La synthèse de la thèse

Les aciers sont couramment utilisés dans les techniques à haute température, au cours desquelles l'oxydation est inévitable, ce qui peut entraîner finalement une défaillance du matériau. Les effets de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température ne peuvent être ignorés car l'humidité est plus ou moins présente dans chaque environnement réactif où les aciers sont en service. De plus, la génération et le soulagement des contraintes internes ont un impact sur le mécanisme de croissance et l'adhésion des écailles d'oxyde. Ces dernières années, la plupart des études ne prennent en compte que l'influence de la vapeur d'eau ou des contraintes internes sur l'oxydation à haute température des alliages. Mais ce travail a étudié les effets combinés de la vapeur d'eau et des contraintes internes sur le mécanisme d'oxydation de l'acier inoxydable AISI 316L (AISI 316L SS) oxydé entre 700˚C et 900˚C pendant 6 heures à 96 heures sous l'air humide (teneur en eau: 0 - 8 vol.%) Compte tenu des conditions thermo-chimico-mécaniques synergiques.

1 Oxydation d'AISI 316L SS - aspect thermochimique

1.1 Sous l'air sec

L'accumulation de masse d'oxyde en fonction du temps d'oxydation a été enregistrée à l'aide de l'analyseur thermogravimétrique. Figure 1.1.a illustre les courbes de gain de masse enregistrant l'oxydation isotherme de 96 heures d'AISI 316L SS sous l'air sec entre 700˚C et 900˚C. Les graphiques de $(\Delta M/S)^2$ en fonction du temps d'oxydation sont illustrés à Figure 1.1.b, indiquant que l'oxydation de l'AISI 316L SS sous l'air sec à 700˚C, 800˚C et 900˚C pendant 96 heures suit la loi du taux parabolique. Les constantes de vitesse d'oxydation correspondantes k_p (2.15920×10^{-15} à 700˚C, 1.84021×10^{-14} à 800˚C et 1.90672×10^{-13} à 900˚C) sont également affichées dans Figure 1.1.b. L'énergie d'activation Q pour l'oxydation de l'AISI 316L SS sous l'air sec entre 700˚C et 900˚C a été estimée, soit 194 kJ·mol^{-1}, ce qui est comparable à d'autres rapportés dans la littérature, illustrés à Figure 1.1.c.

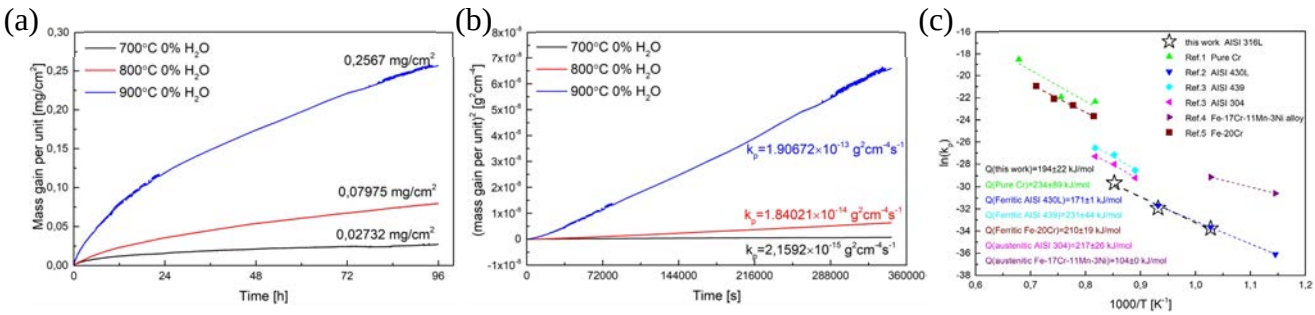

*Figure 1.1 Courbes de gain de masse (a); relation linéaire entre $(\Delta M/S)^2$ et le temps (b) pour l'AISI 316L SS oxydé à 700˚C, 800˚C et 900˚C pendant 96 heures sous l'air sec; Tracés de ln(k_p) en fonction de (1000/T) pour la formation de Cr_2O_3 sous l'air sec (c) (Réf.1: [*Dorcheh et al., 2018*],*

*Réf.2: [*Karczewski et al., 2019*], Réf.3: [*Huntz et al., 2007*], Réf.4: [*Perez et al., 2000*], Réf.5: [*Wei et al., 2018*])*

Les échantillons après oxydation ont été observés à l'aide de SEM / EDX pour étudier la morphologie de la surface de l'oxyde, le constituant élémentaire de surface et la microstructure en coupe de l'échelle d'oxyde. Figure 1.2 montre la morphologie de surface des écailles d'oxyde cultivées à différentes températures pour différentes durées sous l'air sec.

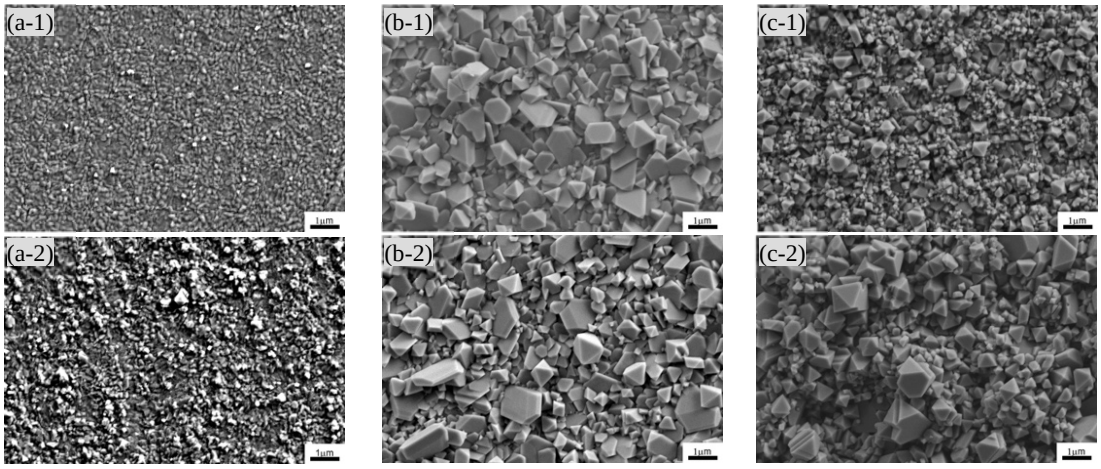

Figure 1.2 Images MEB illustrant la morphologie de la surface de l'oxyde après oxydation à 700 °C pendant 6 heures (a-1) et 96 heures (a-2); 800˚C pendant 6 heures (b-1) et 96 heures (b-2) et 900˚C pendant 6 heures (c-1) et 72 heures (c-2)

Les microstructures en coupe des écailles d'oxyde et des cartographies EDX des éléments intéressés sont illustrées dans les Figure 1.3 à Figure 1.5 pour l'AISI 316L SS après oxydation à 700˚C, 800˚C et 900˚C pendant 96 heures sous l'air sec respectivement. Ces résultats suggèrent que le tartre formé à 700˚C contient des oxydes de chrome, de fer, de manganèse et de nickel; l'écaille d'oxyde formée à 800˚C se compose de deux couches avec les oxydes de chrome-manganèse internes et les grains d'oxyde de chrome-manganèse externes; la calamine formée à 900˚C comporte également deux couches avec les oxydes intérieurs riches en chrome et les oxydes extérieurs en chrome-manganèse.

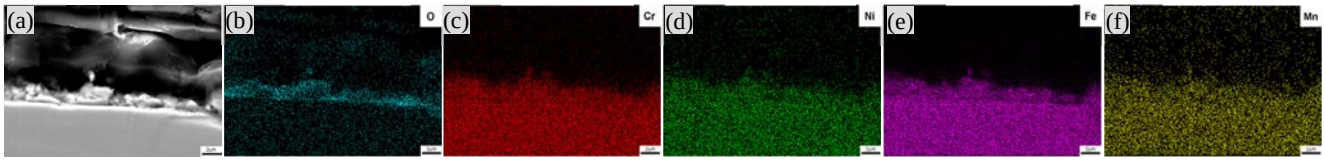

Figure 1.3 Image MEB et cartographie EDS de la calamine oxydée à 700°C pendant 96 heures sous l'air sec: coupe transversale (a); Cartographie O (b); Cartographie Cr (c); Cartographie du Ni (d); Cartographie Fe (e) et Cartographie Mn (f)

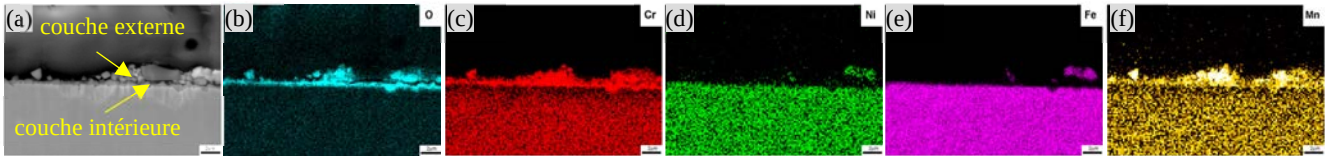

Figure 1.4 Image MEB et cartographie EDS de la calamine oxydée à 800°C pendant 96 heures sous l'air sec: coupe transversale (a); Cartographie O (b); Cartographie Cr (c); Cartographie du Ni (d); Cartographie Fe (e) et Cartographie Mn (f)

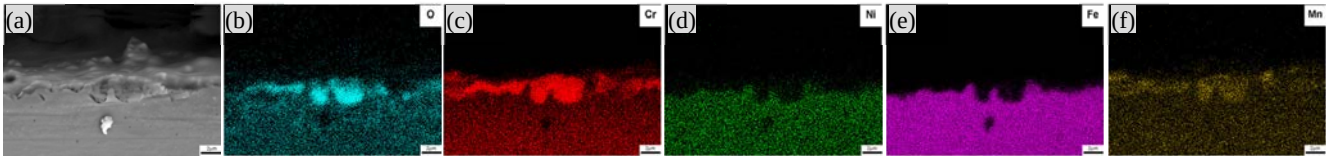

Figure 1.5 Image MEB et cartographie EDS de la calamine oxydée à 900°C pendant 96 heures sous l'air sec: coupe transversale (a); Cartographie O (b); Cartographie Cr (c); Cartographie du Ni (d); Cartographie Fe (e) et Cartographie Mn (f)

Figure 1.6 montre les diagrammes diffractés des écailles d'oxyde après oxydation à 700˚C, 800˚C et 900˚C pendant 6 heures à 96 heures dans de l'air sec. Les phases des écailles d'oxyde formées à 700˚C comprennent principalement les oxydes de type corindon tels que le chrome (Cr_2O_3), l'hématite (Fe_2O_3), l'oxyde de solution solide chrome-fer $(Fe, Cr)_2O_3$ et l'oxyde de solution solide fer-manganèse ($FeMnO_3$). Le composé métallique de nickel et de fer ($FeNi_3$) est également observé. Les phases des écailles d'oxyde formées à 800˚C sont principalement composées de Cr_2O_3 et ou $(Fe, Cr)_2O_3$ ainsi que de $FeNi_3$, MnCr2O4, $Fe_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ et ou Fe_3O_4. La phase constitutive des écailles d'oxyde formées à 900˚C est similaire à celle formée à 800˚C. De plus, $NiFe_2O_4$ est présent.

