard, J.-P. Chevalier, *Corrosion Science* **157**, 157–166 (2019).
- [321] S. Pour-Ali, M. Weiser, N.T. Nguyen, A. Kiani-Rashid, A. Babakhani, S. Virtanen, *Corrosion Science* **163**, 108282 (2019).
- [322] S. Pour-Ali, A.-R. Kiani-Rashid, A. Babakhani, M. Norouzi, S. Virtanen, *Corrosion Science* **147**, 231–245 (2019).
- [323] F.H. Stott, P.K.N. Bartlett, G.C. Wood, *Materials Science and Engineering* **88**, 163–169 (1987).
- [324] S. Penttilä, A. Toivonen, J. Li, W. Zheng, R. Novotny, *The Journal of Supercritical Fluids* **81**, 157–163 (2013).
- [325] W.J. Quadackers, J. Żurek, 1.17 - Oxidation in Steam and Steam/Hydrogen Environments, B. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, *et al.* (Eds.), *Shreir's Corrosion*, Elsevier, Oxford, 2010, pp. pp. 407–456.
- [326] T. Gheno, C. Desgranges, L. Martinelli, *Corrosion Science* **173**, 1–14 (2020).
- [327] C. Ostwald, H.J. Grabke, *Corrosion Science* **46**, 1113–1127 (2004).
- [328] V. Parry, A. Col, C. Pascal, Improvement in long-term oxidation resistance of AISI 304L by cold working, Matsue, Japan, 2018, p. pp. 4.
- [329] J.W. Bray, *ASM Handbook* **2**, (1990).
- [330] S.S. Kumar, S. E S, S.B. Chandrasekhar, S.K. Karak, *Materials Research* **19**, 175–182 (2016).
- [331] I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust, Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion, 3ed revised and enlarged edition, John Wiley&Sons, 1995.
- [332] M. Shimada, H. Kokawa, Z.J. Wang, Y.S. Sato, I. Karibe, *Acta Materialia* **50**, 2331–2341 (2002).
- [333] P. Lin, G. Palumbo, U. Erb, K.T. Aust, *Scripta Metallurgica et Materialia* **33**, 1387–1392 (1995).
- [334] S. Yamaura, Y. Igarashi, S. Tsurekawa, T. Watanabe, *Acta Materialia* **47**, 1163–1174 (1999).
- [335] E.M. Lehockey, G. Palumbo, P. Lin, A.M. Brennenstuhl, *Scripta Materialia* **36**, 1211–1218 (1997).
- [336] S. Tokita, H. Kokawa, S. Kodama, *et al.*, *Materials Today Communications* **25**, 101572 (2020).
- [337] F. Montheillet, *Editions Techniques de l'Ingénieur M3031-V1* 19 (2009).
- [338] M. Laleh, A.E. Hughes, W. Xu, *et al.*, *Corrosion Science* **161**, 108189 (2019).
- [339] Finley Marbury, Characterization of SLM Printed 316L Stainless Steel and Investigation of Micro Lattice Geometry., California Polytechnic State University, 2017.

- [340] P. Bajaj, A. Hariharan, A. Kini, P. Kuernsteiner, D. Raabe, E.A. Jaegle, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **772**, 138633 (2020).
- [341] Z. Sun, X. Tan, S.B. Tor, C.K. Chua, *NPG Asia Materials* **10**, 127–136 (2018).
- [342] E. Yasa, J.-P. Kruth, *Procedia Engineering* **19**, 389–395 (2011).
- [343] A. Chniouel, PhD Thesis, Paris-Saclay, (2019).
- [344] L. Liu, Q. Ding, Y. Zhong, *et al.*, *Materials Today* **21**, 354–361 (2018).
- [345] D. Kong, C. Dong, X. Ni, X. Li, *Materials Degradation* **3**, 1–14 (2019).
- [346] K. Saeidi, L. Kvetková, F. Lofaj, Z. Shen, *RSC Advances* **5**, 20747–20750 (2015).
- [347] J. Stubbins, B. Heuser, I. Robertson, H. Sehitoglu, P. Sofronis, A. Gewirth, Development of Austenitic ODS Strengthened Alloys for Very High Temperature Applications, 2015.
- [348] X. Guo, K. Chen, W. Gao, Z. Shen, L. Zhang, *Corrosion Science* **138**, 297–306 (2018).
- [349] O.T. Goncel, J. Stringer, D.P. Whittle, *Corrosion Science* **18**, 701–719 (1978).
- [350] G. Murry, *Editions Techniques de l'Ingénieur M300 V1* 34 (1993).
- [351] D. Raabe, 23 - Recovery and Recrystallization: Phenomena, Physics, Models, Simulation, D.E. Laughlin, K. Hono (Eds.), *Physical Metallurgy (Fifth Edition)*, Elsevier, Oxford, 2014, pp. pp. 2291–2397.
- [352] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, 2. impr, Pergamon, Oxford, 2002.
- [353] G.I. Taylor, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **145**, 362–387 (1934).
- [354] G. Saada, *Acta Metallurgica* **8**, 200–208 (1960).
- [355] P. Poupeau, *Editions Techniques de l'Ingénieur M1105-V1* 19 (1981).
- [356] D. Kong, C. Dong, X. Ni, *et al.*, *Journal of Materials Science & Technology* **35**, 1499–1507 (2019).
- [357] W. Assassa, P. Guiraldenq, *Metal Science* **12**, 123–128 (1978).
- [358] F.C. Frank, W.T. Read, *Physical Review* **79**, 722–723 (1950).
- [359] E. Orowan, *Institute of Metals, London* **451**, (1948).
- [360] G. Saada, *Acta Metallurgica* **8**, 841–847 (1960).
- [361] D.T. Hoelzer, B.A. Pint, I.G. Wright, *Journal of Nuclear Materials* **283–287**, 1306–1310 (2000).
- [362] T. Kaito, T. Narita, S. Ukai, Y. Matsuda, *Journal of Nuclear Materials* **329–333**, 1388–1392 (2004).
- [363] S. Li, Z. Zhou, M. Wang, *et al.*, *Journal of Physics: Conference Series* **419**, 012036 (2013).
- [364] R.W. Balluffi, R.F. Mehl, *Metallurgical Transactions A* **13**, 2069–2095 (1982).
- [365] D. Turnbull, R.E. Hoffman, *Acta Metallurgica* **2**, 419–426 (1954).
- [366] T. Skidmore, R.G. Buchheit, M.C. Juhas, *Scripta Materialia* **50**, 873–877 (2004).
- [367] H. Kühn, G. Baerö, H. Gleiter, *Acta Metallurgica* **27**, 959–963 (1979).
- [368] G.J. Yurek, D. Eisen, A. Garratt-Reed, *Metallurgical Transactions A* **13**, 473–485 (1982).
- [369] D.J. Bacon, Y.N. Osetsky, D. Rodney, Chapter 88 Dislocation–Obstacle Interactions at the Atomic Level, J.P. Hirth, L. Kubin (Eds.), *Dislocations in Solids*, Elsevier, 2009, pp. pp. 1–90.
- [370] D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to dislocations*, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford [Oxfordshire]; Boston, 2001.
- [371] C. Shin, M. Fivel, D. Rodney, R. Phillips, V. Shenoy, L. Dupuy, *Journal De Physique Iv - J PHYS IV* **11**, (2001).
- [372] M.J. Whelan, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **249**, 114–137 (1959).
- [373] D. Kuhlmann-Wilsdorf, N.R. Comins, *Materials Science and Engineering* **60**, 7–24 (1983).
- [374] G. Schoeck, *Philosophical Magazine* **90**, 629–636 (2010).
- [375] L. Proville, B. Bakó, *Acta Materialia* **58**, 5565–5571 (2010).
- [376] M. Praud, These de doctorat, Toulouse 3, (2012).
- [377] G. Daveau, PhD Thesis, Ecole centrale Paris, (2012).



[378] G. Palumbo, K.T. Aust, *Acta Metallurgica et Materialia* **38**, 2343–2352 (1990).

# Annexe A : Influence de l'orientation de la direction de fabrication par rapport à la surface exposée sur la réactivité des échantillons SLM

Comme décrit dans le **Chapitre II**, deux types d'échantillons SLM ont été fabriqués afin d'étudier l'impact de la direction de fabrication sur le comportement en oxydation : des murs verticaux et des barreaux dont ont été extraites des sections verticales et horizontales. Les surfaces exposées à l'air lors des tests d'oxydation sont parallèles à la direction de fabrication SLM pour les sections horizontales et perpendiculaires pour les murs et les sections verticales.

La surface exposée à l'air pouvant être parallèle ou perpendiculaire à la direction de fabrication dans le procédé SLM, l'impact de cette orientation sur le comportement à haute température a également été étudié dans ce travail. Pour cela, 3 types d'échantillons ont été considérés : sections horizontales, sections verticales et murs verticaux. La **Figure EE** présente leurs prises de masses surfaciques en fonction du temps d'exposition à l'air sec à différentes températures. La microstructure des barreaux SLM de 50 mm de hauteur risquant de ne pas être homogène sur toute cette hauteur, les sections horizontales (10 mm x 10 mm x 1 mm) ont été prélevées en haut, au milieu et en bas des barreaux, alors que des sections verticales (1 mm x 10 mm x 10 mm) ont été prélevées en haut et en bas des barreaux. L'analyse comparative des courbes de la **Figure EE** met clairement en évidence que la direction de fabrication n'a pas de réel impact sur la réactivité du 316L SLM dans les conditions étudiées. En effet, à 800°C, le mur et la section horizontale testés présentent des prises de masse très similaires. Le même constat peut être fait à 900°C malgré un écart légèrement plus significatif, dû à l'incertitude des mesures, mais qui reste nettement inférieur à celui mesuré par rapport aux échantillons laminés et mis en évidence dans la **Figure III-1**.

A 1000°C, la réactivité des sections horizontales et verticales reste très similaire, montrant une nouvelle fois que l'orientation de la surface SLM exposée à l'air n'a pas d'impact sur la réactivité. Cependant, la réactivité du mur SLM est plus importante que celle des deux types de sections. Cette différence provient du nombre important de pores ouverts présents à la surface des murs SLM, pores qui ne peuvent pas être complètement éliminés lors du processus de polissage. Cette porosité ouverte augmente la surface réelle exposée par rapport à la surface déterminée au pied à coulisse. Par conséquent, sur la courbe de prise de masse du mur SLM oxydé pendant 100 h à 1000°C, la surface  $A$  utilisée pour calculer  $\Delta m/A$  est sous-estimée, ce qui se traduit par une prise de masse et une vitesse d'oxydation nettement supérieures à celle des sections. En effet, la caractérisation des produits de corrosions des trois types d'échantillons SLM oxydés à 1000°C a montré des natures, des morphologies, ainsi que des épaisseurs d'oxydes identiques confirmant cette analyse.

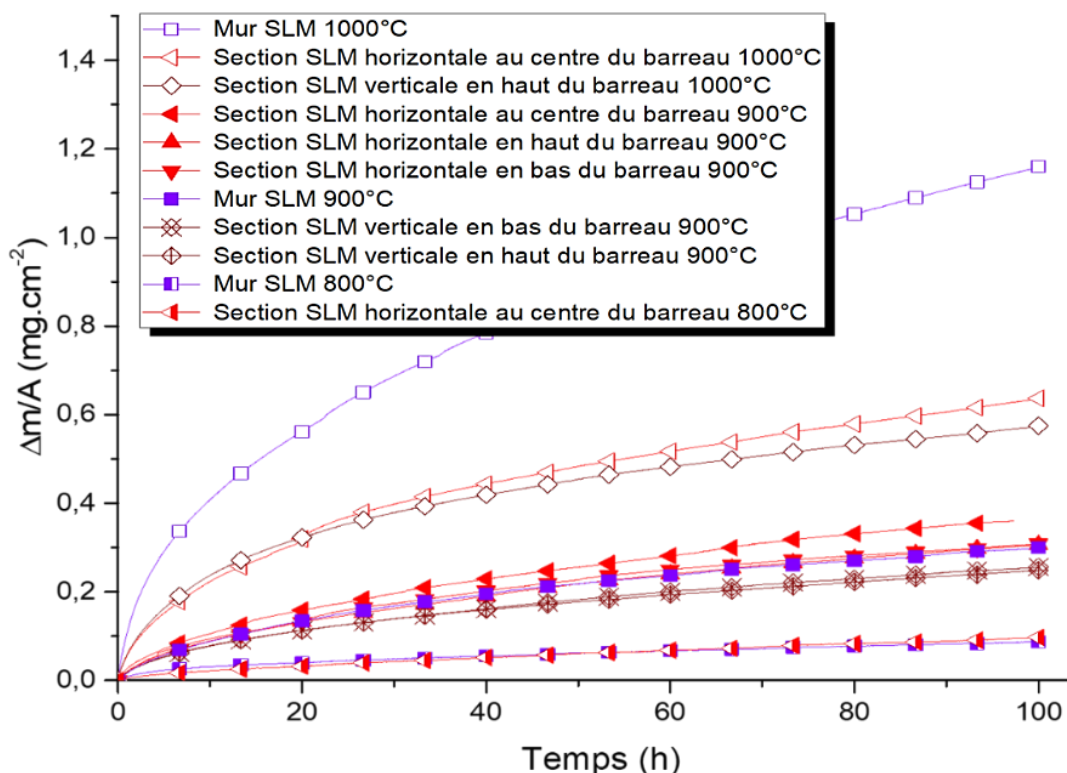


Figure EE : Courbes de prises de masses en fonction du temps lors de l'exposition sous air sec des différents échantillons SLM

Les valeurs des constantes de vitesses paraboliques, présentées dans le **Tableau k**, sont en accord avec les courbes de prises de masses de la **Figure EE**. En effet, à 800 et 900°C, les constantes  $k_p$  sont très similaires, alors qu'à 1000°C, la vitesse d'oxydation apparente est environ 3 fois plus rapide.