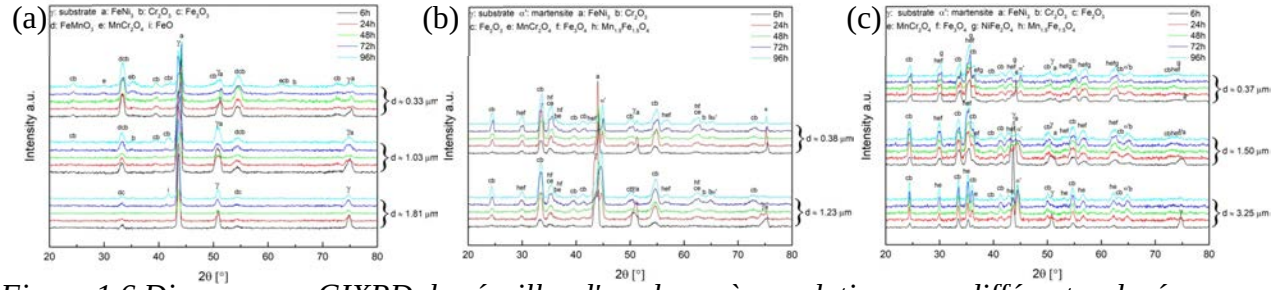

Figure 1.6 Diagrammes GIXRD des écailles d'oxyde après oxydation pour différentes durées sous l'air sec à 700 ˚C (a), 800 ˚C (b) et 900 ˚C (c) par rapport à différentes profondeurs de pénétration des rayons X: 330 - 380 nm, 1.03 – 1.50 μm et 1.81 – 3.25 μm

Sur la base des résultats précédents, le processus d'oxydation de l'AISI 316L SS sous l'air sec a été résumé, illustré à Figure 1.7. À 700°C, une fine couche constituée d'oxydes de type corindon se forme et s'épaissit progressivement en raison de la diffusion à contre-courant des réactifs. Comme l'oxygène diffuse plus rapidement que le chrome dans l'échelle d'oxyde formée sur AISI 304 austénitique SS sous l'air sec à 700°C [Sabioni et al., 2012], cette couche d'oxyde de type corindon est d'abord riche en fer et contient ensuite plus de chrome sous forme de résultat d'une oxydation sélective. Certains oxydes de fer formés avant sont remplacés par des oxydes de chrome ou dissous partiellement avec des oxydes de chrome pour former leurs oxydes en solution solide, dont le fer peut être présent sous d'autres formes telles que la précipitation du fer et du nickel composé métallique. Les ions de

manganèse migrent généralement plus rapidement que les autres ions à travers l'échelle d'oxyde de type corindon et montrent une bonne affinité avec l'oxygène [Sabioni et al., 2007] de sorte que du manganèse mineur peut être présent sous la forme d'oxyde en solution solide. Après oxydation pendant un certain temps, la plus grande partie du tartre d'oxyde est composée de (Fe, Cr)2O3, contenant du FeMnO3 et du FeNi3. À l'interface, le Cr2O3 est stable près de la frontière du grain en raison de la diffusion rapide du chrome à travers la frontière du grain, tandis que la région éloignée de la frontière du grain est constituée de FeO.

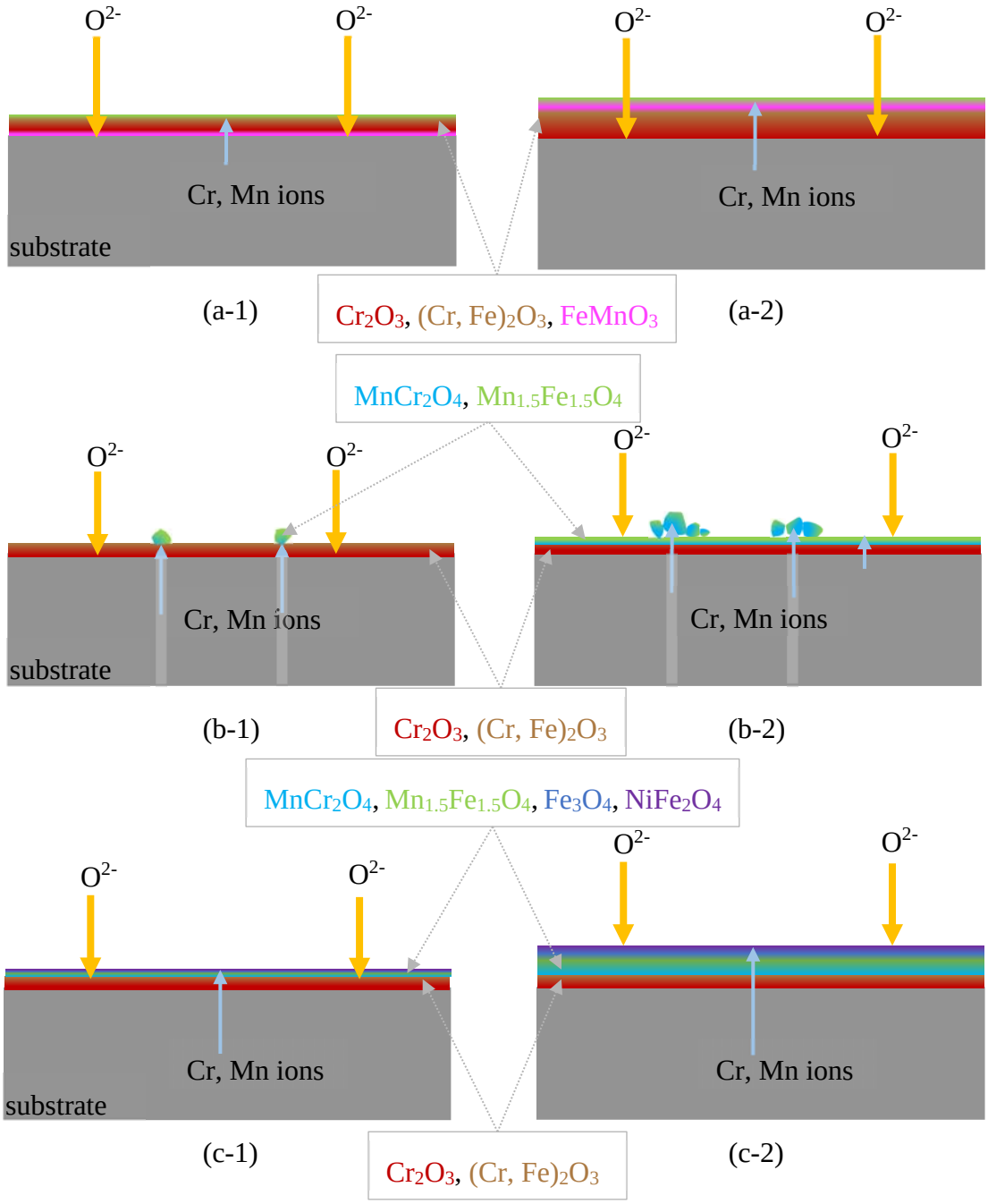

Figure 1.7 Présentation schématique de l'AISI 316L SS oxydé à 700˚C (a), 800˚C (b) et 900˚C (c) sous l'air sec

À 800˚C, une couche protectrice d'oxyde riche en chrome se produit rapidement car la température élevée favorise la diffusion des cations. Le manganèse et le chrome migrent généralement plus rapidement à travers la surface des grains vers la surface que ceux à travers le réseau (par exemple, diffusion de Cr dans l'échelle d'oxyde formée sur AISI 304 SS sous l'air à 800˚C: $D_{\mathrm{b}} = 1.0 \times 10^{-19}$ $\mathrm{cm^2s^{-1}}$, $D_{\mathrm{gb}} = 1.4 \times 10^{-14}$ $\mathrm{cm^2s^{-1}}$ [*Sabioni et al., 2012*]), où certains grains d'oxyde de type spinelle peuvent être supposés se nucléer de manière dispersée près de la limite des grains à la surface. En raison de la limite de diffusion en masse au stade initial de l'oxydation, ces grains fusionnent et se développent progressivement, formant de gros grains d'oxyde. Après une longue oxydation, une couche d'oxyde de type spinelle principalement composée de $MnCr_2O_4$ et $Mn_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ se répand sur la surface avec la couche d'oxyde de type corindon en dessous.

À 900°C, une échelle d'oxyde avec une structure à deux couches se forme rapidement. La couche interne comprend les oxydes de type corindon et la couche externe les oxydes de type spinelle. Compte tenu du gradient de chrome et d'oxygène, ces oxydes se répartissent dans la direction de l'interface vers la surface comme: Cr_2O_3, $(Fe, Cr)_2O_3$, $MnCr_2O_4$, $Mn_{1.5}Fe_{1.5}O_4$, Fe_3O_4 et $NiFe_2O_4$.

1.2 Sous l'air humide

Les gains de masse en tenant compte de la perte de masse en présence de vapeur d'eau ont été illustrés à Figure 1.8.a-c. On peut constater que les gains de masse montrent la dépendance de la température et de la teneur en eau avec la vapeur d'eau introduite.

Dans ce travail, l'oxydation détachable se produit pour l'AISI 316L SS oxydé à 800˚C sous l'air avec 8% de vapeur d'eau après 72 heures, à 900˚C sous l'air avec 1% de vapeur d'eau après 24 heures et avec 8% de vapeur d'eau après 6 heures. Si l'on considère uniquement le processus avant l'oxydation détachable, les gains de masse à différentes températures en présence de vapeur d'eau, dans l'ensemble, montrent des tendances similaires à celles aux températures correspondantes sous l'air sec. Les constantes de vitesse d'oxydation sont calculées et tabulées en conséquence dans Table 1.1. De même, les énergies d'activation de l'oxydation pour l'AISI 316L SS oxydé sous l'air avec différentes teneurs en vapeur d'eau ont été déterminées, comme le montre Figure 1.8.d.