Dans la suite de cette annexe, les sections horizontales sont nommées section SLM étant donné que la comparaison des échantillons SLM n'est désormais réalisée qu'entre les murs et les sections horizontales.

Tableau k : Constantes de vitesses paraboliques déterminées lors de l'exposition sous air sec pendant 100 h entre 800 et 1000°C des échantillons AISI 316L laminés, des murs SLM et des sections horizontales SLM

		800°C	900°C	1000°C
Mur SLM	Loi cinétique	Parabolique	Parabolique	Parabolique
	$k_p$ (g <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$
Section horizontale SLM	Loi cinétique	Parabolique	Parabolique	Parabolique
	$k_p$ (g <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$

Ces constantes de vitesses paraboliques ont permis de calculer l'énergie d'activation sur la gamme de température étudiée. Comme les valeurs de  $k_p$  sont similaires à 800 et 900°C et proches à 1000°C, l'énergie d'activation des murs SLM, présentée dans la **Figure FF** est équivalente à celle des sections SLM horizontales.

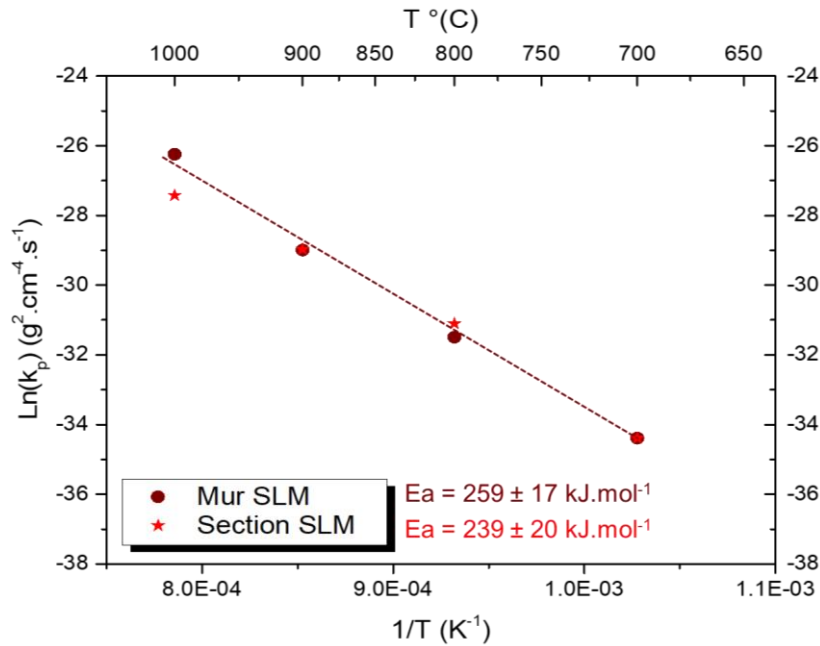


Figure FF : Diagramme d'Arrhenius  $\ln(k_p) = f(1/T)$  et énergies d'activation des murs SLM et des sections horizontales SLM

Les tests d'oxydation de longue durée sous air de laboratoire ont également montré que les murs SLM se comportent de la même manière que les sections SLM (**Figure GG**). Les murs et les sections SLM suivent la même loi parabolique jusqu'à 5 000 h d'exposition. En effet, les vitesses d'oxydation, déterminées pendant 5 000 h à 900°C, sont de  $1,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-13}$  et  $1,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-13}$  g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup> respectivement pour les murs et les sections.

Les deux types d'échantillons SLM subissent un phénomène de breakaway entre 5 000 et 10 000 h, menant à une prise de masse élevée, de  $28 \pm 8$  mg.cm<sup>-2</sup> pour les murs SLM et de  $19 \pm 5$  mg.cm<sup>-2</sup> pour les sections. Cette observation témoigne d'une résistance à l'oxydation sous air de laboratoire à 900°C, équivalente pour ces deux types d'échantillons SLM.

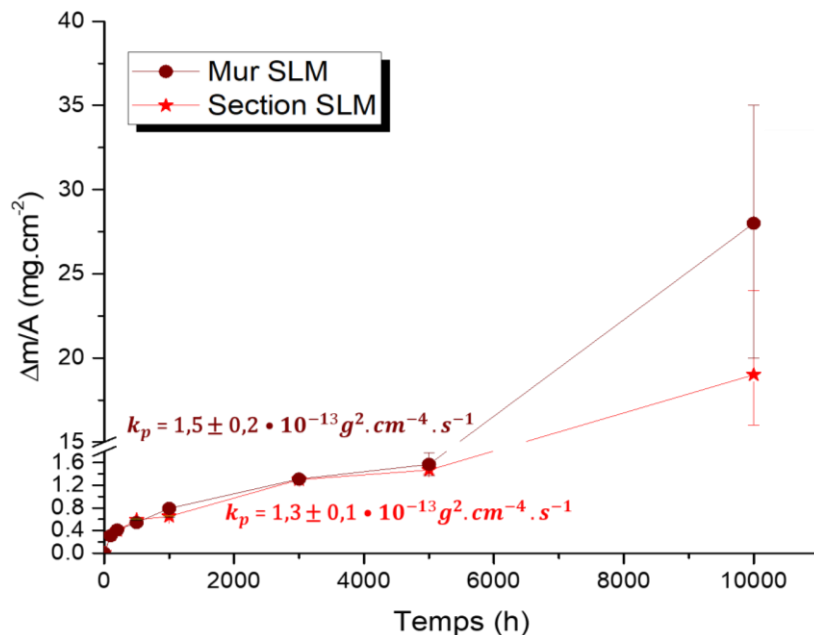


Figure GG : Prises de masses surfaciques en fonction du temps des murs SLM et sections SLM oxydés à 900°C sous air de laboratoire pendant 10 000 h. Les barres d'erreur ont été calculées à partir des prises de masse de deux échantillons

Sous air humide à 900°C, les murs et les sections présentent également une très bonne résistance à l'oxydation pendant 1 000 h d'exposition, leur cinétique d'oxydation suivant une loi purement parabolique (**Figure HH**). Les valeurs des constantes de vitesse paraboliques sont du même ordre de grandeur. Il est donc possible de conclure que les murs et les sections horizontales ont une résistance équivalente envers l'oxydation sous air synthétique enrichi de 10 %vol. de vapeur d'eau.

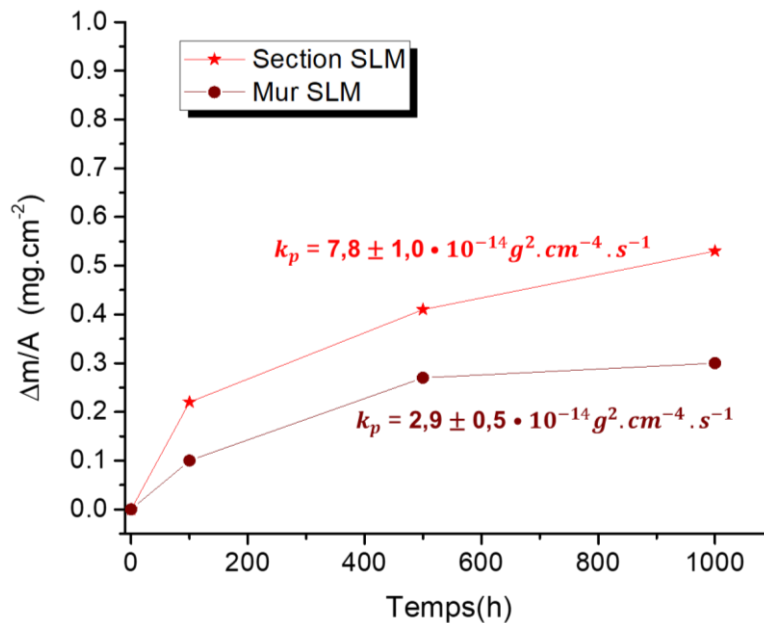


Figure HH : Prises de masses surfaciques en fonction du temps des murs et sections horizontales SLM exposés pendant 1 000 heures à 900°C sous air enrichi en vapeur d'eau (10% vol.)

La résistance à l'oxydation en conditions de cyclage thermique s'est elle aussi avérée équivalente pour les différents échantillons SLM. En effet, comme le montre la **Figure II**, les murs SLM subissent un écaillage significatif à partir de 150 cycles (1h/1h à 900°C/27°C), alors que les sections SLM voient ce phénomène apparaître après 160 cycles. Comme les sections horizontales, l'oxydation des murs SLM suit une loi purement parabolique, bien que ces derniers aient une constante parabolique environ deux fois plus grande que les sections **Tableau I**. Une vitesse d'oxydation légèrement supérieure pour les murs SLM provient, comme expliqué auparavant, de la porosité ouverte à leur surface.

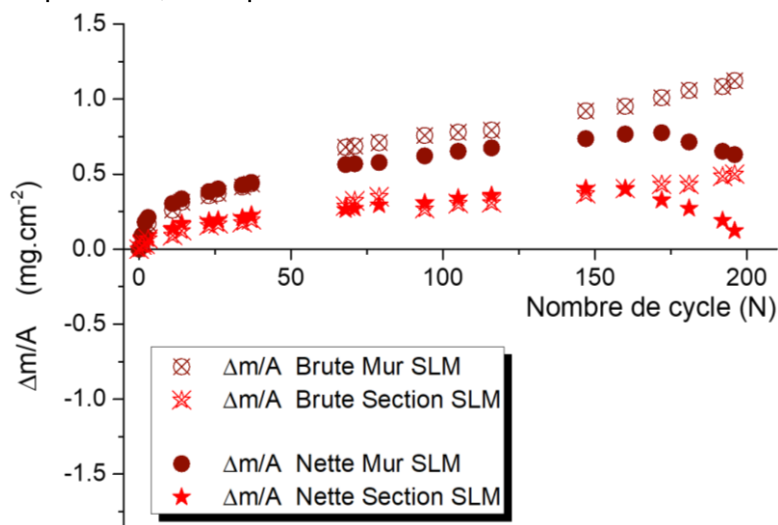


Figure II : Prises de masses surfaciques brutes et nettes en fonction du temps des murs et sections SLM oxydés en conditions de cyclage thermique (1 cycle = 1h à 900°C + 1h de trempé à l'air ambiant)

Tableau I : Constantes de vitesses paraboliques déterminées lors de l'oxydation cyclique des échantillons AISI 316L laminés, des murs SLM et des sections horizontales SLM

Echantillon	$k_p$ ( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Laminé	$3,5 \pm 1,8 \cdot 10^{-13}$
Mur SLM	$5,1 \pm 2,5 \cdot 10^{-13}$
Section SLM	$2,6 \pm 0,6 \cdot 10^{-13}$

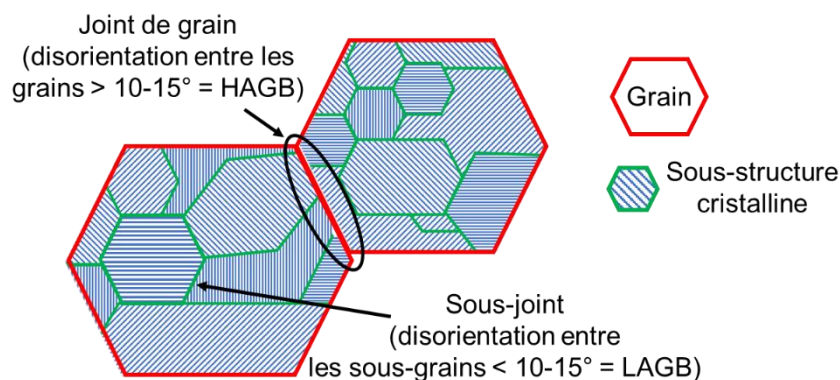
La caractérisation des produits de corrosion, en accord avec les courbes de prises de masses, a montré que les couches d'oxyde à la surface des murs SLM présentent des compositions, des épaisseurs et des morphologies similaires à celles des sections, et ce, pour chaque température et atmosphère testée ici, et cela aussi bien en exposition isotherme qu'en exposition cyclique.

Il est désormais clair que la réactivité du 316L SLM à haute température (700 à 1000°C) n'est pas fonction de l'orientation de la surface exposée par rapport à la direction de fabrication du procédé SLM. C'est pour cette raison que seuls les résultats obtenus à partir des sections SLM horizontales ont été présenté dans ce **Chapitre III**.

## Annexe B : Définition cristallographique des joints de grains d'un polycristal

Pour analyser les microstructures par analyses EBSD, il est nécessaire de définir ce qu'est un grain et ce qu'est un sous-grain puisque de nombreux grains métalliques sont susceptibles de présenter plusieurs sous-grains séparés par des sous-joints [1] comme montré dans le schéma de la **Figure JJ**. Pour différencier les grains et les sous-grains, il faut s'intéresser à la structure et au caractère du joint qui les délimite. En effet, le joint de grain est une interface entre deux cristaux de même nature et d'orientation cristallographique différente. Il existe plusieurs types de joints de grains qui diffèrent principalement selon l'angle de désorientation cristallographique  $\theta$  représentant l'angle qui permet le passage d'un réseau cristallin à l'autre (**Figure JJ**). Ces différents joints de grains sont répartis dans deux grandes familles :

- les joints de grains **de faible désorientation** (angle de désorientation  $< 10-15^\circ$  = **sous-joints**) appelés Low Angle Grain Boundaries (**LAGB**), qui peuvent être représentés par un arrangement de dislocations (i.e., défauts cristallins) et qui séparent les sous-grains au sein d'un même grain
- les joints de grains de **forte désorientation** (angle de désorientation  $> 10-15^\circ$  = joints de grains) appelés High Angle Grain Boundaries (**HAGB**) séparant deux grains et qui ne peuvent pas être décrits par un arrangement de dislocations.