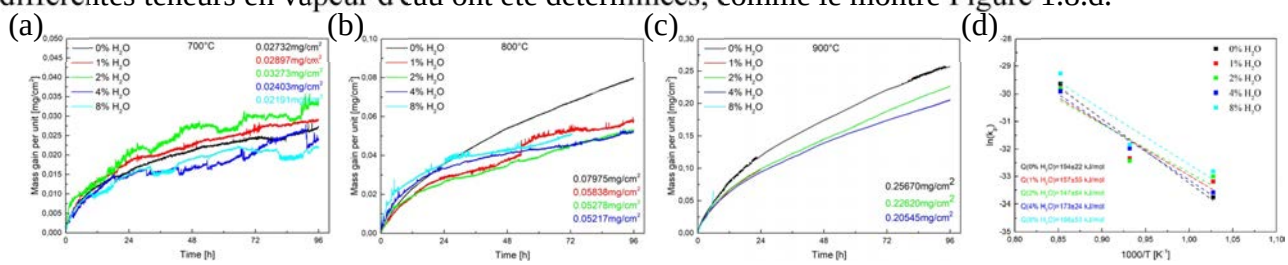

Figure 1.8 Les courbes de gain de masse corrigées de l'AISI 316L SS se sont oxydées pendant 96 heures à 700˚C (a), 800˚C (b) et 900˚C (c) et des tracés de ln ln (k_p) en fonction de (1000/T)

évaluer les énergies d'activation en considérant l'évaporation des volatils contenant du Cr (avant oxydation détachable) (d)

Table 1.1 k_p ($g^2cm^{-4}s^{-1}$) calculé pour l'oxydation de l'AISI 316L SS sous l'air humide aux températures données

Teneur en eau (vol.%)	700˚C	800˚C	900˚C
1	2.94617×10^{-15}	1.05816×10^{-14}	1.47369×10^{-13}
2	4.66628×10^{-15}	5.21720×10^{-15}	1.06924×10^{-13}
4	1.78676×10^{-15}	7.46643×10^{-15}	7.42117×10^{-14}
8	3.11728×10^{-15}	6.55748×10^{-15}	8.52487×10^{-14}

Figure 1.9 montre l'observation de la morphologie des écailles d'oxyde cultivées sur AISI 316L SS à 700°C, 800°C et 900°C pendant 72 heures sous l'air avec différentes quantités de vapeur d'eau. Par rapport aux morphologies des écailles d'oxyde formées aux mêmes températures pour les mêmes durées sous l'air sec (voir Figure 1.2), aucun changement évident n'a été constaté sauf ceux après oxydation en échappée.

Les microstructures en coupe des écailles d'oxyde et des cartographies EDX des éléments intéressés sont illustrées dans les Figure 1.10 à Figure 1.18, en ce qui concerne l'AISI 316L SS oxydé à 700˚C, 800˚C et 900˚C pendant 96 heures à 1%, 2% et 4% d'eau contenant de l'air respectivement. Similaire à la situation sous l'air sec, les caractéristiques de la microstructure en coupe transversale montrent la nette dépendance à la température ainsi que la sensibilité à la teneur en vapeur d'eau.

Figure 1.19 illustre les diagrammes diffractés des écailles d'oxyde après oxydation à 700˚C, 800˚C et 900˚C pendant 6 heures et 96 heures sous l'air humide (Notes: les écailles d'oxyde se sont formées à 800˚C et 900˚C pour 96 heures sous l'air contenant 8% d'eau sont cassées de sorte que celles après une oxydation de 72 heures avec les mêmes autres conditions ont été choisies). Trois angles d'incidence du pâturage, c'est-à-dire 0,5˚, 2˚ et 5˚, ont été utilisés pendant l'identification de phase pour étudier la distribution de la phase d'oxyde le long de la profondeur. La profondeur de pénétration des rayons X correspondante est également calculée, indiquée juste à côté du motif diffracté. De même, l'analyse de quantification de la phase oxyde a été réalisée pour les écailles d'oxyde obtenues dans toutes les conditions étudiées à l'exception de celles cassées, illustrées à Figure 1.20.

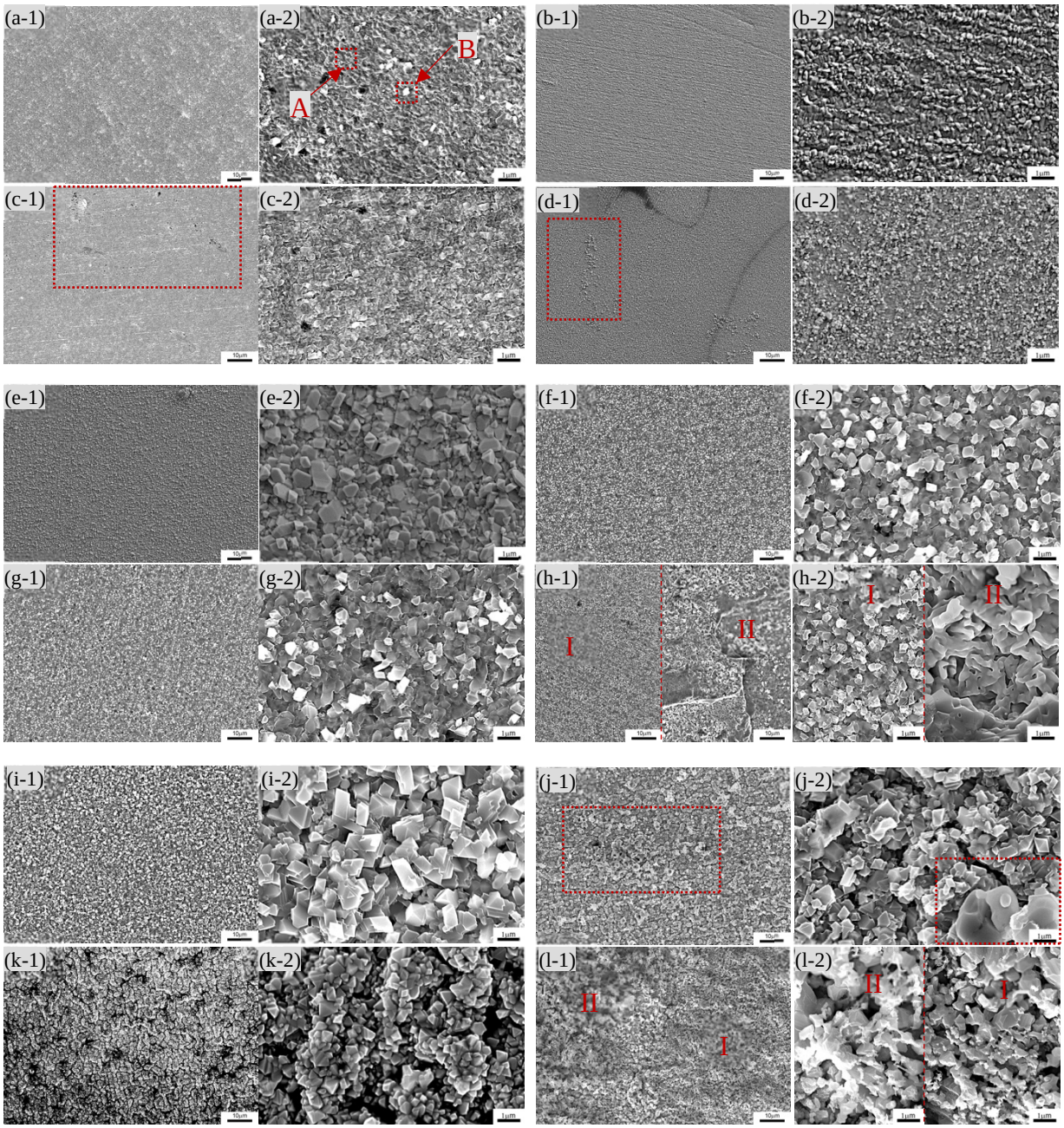

Figure 1.9 Images MEB illustrant le développement de la morphologie de la surface de l'oxyde après une oxydation de 72 heures en fonction de la température et de l'humidité: à 700°C sous l'air avec 1% (a), 2% (b), 4% (c) et 8% (d) d'eau vapeur; à 800°C sous l'air avec 1% (e), 2% (f), 4% (g) et 8% (h) de vapeur d'eau; à 900˚C sous l'air avec 1% (i), 2% (j), 4% (k) et 8% (l) de vapeur d'eau, où "2"

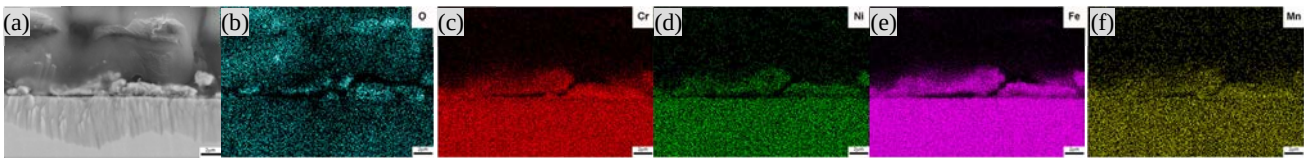

Figure 1.10 Images MEB et cartographie EDS de l'échelle d'oxyde cultivée à 700°C pendant 96 heures dans 1% de vapeur d'eau contenant de l'air: coupe transversale (a); Cartographie O (b); Cartographie Cr (c); Cartographie du Ni (d); Cartographie Fe (e) et Cartographie Mn (f)

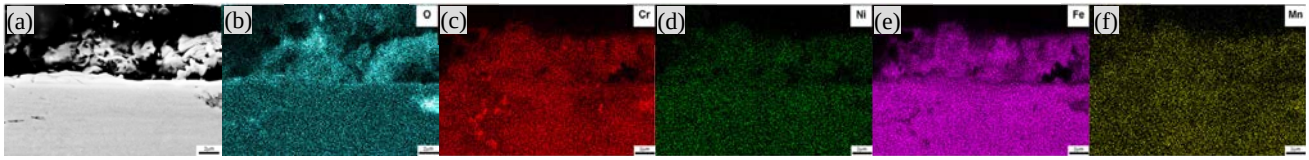

Figure 1.11 Images MEB et cartographie EDS de l'échelle d'oxyde cultivée à 700°C pendant 96 heures dans 2% de vapeur d'eau contenant de l'air: coupe transversale (a); Cartographie O (b); Cartographie Cr (c); Cartographie du Ni (d); Cartographie Fe (e) et Cartographie Mn (f)

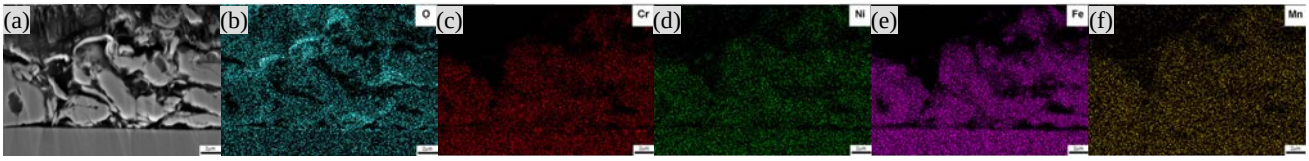

Figure 1.12 Images MEB et cartographie EDS de l'échelle d'oxyde cultivée à 700°C pendant 96 heures dans 4% de vapeur d'eau contenant de l'air: coupe transversale (a); Cartographie O (b); Cartographie Cr (c); Cartographie du Ni (d); Cartographie Fe (e) et Cartographie Mn (f)

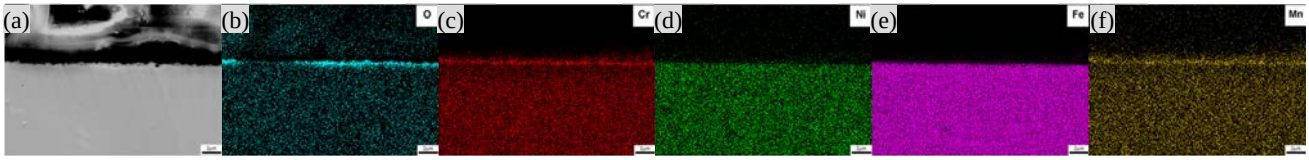

Figure 1.13 Images MEB et cartographie EDS de l'échelle d'oxyde cultivée à 800°C pendant 96 heures dans 1% de vapeur d'eau contenant de l'air: coupe transversale (a); Cartographie O (b); Cartographie Cr (c); Cartographie du Ni (d); Cartographie Fe (e) et Cartographie Mn (f)

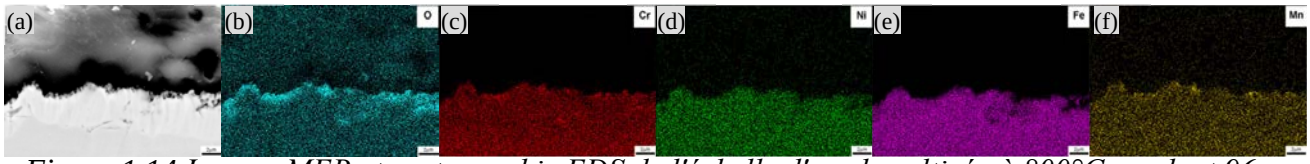

Figure 1.14 Images MEB et cartographie EDS de l'échelle d'oxyde cultivée à 800°C pendant 96 heures dans 2% de vapeur d'eau contenant de l'air: coupe transversale (a); Cartographie O (b); Cartographie Cr (c); Cartographie du Ni (d); Cartographie Fe (e) et Cartographie Mn (f)

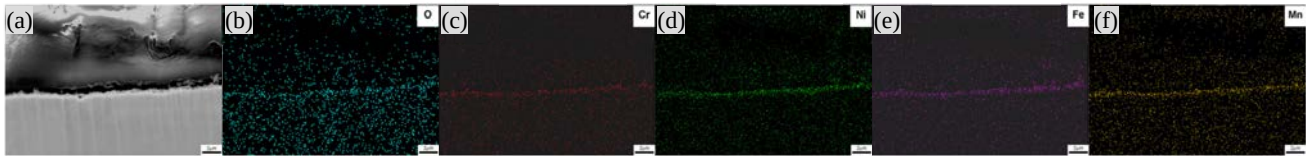

Figure 1.15 Images MEB et cartographie EDS de l'échelle d'oxyde cultivée à 800°C pendant 96 heures dans 4% de vapeur d'eau contenant de l'air: coupe transversale (a); Cartographie O (b); Cartographie Cr (c); Cartographie du Ni (d); Cartographie Fe (e) et Cartographie Mn (f)

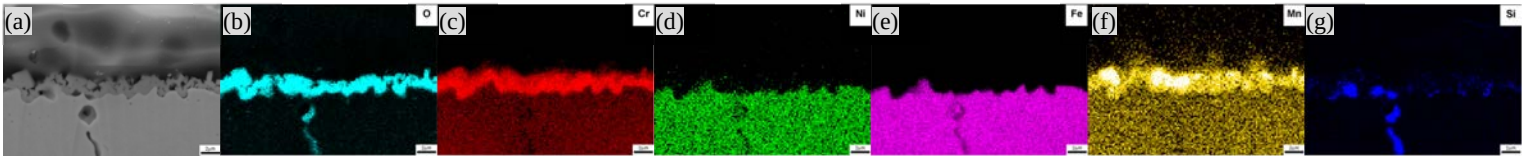

Figure 1.16 Images MEB et cartographie EDS de l'échelle d'oxyde cultivée à 900°C pendant 96 heures dans 1% de vapeur d'eau contenant de l'air: coupe transversale (a); Cartographie O (b); Cartographie Cr (c); Cartographie du Ni (d); Cartographie Fe (e) ; Cartographie Mn (f) et Cartographie Si (g)

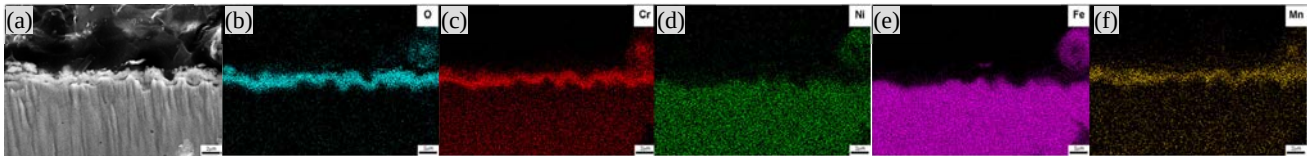

Figure 1.17 Images MEB et cartographie EDS de l'échelle d'oxyde cultivée à 900°C pendant 96 heures dans 2% de vapeur d'eau contenant de l'air: coupe transversale (a); Cartographie O (b); Cartographie Cr (c); Cartographie du Ni (d); Cartographie Fe (e) et Cartographie Mn (f)

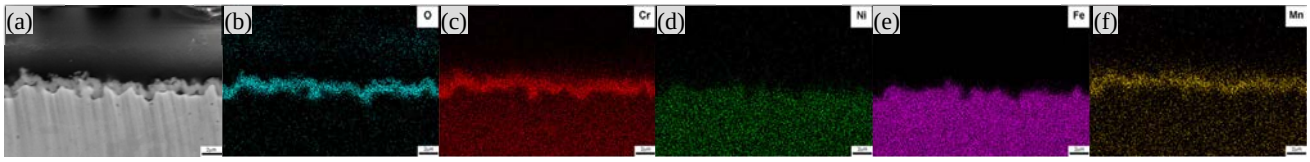

Figure 1.18 Images MEB et cartographie EDS de l'échelle d'oxyde cultivée à 900°C pendant 96 heures dans 4% de vapeur d'eau contenant de l'air: coupe transversale (a); Cartographie O (b); Cartographie Cr (c); Cartographie du Ni (d); Cartographie Fe (e) et Cartographie Mn (f)

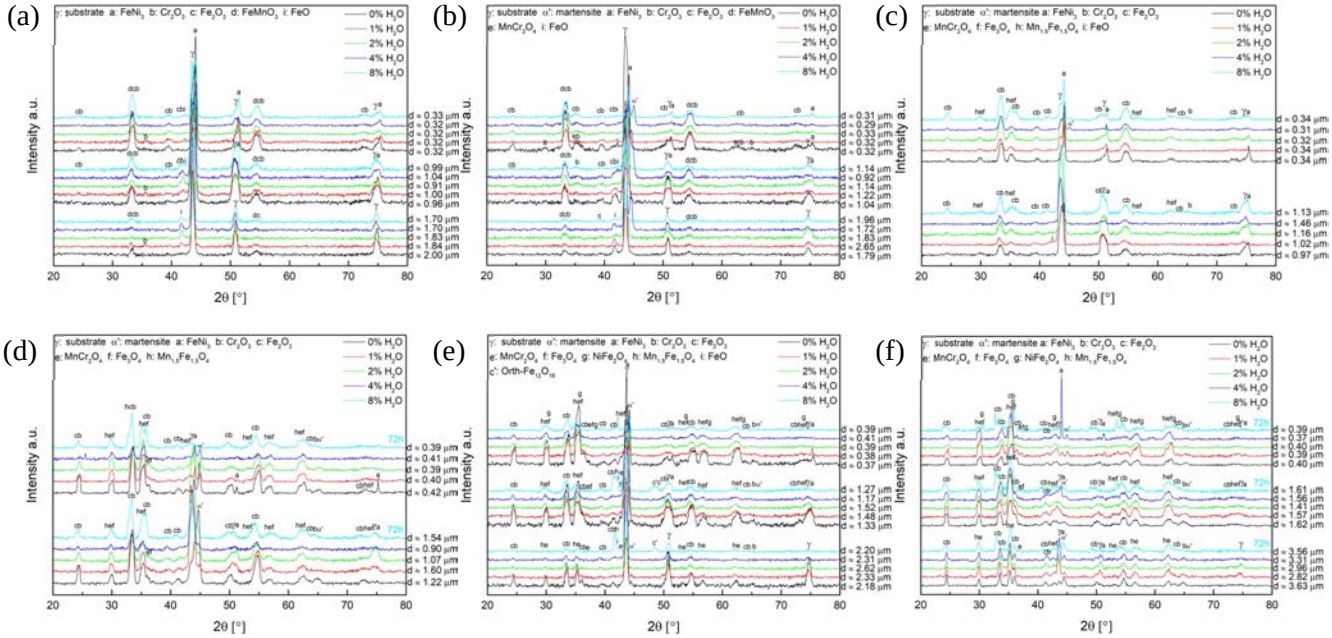

Figure 1.19 Modèles GIXRD des écailles d'oxyde après oxydation à court et à long terme à différentes températures sous l'air avec différentes teneurs en vapeur d'eau à: 700°C pendant 6 heures (a) et 96 heures (b); 800˚C pendant 6 heures (c) et 96 heures (d); 900˚C pendant 6 heures (e) et 96 heures (f)