**Figure JJ : Schéma de la microstructure d'un acier présentant différents grains de forte désorientation et les sous-grains à l'intérieur du grain.**

La structure de tous ces joints de grains peut être définie par le réseau de coïncidence (CSL = Coïncidence Site Lattice) qui représente le plus petit réseau inclut dans les réseaux des deux cristaux. Ce réseau CSL est défini selon deux paramètres (**Figure KK**) :

- l'indice de coïncidence  $\Sigma = \frac{V_{CSL}}{V_{MP}} = \frac{1}{\rho}$ , toujours impair, avec  $V_{CSL}$  le volume de la maille de coïncidence,  $V_{MP}$  le volume de la maille primitive et  $\rho$  l'inverse de la densité de nœuds communs aux deux réseaux cristallins dans le réseau CSL,

- la déviation angulaire maximale  $\Delta\theta$  admise par rapport à la coïncidence. Cette déviation est donnée, pour l'indice de coïncidence  $\Sigma$  considéré, par le critère de Brandon  $\Delta\theta \leq \frac{15^\circ}{\sqrt{\Sigma}}$  [2] ou encore par le critère de Palumbo et Aust  $\Delta\theta = 15^\circ \Sigma^{-5/6}$  [3][376].

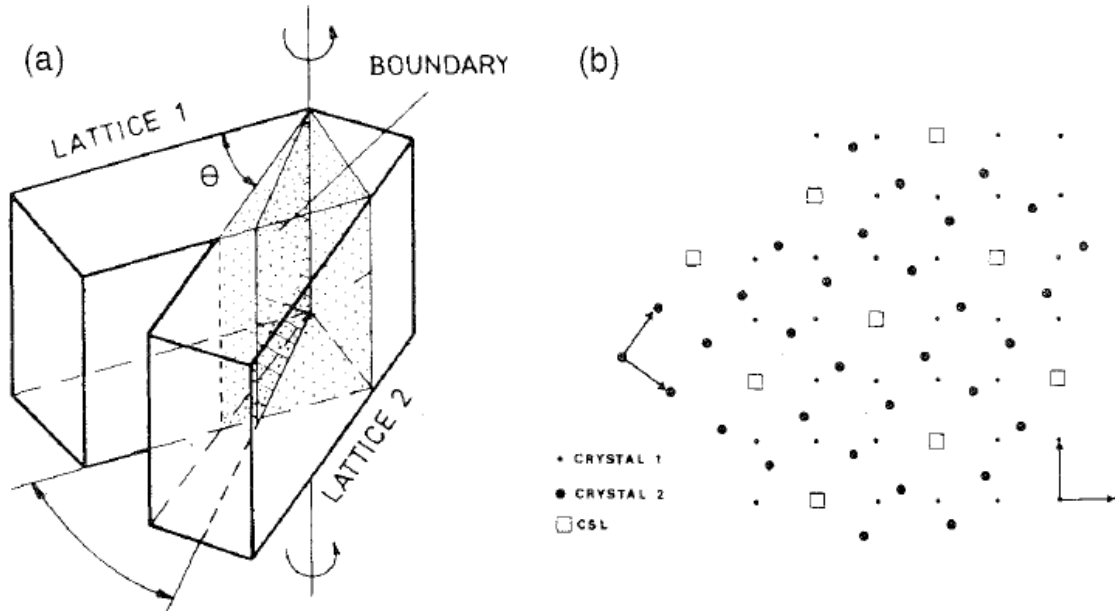


Figure KK : Formation d'un joint de coïncidence (CSL). (a) Schéma d'un joint de flexion entre deux cristaux désorientés selon d'un angle  $\theta$  autour de  $\langle uvw \rangle$ . (b) Représentation 2D d'intersection de deux mailles montrant comment une désorientation de  $36.9^\circ$  autour de  $\langle 100 \rangle$ , noté  $36.9^\circ \langle 100 \rangle$  conduit à la création d'un joint CSL  $\Sigma 5$  où 1 site sur 5 des deux cristaux coïncident [4].

Selon la notation CSL, les joints de grains de forte désorientation (HAGB) peuvent être classés en deux catégories en fonction de la valeur de l'indice de coïncidence  $\Sigma$  :

- les joints de grains quelconques (ou généraux) pour  $\Sigma > 29$  et qui, par conséquent, s'éloignent de toute relation de coïncidence d'indice faible,
- les joints de coïncidence (ou spéciaux) pour  $3 \leq \Sigma \leq 29$  qui se distinguent des joints de grains généraux du fait de leur propriétés spéciales. En effet, certains joints spéciaux présentent par exemple une meilleure résistance face à la corrosion intergranulaire, au fluage ou encore à la fissuration par corrosion sous contrainte [5,6]. C'est le cas par exemple du joint  $\Sigma 3_{\text{cohérent}}$  représentant la paroi de macle cohérente, qui ne présente aucun « volume libre » à l'interface, ce qui lui confère une impossibilité de ségrégation ou de corrosion [7-8].

Les joints de grains de faible désorientation (sous-joints = LAGB) correspondent à  $\Sigma 1$  et présentent également des propriétés spéciales du fait que  $\Sigma 1 < \Sigma 29$ .

Le **Tableau m** explicite les paramètres des différents joints de coïncidences de l'austénite, selon le logiciel ATEX [9]



Tableau m : Angle de désorientation et axe de désorientation de différents joints de coïncidences de l'austénite

Valeur de $\Sigma$	Angle de désorientation $\theta$ (°)	Axe de désorientation
3	60	<111>
5	36.86	<100>
7	38.21	<111>
9	38.94	<110>
11	50.47	<110>
13a	22.62	<100>
13b	27.79	<111>
15	48.16	<210>
17a	28.07	<100>
17b	61.9	<221>
19a	26.53	<110>
19b	46.8	<111>
21a	21.78	<111>
21b	44.41	<211>
23	40.45	<311>
25a	16.26	<100>
25b	51.68	<331>
27a	31.59	<110>
27b	35.43	<210>
29a	43.6	<100>
29b	46.4	<221>

## Références :

- [1]C. Esling, H.J. Bunge, *Editions Techniques de l'Ingénieur M3040 V1 35* (2012)
- [2]D.G. Brandon, *Acta Metallurgica* 14 (1966) 1479-1484
- [3]G. Palumbo, K.T. Aust, *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (1990) 2343–2352
- [4]V. Randle, O. Engler, *Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture and orientation mapping*, CRC Press, 2000
- [5]M. Shimada, H. Kokawa, Z.J. Wang, Y.S. Sato, I. Karibe, *Acta Materialia* (2002) 11
- [6]V.Y. Gertsman, K. Tangri, *Acta Materialia* 45 (1997) 4107–4116
- [7]M.A. Meyers, C. McCowan, in: *International Symposium on Interface Migration and Control or Microstructure*, ASM's Metals Congress and TMS/AIME Fall Meeting, Detroit, Michigan, USA, 1984
- [8]R.L. Fullman, *Journal of Applied Physics* 22 (1951) 456–460
- [9]B. Beausir, J.-J. Fundenberger, *Analysis tools for electron and x-ray diffraction, atex-software*, Université de Lorraine-Metz, 2017.