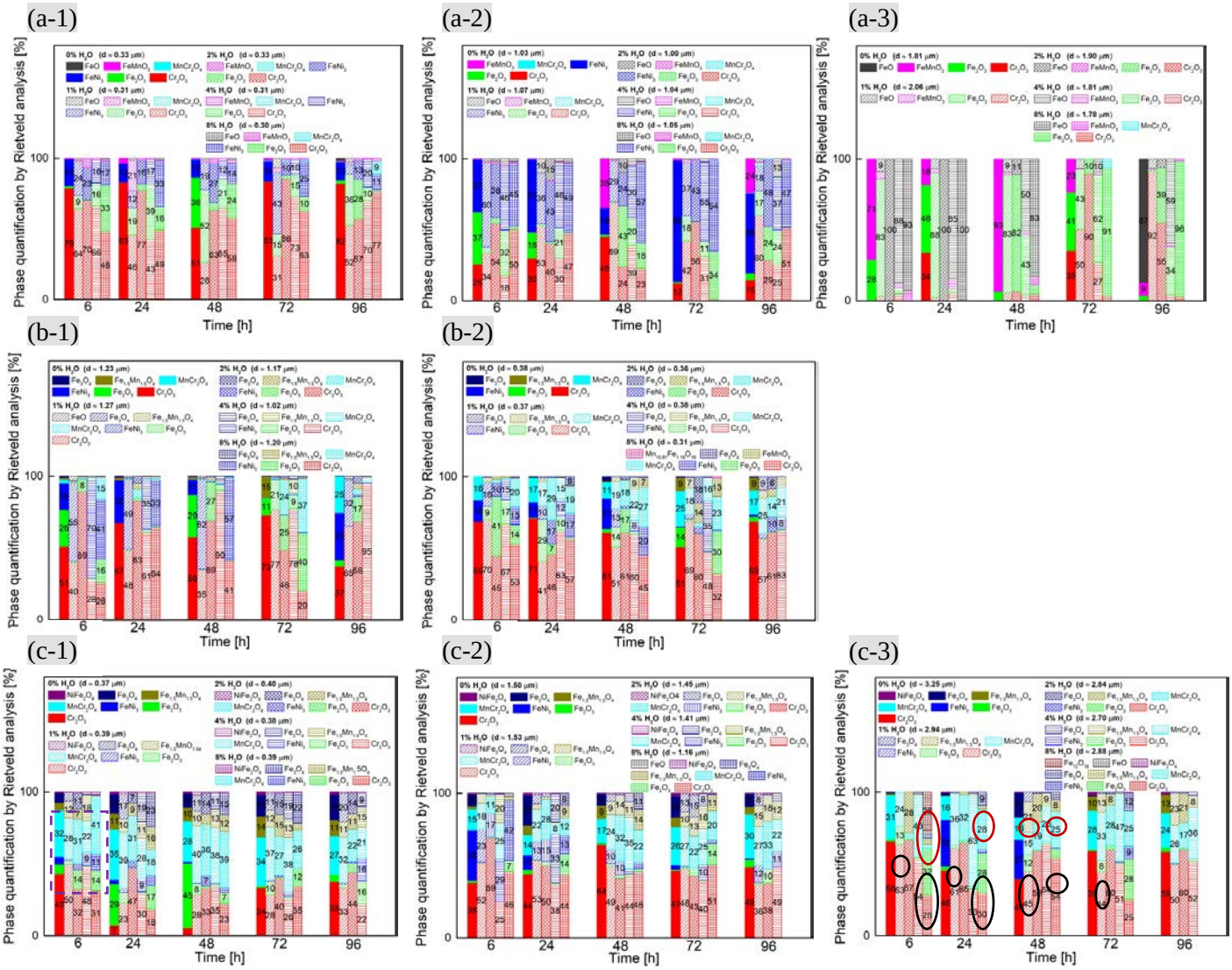

Figure 1.20 Analyses quantitatives de la composition des phases des écailles d'oxyde en fonction du temps d'oxydation et des teneurs en vapeur d'eau, obtenues sous différentes profondeurs de pénétration des rayons X: 300 - 330 nm (a-1), 1.00 – 1.07 µm (a-2) et 1.78 – 2.06 µm (a-3) à 700˚C; 310 - 380 nm (b-1) et 1.02 – 1.27 µm (a-2) à 800˚C; 370 - 400 nm (c-1), 1.16 – 1.53 µm (c-2) et 2.70 – 3.25 µm (c-3) à 900˚C

À 700˚C (voir Figure 1.19.a - Figure 1.19.b et Figure 1.20.a), il est convenu que les oxydes de type corindon, c'est-à-dire Cr_2O_3 et $(Fe, Cr)_2O_3$, prédominent toujours dans les écailles d'oxyde cultivées à 700˚C sous l'air humide. À 800˚C (voir Figure 1.19.c - Figure 1.19.d et Figure 1.20.b), les constituants de phase des écailles d'oxyde cultivées à 800˚C sous l'air humide sont similaires à ceux formés sous l'air sec. L'échelle d'oxyde est composée des oxydes de type corindon, c'est-à-dire Cr_2O_3, Fe_2O_3 et de leur oxyde en solution solide, et des oxydes de type spinelle, c'est-à-dire $MnCr_2O_4$, $Mn_{1.5}Fe_{1.5}O_4$, et Fe_3O_4. Et les phases d'oxyde de type spinelle, dans l'ensemble, se concentrent en présence de vapeur d'eau. À 900˚C (voir Figure 1.19.e - Figure 1.19.f et Figure 1.20.c), les phases d'oxyde après oxydation sous l'air humide restent essentiellement les mêmes que celles après

oxydation sous l’air sec, c'est-à-dire la couche interne de corindon. oxydes de type et la couche externe d'oxydes de type spinelle.

Il ressort de Figure 1.21 que la distribution des éléments le long de la profondeur de pulvérisation montre une tendance similaire dans les écailles d'oxyde formées dans les conditions étudiées. Les oxydes riches en chrome prédominent dans les écailles d'oxyde, confirmant le comportement d'oxydation sélective des aciers contenant du chrome. Le manganèse peut être détecté en surface en quantité, ce qui implique que ce composant actif joue un rôle non négligeable dans l'oxydation de l'AISI 316L SS. Du silicium est observé à l'interface M/MO qui est également détecté dans les cartographies EDX liées à l'oxydation interne (Figure 1.16).

Figure 1.22 présente les profils de profondeur XPS d’O^{2-} et OH^{-} pour l'AISI 316L SS oxydé à 700˚C et 800˚C pendant 24 heures sous l’air contenant 0%, 2% et 8% d'eau. Il est clair que les hydroxydes préfèrent se former à l'interface MO/M ainsi qu'à la surface sous l’air sec ou humide, ce qui est conforme aux études de [*Xiao, 2014*, *Li, 2016*]. D'autres études suggèrent également que l'hydrogène est souvent détecté à l'interface M/MO et même dans le sous-réseau du substrat sous-jacent [*Brady et al., 2011*, *Dumerval et al., 2014*], soutenant l'observation dans cette thèse. En général, les oxydes dominent plutôt que les hydroxydes pour l'oxydation de l'AISI 316L SS, peu importe qu'il y ait de la vapeur d'eau sous l’air. Pour les écailles d'oxyde formées à 700°C, l'influence de l'humidité sur la distribution de OH^{-} le long de l'épaisseur d'oxyde n'est pas observée dans cette thèse. La teneur relativement élevée en hydroxydes à 700°C sous l’air sec peut attribuer deux possibilités, à savoir les impuretés du gaz réactif pendant l'oxydation et le stockage à long terme avant le profilage XPS. Alors que pour les écailles d'oxyde formées à 800°C, la fraction des hydroxydes à la surface et à l'interface augmente avec l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau sous l’air.

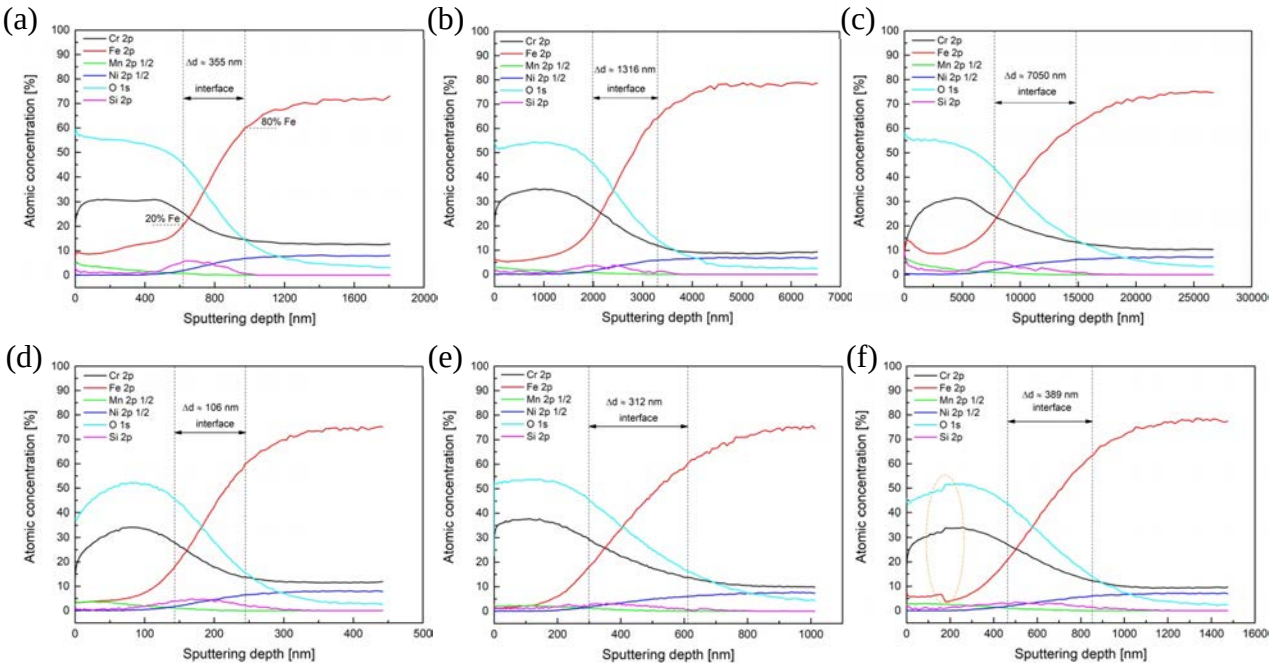

Figure 1.21 Profils de profondeur XPS des écailles d'oxyde formées à 700˚C sous l'air avec 0% (a), 2% (b) et 8% (c) de vapeur d'eau et 800˚C sous l'air avec 0% (d), 2 % (e) et 8% (f) vapeur d'eau

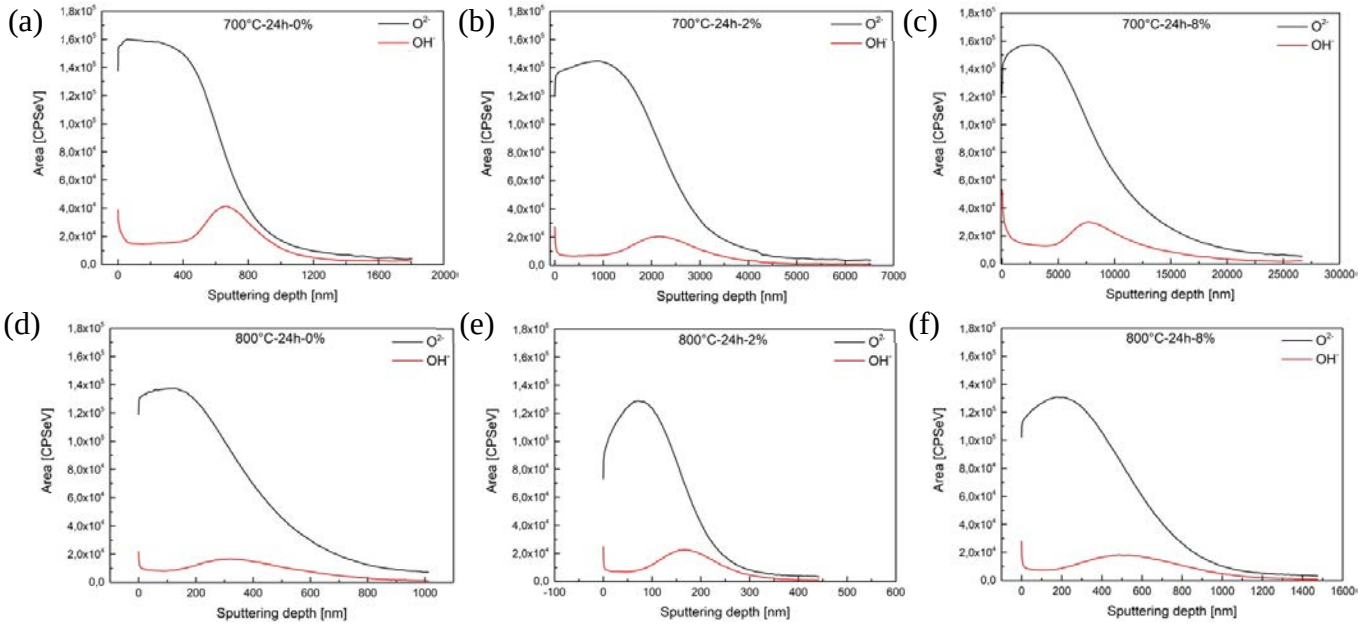

Figure 1.22 Profils de profondeur XPS d'O^{2-} et OH^{-} pour l'AISI 316L SS oxydé à 700 ° C sous l'air avec 0% (a), 2% (b) et 8% (c) de vapeur d'eau et 800 ° C sous l'air avec 0 % (d), 2% (e) et 8% (f) vapeur d'eau