# Annexe C : Profils de concentration en Cr et détermination des coefficients de diffusion du Cr

La **Tableau n** résume les valeurs de coefficients de diffusion du Cr déterminés dans cette étude à partir des données expérimentales (MEB-EDX) et de la seconde Loi de Fick ajustée à l'aide de la méthode des moindres carrés, selon le type d'échantillon et la durée d'exposition à 900°C. Il est à noter que la mention « (ATG) » permet de différencier les valeurs obtenues sous air synthétique/sec en thermobalance (ATG) de celles déterminées sous air de laboratoire. Noté également que, plus la valeur de la somme des carrés est élevée, plus l'erreur sur la détermination du coefficient de diffusion est importante.

**Tableau n : Coefficients de diffusion du Cr déterminés à 900°C pour chaque type d'échantillon**

Laminé	$D_{Cr}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Somme des carrés
100 h (ATG)	5.7E-13	28.11
1 000 h	4.5E-13	24.76
SLM	$D_{Cr}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Somme des carrés
100 h (ATG)	1.5E-12	28,64
1 000 h	3,3E-12	23,46
3 000 h	4,9E-12	30,95
5 000 h	4,6E-12	29,41
SLM recuit	$D_{Cr}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Somme des carrés
100 h (ATG)	1.8E-12	55.07
1 000 h	4.4E-12	16.85
3 000 h	2.1E-12	7.92
5 000 h	1.1E-11	22.06

La **Figure LL** présente les profils de concentration en Cr et les tracés  $c(x,t)$  réalisés à partir de l'**Equation IV-1** (seconde loi de Fick) des échantillons de 316L laminé, SLM et SLM recuit après 100 h de vieillissement sous air sec à 900°C.

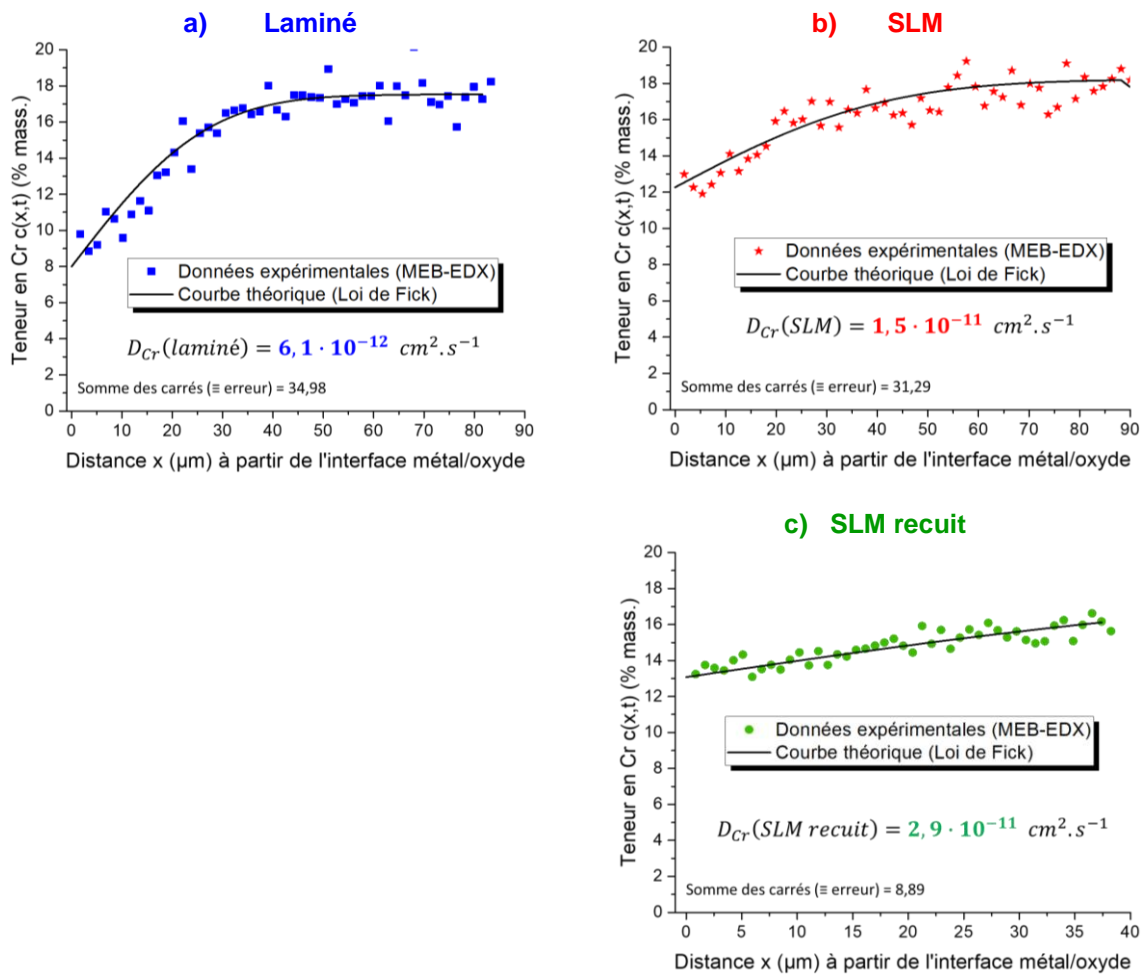


Figure LL : Superposition des profils de concentration en Cr déterminés expérimentalement et des courbes théoriques des aciers (a) laminé, (b) SLM et (c) SLM recuit après 100 h d'oxydation sous air sec (ATG) à 900°C

Les Figures MM, NN et OO présentent les profils de concentration en Cr des différents types d'échantillons 316L après 1000, 3000 et 5000 h d'exposition à 900°C sous air de laboratoire. Il est à noter que le calcul du coefficient de diffusion n'a plus été effectué pour les échantillons laminés exposés pendant des durées supérieures à 1 000 h, en raison de la présence à leur surface des oxydes de Fe.