Sur la base des résultats précédents, on peut penser que les compositions d'oxyde sous l'air humide n'ont pas de distinction apparente par rapport à celles sous l'air sec. L'échelle d'oxyde est composée d'oxydes de type corindon à 700˚C, tandis qu'à plus haute température (800˚C et 900˚C), une couche externe d'oxydes de type spinelle ($MnCr_2O_4$ prédomine) et une couche interne d'oxydes de type corindon (Cr_2O_3 prédomine) constituent la calamine. Cependant, le processus de croissance est influencé par la vapeur d'eau, illustré à Figure 1.23. Pour l'oxydation à 700˚C, la couche d'oxyde de type corindon présente trois zones avec des constituants de phase caractéristiques. La vapeur d'eau et l'oxygène diffusent vers l'intérieur, formant une couche riche en chrome à l'interface. En surface, les oxydes de chrome et de manganèse poussent vers l'extérieur mais s'évaporent progressivement, formant finalement une couche d'oxyde riche en fer. En raison à la fois de la diffusion vers l'extérieur des cations et de l'approvisionnement insuffisant en chrome et en gestion, la couche intermédiaire devient enrichie en oxydes de fer (FeO) et en composés métalliques de fer et de nickel. À 800°C, la diffusion vers l'intérieur accrue provoque la concentration de composés métalliques comme c'est le cas à 700°C ou l'apparition d'une oxydation interne. Et la diffusion améliorée des cations contribue à une formation rapide d'oxydes de spinelle à la surface. De même, à 900°C, l'enrichissement évident des oxydes de spinelle près de la surface et la formation rapide de chrome laissant une zone

d'oxydation interne derrière sont également attribués à l'augmentation de la diffusion des cations vers l'extérieur.

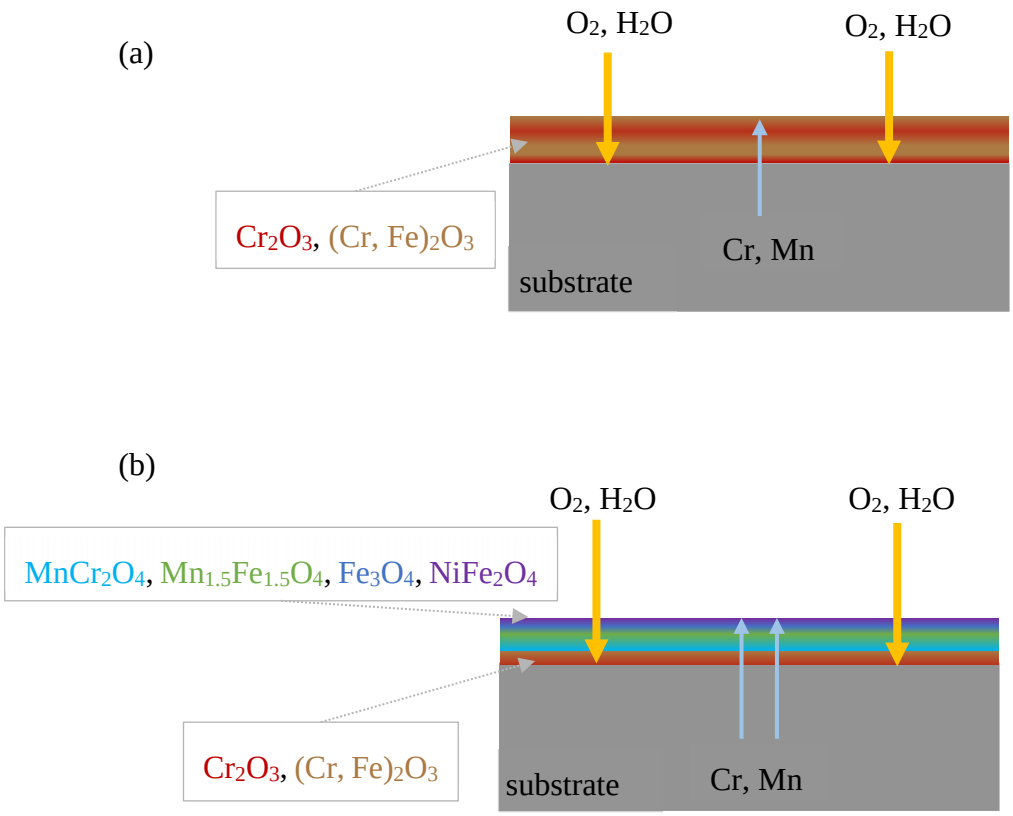

Figure 1.23 Présentation schématique de l'AISI 316L SS oxydé à 700˚C (a), 800˚C et 900˚C (b) sous l'air humide

2 Oxydation d'AISI 316L SS - aspect thermomécanique

2.1 Contrainte croissance

Cette thèse utilise un test de déflexion in situ pour estimer les contraintes de croissance développées au sein des écailles d'oxyde formées sur AISI 316L SS à 700˚C, 800˚C et 900˚C pour le processus d'oxydation isotherme à court terme (l'oxydation initiale de 3 heures) sous l'air avec respectivement 0%, 1%, 2%, 4% et 8% de vapeur d'eau. La contrainte de croissance dans le plan a été évaluée à l'aide du modèle élastique, illustré à Figure 2.1.

Pour l'AISI 316L oxydé sous l'air sec aux températures étudiées, qualitativement, les contraintes de croissance dans le plan au sein des écailles d'oxyde diminuent avec l'augmentation de la température, c'est-à-dire de -2,57 GPa à 700°C à 0 GPa à 900°C. Lorsque de la vapeur d'eau est introduite, les contraintes de croissance dans le plan au sein des écailles d'oxyde montrent une forte sensibilité à l'humidité, en particulier pour l'oxydation de l'AISI 316L SS à 700°C et 900°C. Il convient également de noter que certaines valeurs assez importantes de contrainte de croissance dans le plan ont été déterminées à l'aide du modèle élastique. Normalement, des fissures ou une spallation locale d'écailles

d'oxyde peuvent se produire à la suite d'une charge élastique importante où l'énergie élastique stockée est bien plus que la résistance à la rupture [Birks et al., 2006]. Dans le cas d'une oxydation à 700 ° C sous l'air avec 1% et 2% de vapeur d'eau, des fissures peuvent être supposées se former en fonction de la fluctuation de leurs courbes de gain de masse (voir Figure 1.8). Cependant, aucun écaillage ou fissuration locale évidente n'est trouvé sur l'échantillon oxydé à 900°C pour l'oxydation initiale de 6 heures. On peut donc s'attendre à une déformation plastique du substrat et de la calamine sans dommages comme principale forme de libération des contraintes pour l'AISI 316L SS à 900°C.

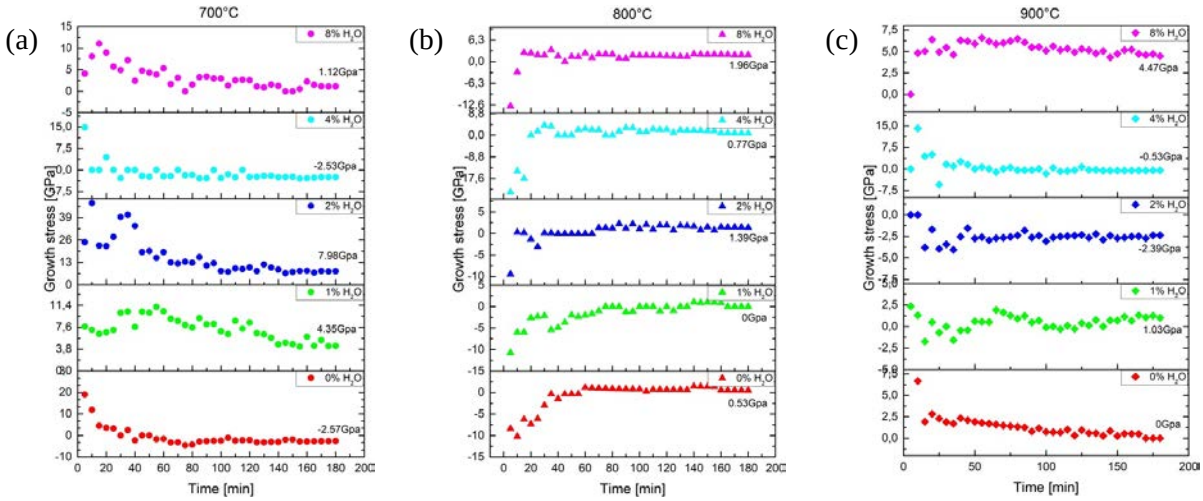

Figure 2.1 Analyse élastique de l'évolution des contraintes de croissance pour l'oxydation à court terme d'AISI 316L SS entre 700˚C et 900˚C sous l'air avec une humidité différente

2.2 Contrainte thermique

Les contraintes développées au cours du processus de refroidissement ont été calculées en tenant compte des échelles d'oxyde multicouches, dont les résultats sont présentés dans Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Contraintes thermiques estimées

		700ºC		800 ºC		900 ºC	
Humidité	**Temp**	σ_{sp}	σ_{co}	σ_{sp}	σ_{co}	σ_{sp}	σ_{co}
(vol.%)	**(h)**			**(GPa)**			
0	6	-	-2.287	-0.363	-3.180	-0.259	-4.326
	24	-	-2.707	-0.797	-3.980	-0.345	-4.203
	48	-	-3.434	-0.171	-3.191	-0.701	-3.839
	72	-	-3.354	-0.117	-3.655	-0.232	-4.302
	96	-	-2.984	-0.233	-3.615	-0.194	-4.250
1	6	-	-3.275	-0.764	-3.911	-0.170	-3.977
	24	-	-3.446	-1.219	-3.928	-0.237	-4.253

	48	-	-3.483	-0.954	-3.957	-0.210	-3.745
	72	-	-2.869	-0.618	-3.468	-0.125	-3.942
	96	-	-3.029	-1.265	-3.953	-0.173	-4.291
2	6	-	-3.350	-0.461	-3.784	-0.176	-4.375
	24	-	-3.434	-0.750	-3.822	-0.235	-4.309
	48	-	-2.185	-0.346	-3.318	-0.209	-4.331
	72	-	-3.499	-0.163	-3.141	-0.226	-4.218
	96	-	-2.555	-0.703	-3.415	-0.195	-4.313
4	6	-	-2.180	-0.366	-3.928	-0.230	-4.262
	24	-	-2.639	-0.568	-3.898	-0.136	-4.054
	48	-	-2.789	-1.075	-3.840	-0.231	-4.312
	72	-	-2.962	-0.383	-3.701	-0.206	-4.264
	96	-	-2.486	-0.448	-3.988	-0.233	-4.193
8	6	-	-3.414	-0.078	-3.056	-0.169	-3.051
	24	-	-3.474	-0.379	-3.966	-0.160	-3.081
	48	-	-2.578	-1.021	-3.964	-0.295	-3.997
	72	-	-1.526	0.105	-2.495	-0.225	-2.913
	96	-	-3.493	-	-	-	-

2.3 Contraintes résiduelles

Figure 2.2, Figure 2.3 et Figure 2.4 illustrent l'évolution des contraintes résiduelles dans les écailles d'oxyde de type corindon (Cr_2O_3 et/ou $(Cr, Fe)_2O_3$) formées à 700˚C, 800˚C et 900˚C ainsi que dans des écailles d'oxyde de type spinelle (principalement en ce qui concerne le $MnCr_2O_4$) se sont formées à 800˚C et 900˚C sous l'air avec 0%, 1%, 2%, 4% et 8% de vapeur d'eau.

700°C

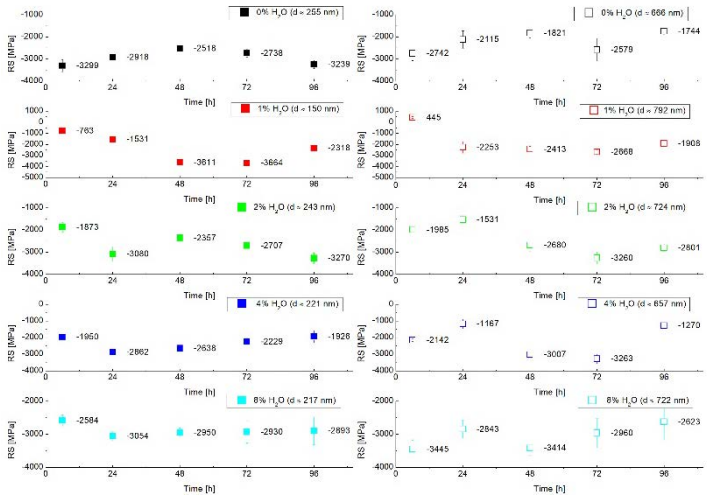

Figure 2.2 Évolution des contraintes résiduelles dans les écailles d'oxyde de corindon formées à 700°C sous l'air avec différentes teneurs en vapeur d'eau

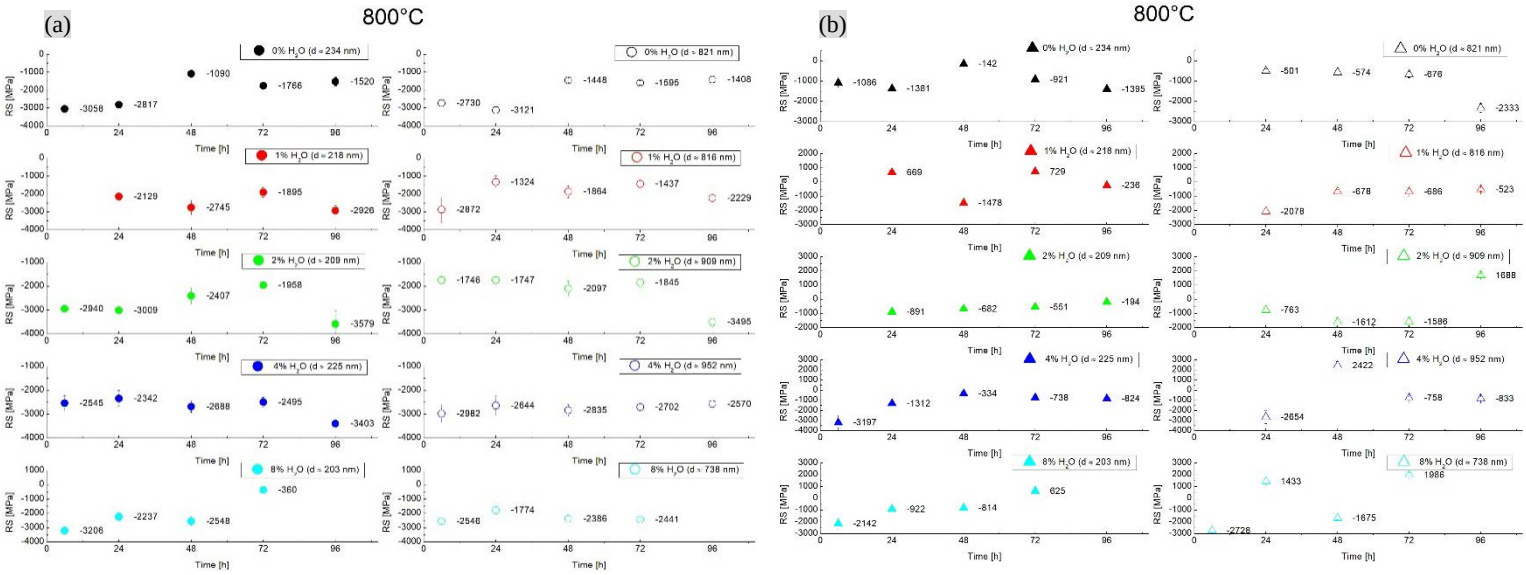

Figure 2.3 Évolution des contraintes résiduelles dans les écailles d'oxyde de corindon (a) et de spinelle (b) formées à 800°C sous l'air avec différentes teneurs en vapeur d'eau

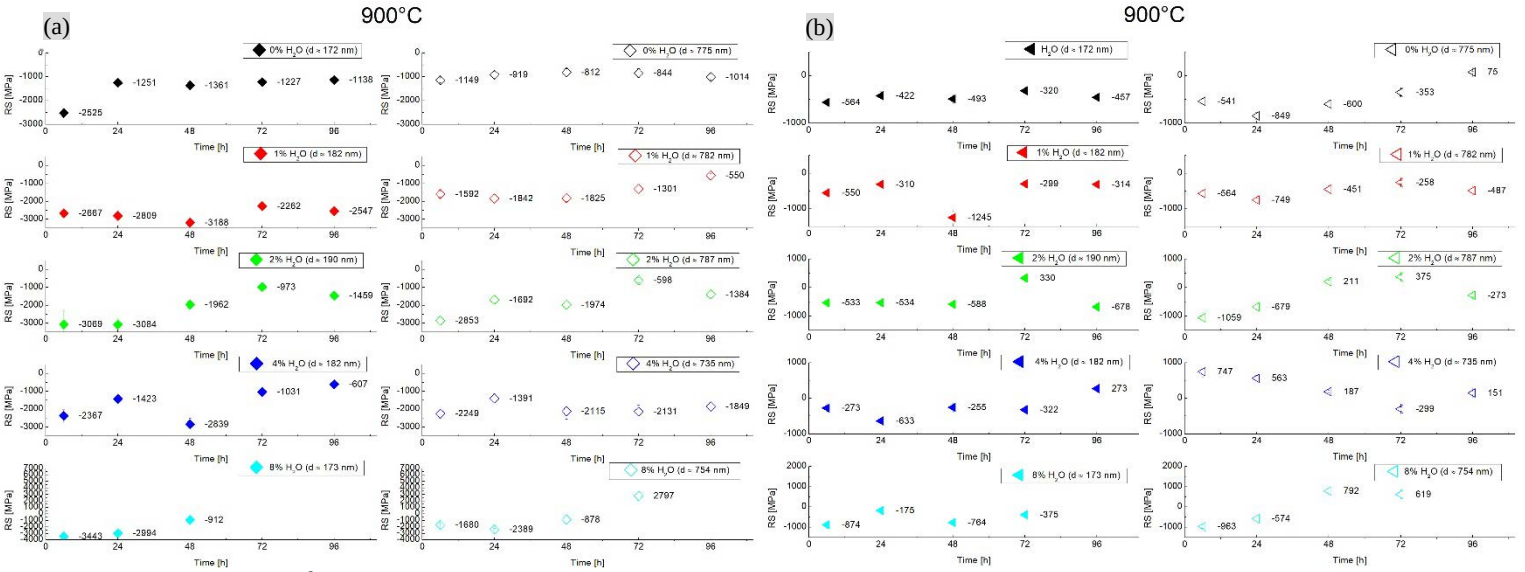

Figure 2.4 Évolution des contraintes résiduelles dans les écailles d'oxyde de corindon (a) et de spinelle (b) formées à 900°C sous l'air avec différentes teneurs en vapeur d'eau

Sous l'air sec, les contraintes résiduelles dans les écailles d'oxyde de type corindon montrent la dépendance à la température. En général, la vapeur d'eau a un impact complexe et profond sur l'évolution des contraintes résiduelles au sein des écailles d'oxyde. Premièrement, l'eau peut favoriser la formation de vides et les microfissures peuvent ainsi facilement se produire sous stress, ce qui profite à la libération du stress. Deuxièmement, les lacunes ou les vides motivés par l'eau facilitent la déformation plastique des oxydes. Troisièmement, au niveau des fissures favorisées par l'eau, la formation de nouveaux oxydes peut provoquer des tensions de croissance latérales, améliorant les niveaux de stress. Quatrièmement, la diffusion d'oxygène vers l'intérieur, assistée par l'eau, est

possible de générer des tensions de croissance latérales pendant la croissance de nouveaux oxydes à l'intérieur de l'échelle des oxydes, ce qui entraîne des contraintes de compression. Cinquièmement, l'eau affecte la pression partielle d'oxygène dans l'échelle de l'oxyde, modifiant le constituant et la distribution de la phase oxyde, et affecte ainsi le développement des contraintes.

3 Analyses complètes du mécanisme d'oxydation

Sur la base des recherches sur les aspects thermochimiques et thermomécaniques, certains résultats intéressants ont été discutés en tenant compte des effets thermo-chimico-mécaniques.