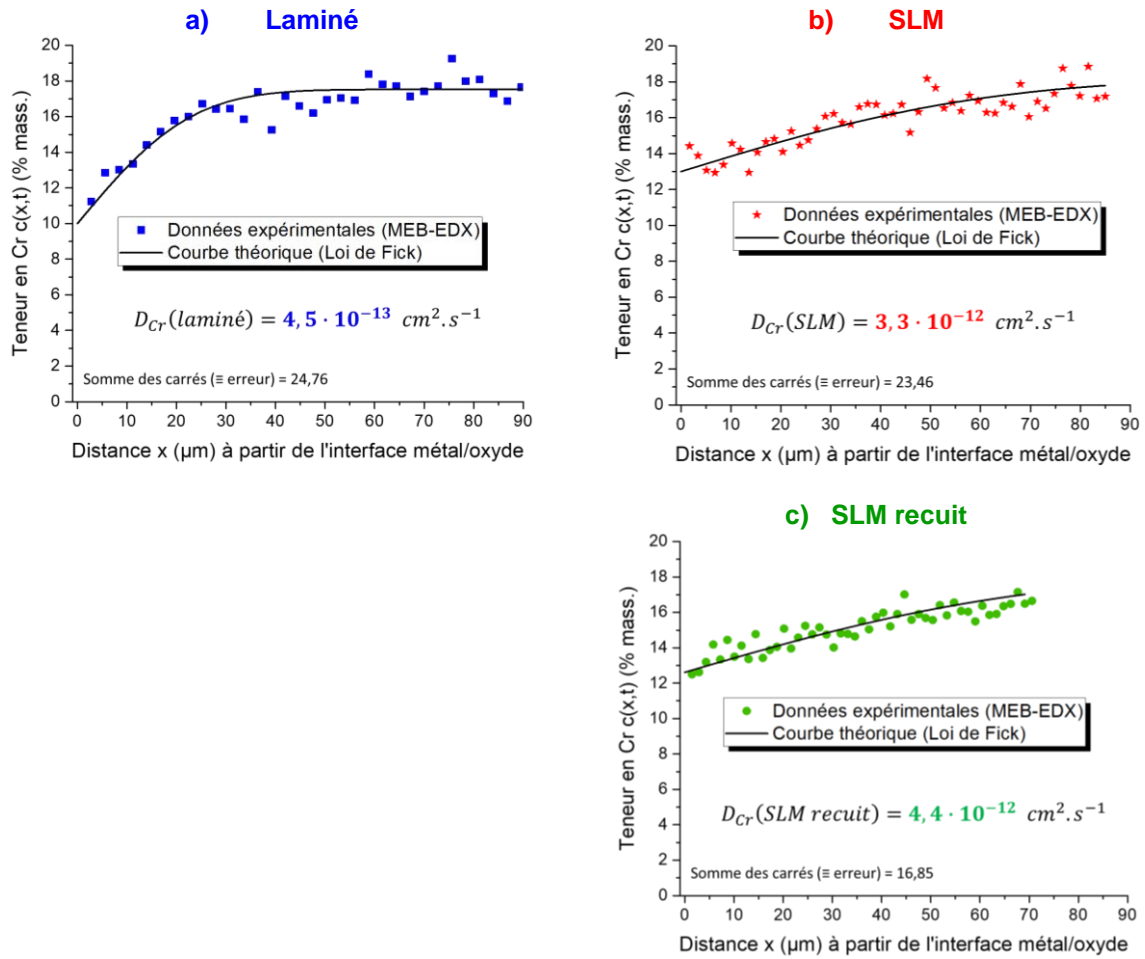


Figure MM : Superposition des profils de concentration en Cr déterminés expérimentalement et des courbes théoriques des aciers (a) laminé, (b) SLM et (c) SLM recuit après 1000 h d'oxydation sous air de laboratoire à 900°C

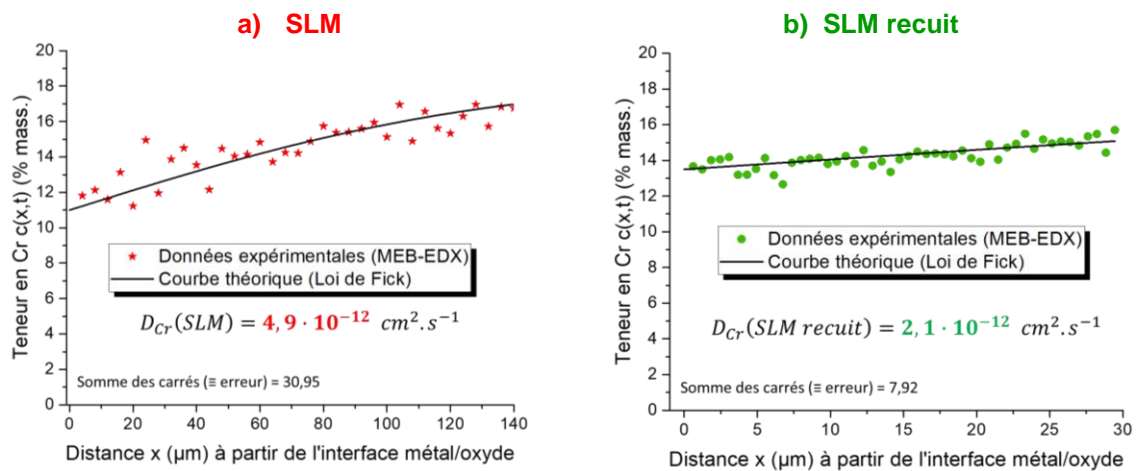


Figure NN : Superposition des profils de concentration en Cr déterminés expérimentalement et des courbes théoriques des aciers (a) SLM et (b) SLM recuit après 3000 h d'oxydation sous air de laboratoire à 900°C

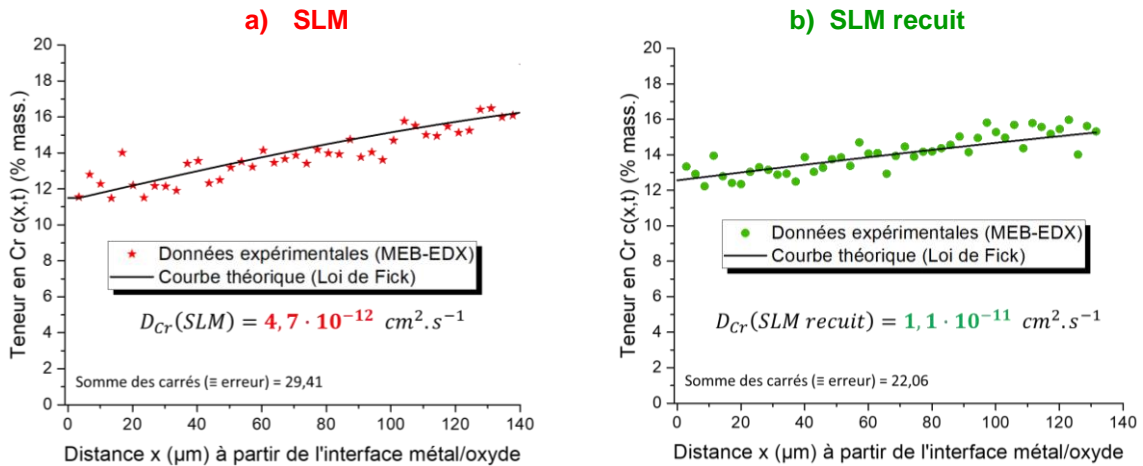


Figure OO : Superposition des profils de concentration en Cr déterminés expérimentalement et des courbes théoriques des aciers (a) SLM et (b) SLM recuit après 5000 h d'oxydation sous air de laboratoire à 900°C

Les Figures PP et QQ présentent les profils de concentration en Cr des aciers 316L laminé et SLM après 5000 et 10 000 h d'exposition à 800°C sous air de laboratoire.

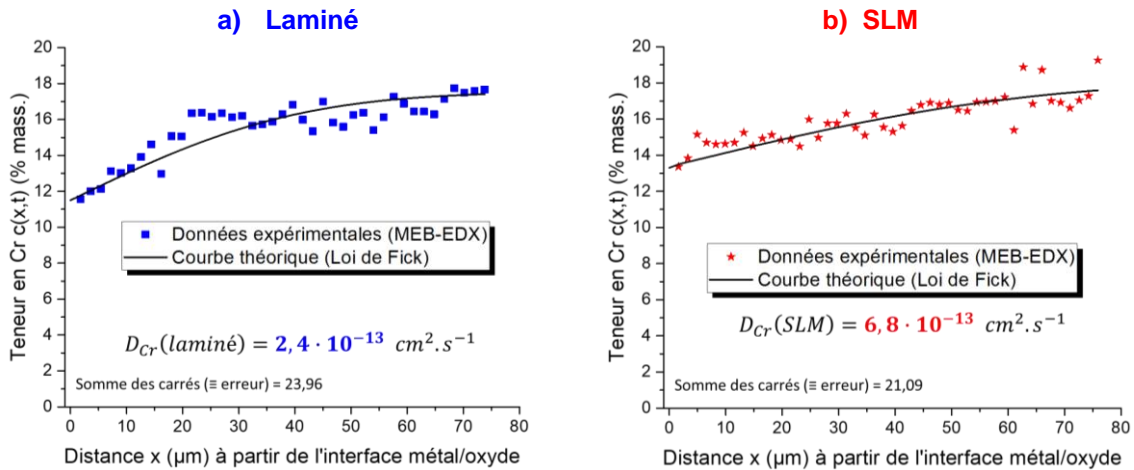


Figure PP : Superposition des profils de concentration en Cr déterminés expérimentalement et des courbes théoriques des aciers (a) laminé et (b) SLM après 5 000 h d'oxydation sous air de laboratoire à 800°C

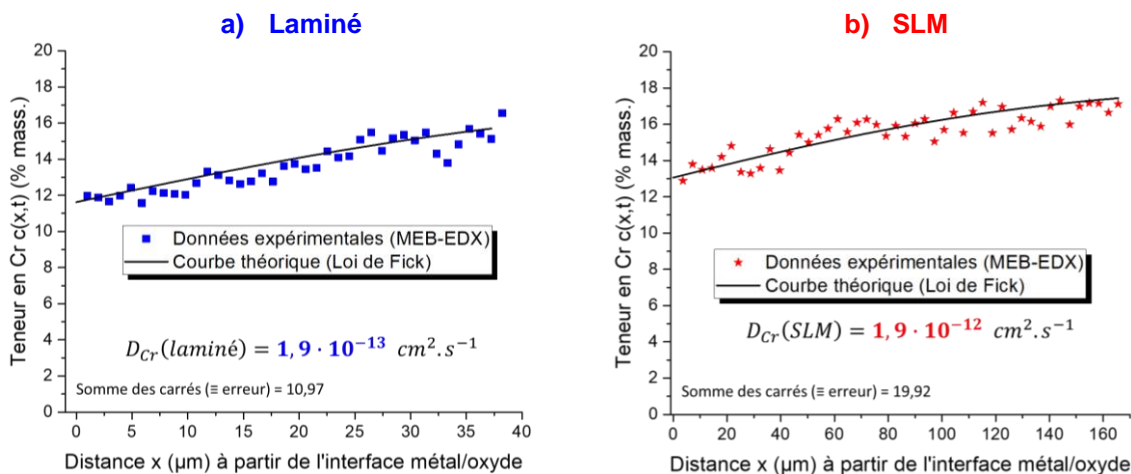


Figure QQ : Superposition des profils de concentration en Cr déterminés expérimentalement et des courbes théoriques des aciers (a) laminé et (b) SLM après 10 000 h d'oxydation sous air de laboratoire à 800°C









**Titre :** Fabrication additive, nouvelle technique d'élaboration des alliages métalliques : impact de la microstructure sur la durabilité à haute température de l'acier AISI 316L

**Mots clés :** fabrication additive, SLM, AISI 316L, oxydation haute température, microstructure

**Résumé :** Les procédés de Fabrication Additive (FA) permettent de mettre en forme des pièces de géométrie très complexe, en une seule étape, au plus près de leurs côtes finales et cela directement à partir d'un modèle 3D CAO. Malgré un nombre très important d'études portant sur la FA, très peu de travaux font état de la tenue à haute température des matériaux issus de ces procédés. Ce travail de thèse s'est focalisé sur l'évaluation de l'impact du procédé Selective Laser Melting (SLM) sur la durabilité à haute température d'un des aciers commerciaux les plus utilisés dans l'industrie, l'acier inoxydable austénitique AISI 316L. La réactivité d'échantillons élaborés par SLM a été évaluée dans différentes conditions (atmosphère, température, exposition isotherme ou cyclique) et comparée à celle de l'acier 316L issu de la métallurgie conventionnelle, considéré comme référence.

L'acier SLM présente une meilleure résistance envers l'oxydation à haute température (700-1000°C) sous air dans toutes les conditions expérimentales étudiées. Ce meilleur comportement a été relié à un taux de Cr disponible à proximité de la couche d'oxyde suffisamment élevé pour maintenir la formation d'une couche protectrice de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , contrairement au matériau conventionnel. Différentes hypothèses ont été discutées afin d'expliquer la meilleure diffusion du Cr du volume vers la surface du matériau SLM. L'origine du meilleur comportement de l'acier SLM a été identifiée dans sa microstructure, typique des procédés de FA par fusion laser. En effet, l'acier SLM contient un grand nombre de dislocations et de sous-joints de grains favorisant la diffusion. La présence de nano-inclusions d'oxyde a également un impact positif sur le comportement de l'acier SLM pendant de longues durées de vieillissement à haute température.

**Title:** Additive manufacturing, new elaboration technique of metallic materials: impact of the microstructure on high temperature durability of AISI 316L steel

**Keywords:** additive manufacturing, SLM, AISI 316L, high temperature oxidation, microstructure

**Abstract:** Additive Manufacturing (AM) processes are able to elaborate, in a single step, metallic parts with very complex geometry, as close as possible to their final dimensions, based on 3D CAD model. Despite a very large number of studies on AM parameters, very few studies report on the high temperature behavior of the metallic materials produced by these processes. This thesis work evaluates the impact of the Selective Laser Melting (SLM) process on the high temperature durability of the austenitic stainless steel AISI 316L, commercial grade widely used in the industry. For this purpose, the reactivity of SLM samples was studied in different conditions (atmosphere, temperature, isothermal or cycling) and compared to that of the wrought 316L, used as reference.

SLM steel has better resistance to high temperature oxidation (700-1000°C), in all the considered experimental conditions. The better behavior was related to a higher Cr content available at the metal surface, high enough to maintain the formation of protective  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer, unlike the wrought material. Several hypotheses were discussed in order to explain the better diffusion of Cr from bulk to the surface of SLM material. The better behavior of SLM steel was explained through its microstructure, typical of laser melting AM processes. Indeed, it contains a high number of dislocations and sub-grain boundaries that favor the diffusion. The presence of oxide nano-inclusions also has positive impact on behavior of the SLM steel over long ageing periods at high temperature.