3.1 Diffusion vers l'intérieur de l'oxygène renforcée par contrainte de traction

Il est intéressant de noter que les images en coupe des écailles d'oxyde qui sont soumises à une contrainte de croissance en traction (niveau de contrainte de traction plus élevé dans le cas d'une oxydation à 800 ° C) illustrent une caractéristique similaire selon laquelle les écailles d'oxyde peuvent ne plus être protectrices. Il a été suggéré que la contrainte de traction facilite l'expansion du volume de migration, ce qui réduit l'énergie d'activation pour le saut des ions oxygène [Kilner, 2008, Fluri et al., 2016]. Par conséquent, pour l'oxydation de l'AISI 316L, on peut supposer que les contraintes de traction favorisent la diffusion vers l'intérieur de l'oxygène. La mobilité ionique peut être améliorée à mesure que la concentration des lacunes augmente dans l'échelle des oxydes [A. V. Roshchin, 2003] en présence de vapeur d'eau, on peut donc en déduire que la diffusion vers l'intérieur de l'oxygène peut être renforcée par l'introduction d'eau. Compte tenu des effets positifs des contraintes de traction et de la vapeur d'eau sur la diffusion intérieure de l'oxygène, l'oxydation interne peut être considérablement améliorée dans ce travail lorsque la calamine se développe sous l'air humide et subit des contraintes de croissance en traction.

3.2 Auto-guérison de la couche d'oxyde

Pour l'oxydation à 700 ° C sous l'air contenant 4% d'eau, un flambage peut être présent (voir Figure 3.1.f) et le processus de formation du flambement est proposé schématiquement sur Figure 3.1.a-e.

En présence d'eau, les postes vacants de Kirkendall peuvent être plus susceptibles de se former le long de l'interface MO/M (Figure 3.1.a) car la vapeur d'eau peut favoriser la formation de postes vacants et de groupes de postes vacants [*Luo et al., 2018*], qui ont tendance à migrer vers le substrat et se condenser probablement dans les vides de Kirkendall à l'interface M/MO [*Wang et al., 2014*, *Huang et al., 2018*]; ces défauts interfaciaux se développent progressivement à mesure que les lacunes se regroupent, atteignant la taille critique pour la génération de flambement (Figure 3.1.b) [*Timoshenko, 1936*]; au cours de cette étape, un petit système de transport a été établi dans les vides en raison du mécanisme de dissociation en présence de vapeur d'eau [*Fujii et al., 1964*], et l'hydrogène

diffusant vers l'extérieur et volatil favorise l'expansion des vides et des oxydes générés à le bord extérieur du vide (Figure 3.1.c) [*Othman et al., 2009*, *Dorcheh et al., 2018*]; avec une contrainte de compression accumulée, les fissures préfèrent se produire au point de concentration de la contrainte de torsion (Figure 3.1.d) [*Schütze, 1997*]; par la suite, de nouveaux oxydes se forment pour guérir les fissures à la fois par la diffusion vers l'intérieur de l'oxygène et la diffusion vers l'extérieur des cations (Figure 3.1.e). La morphologie finale peut être vue sur Figure 3.1.f.

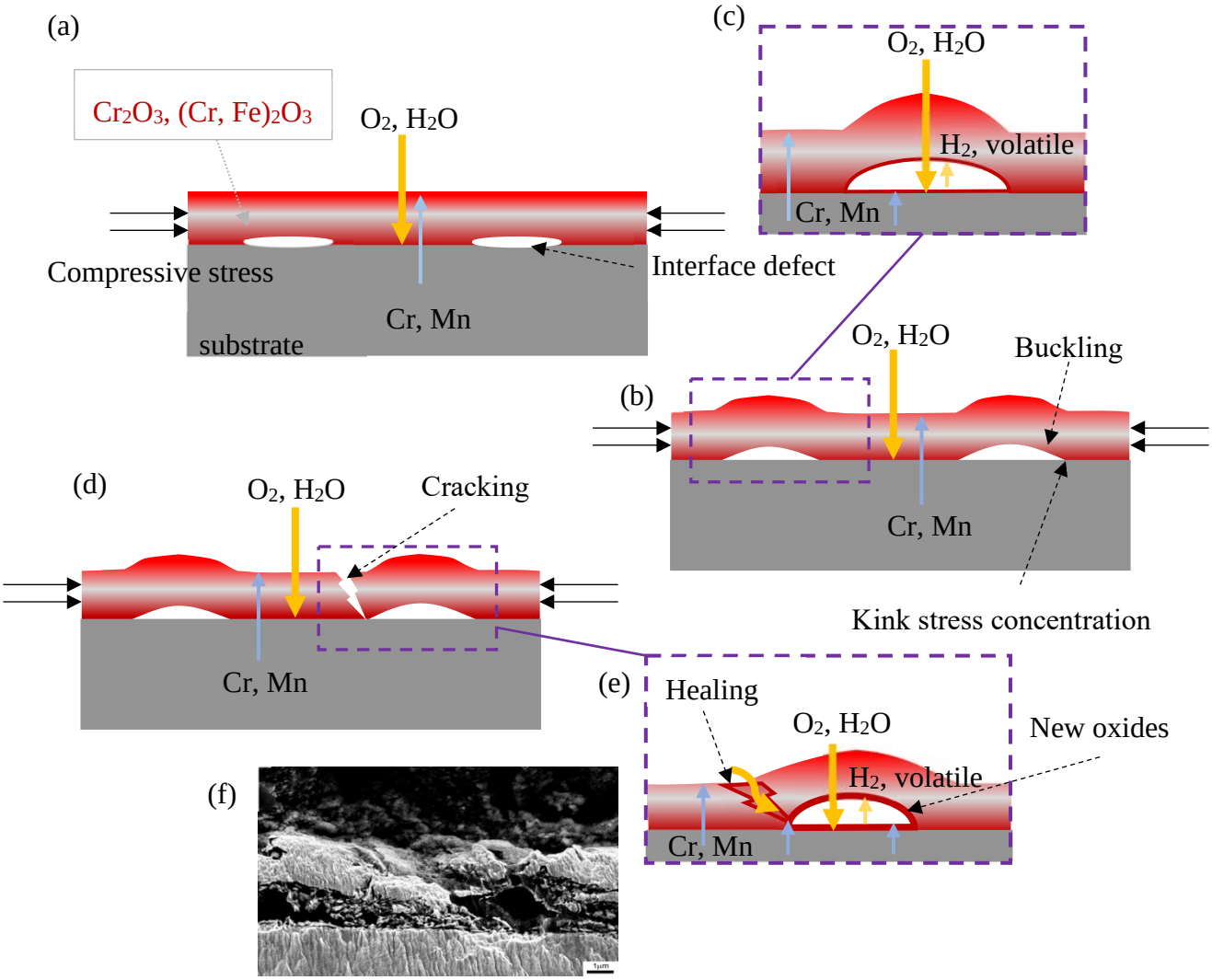

Figure 3.1 Présentation schématique du processus d'auto-guérison pour AISI 316L SS après flambage: initiation (a); flambage (b) et diffusion dans le vide interfacial (c); fissuration (d) et cicatrisation (e); observation MEB correspondante pour l'échantillon après une oxydation de 48 heures à 700°C sous l'air contenant 4% d'eau (f)

4 Conclusions et perspectives

Cette thèse étudie principalement les comportements d'oxydation de l'AISI 316L SS à 700˚C, 800˚C et 900˚C sous l'air avec 0%, 1%, 2%, 4% et 8% de vapeur d'eau compte tenu de la thermochimie conditions mécaniques. Tout d'abord, la cinétique d'oxydation a été étudiée. Au cours de l'étape

précédant l'oxydation détachable, le taux d'oxydation déterminé entre 700˚C et 900˚C sous l'air sec et humide suit la loi du taux parabolique. Deuxièmement, la morphologie, la microstructure et le constituant des écailles d'oxyde ont été observés. L'échelle d'oxyde formée à 700 ° C montre une structure monocouche constituée d'oxydes de type corindon (Cr_2O_3, $(Fe, Cr)_2O_3$). Les écailles d'oxyde cultivées à 800˚C et 900˚C comprennent une structure à deux couches composée par les oxydes internes de type corindon (Cr_2O_3) et les oxydes externes de type spinelle ($MnCr_2O_4$). Troisièmement, la contrainte de croissance, la contrainte thermique et la contrainte résiduelle ont été étudiées respectivement. Quatrièmement, selon des analyses approfondies, les actions combinées de la vapeur d'eau et du stress ont été résumées.

Dans ce travail, l'oxydation détachable se produit lorsque les écailles d'oxyde sont soumises à des contraintes de croissance en traction en présence de vapeur d'eau, dont le début est déterminé par les effets thermo-chimico-mécaniques synergiques. Au final, le mécanisme d'oxydation de l'AISI 316L SS est proposé en tenant compte de ceux mentionnés ci-dessus.

Les travaux futurs se concentreront principalement sur trois aspects:

- Caractérisation supplémentaire

TEM sera utilisé pour approfondir les informations plus détaillées sur les oxydes. De plus, compte tenu des données obtenues à partir de XPS, le raffinement des composants sera effectué pour observer davantage la distribution de phase le long de l'épaisseur de l'oxyde.

- Analyser les contraintes de croissance à l'aide d'un modèle de fluage

Un modèle de fluage basé sur celui proposé par Evans sera tenté d'être établi en tenant compte du modèle physique pratique dans ce travail.

- Méthodes numériques

Compte tenu des effets thermo-chimico-mécaniques synergiques, la méthode du champ de phase peut être un bon choix car le processus de diffusion et les comportements mécaniques peuvent être concernés.

Référence

[Brady et al., 2011] BRADY, M. P., FAYEK, M., KEISER, J. R., MEYER, H. M., MORE, K. L., ANOVITZ, L. M., WESOLOWSKI, D. J. & COLE, D. R. 2011. Wet oxidation of stainless steels: New insights into hydrogen ingress. *Corrosion Science,* 53**,** 1633-1638.

[Dorcheh et al., 2018] DORCHEH, A. S., SCHÜTZE, M. & GALETZ, M. C. 2018. Factors affecting isothermal oxidation of pure chromium in air. *Corrosion Science,* 130**,** 261-269.

[Dumerval et al., 2014] DUMERVAL, M., PERRIN, S., MARCHETTI, L., TABARANT, M., JOMARD, F. & WOUTERS, Y. 2014. Hydrogen absorption associated with the corrosion

mechanism of 316L stainless steels in primary medium of Pressurized Water Reactor (PWR). *Corrosion Science,* 85**,** 251-257.

[Huntz et al., 2007] HUNTZ, A. M., RECKMANN, A., HAUT, C., SÉVÉRAC, C., HERBST, M., RESENDE, F. C. T. & SABIONI, A. C. S. 2007. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Materials Science and Engineering: A,* 447**,** 266-276.

[Karczewski et al., 2019] KARCZEWSKI, J., BRYLEWSKI, T., MIRUSZEWSKI, T., ANDERSEN, K. B., JASINSKI, P. Z. & MOLIN, S. 2019. High-temperature kinetics study of 430L steel powder oxidized in air at 600–850 °C. *Corrosion Science,* 149**,** 100-107.

[Li, 2016] LI, N. 2016. *Étude du comportement à l'oxydation et des contraintes résiduelles lors de l'oxydation sous air humide de l'alliage AISI 430.* Paris Saclay.

[Perez et al., 2000] PEREZ, F., CRISTOBAL, M., HIERRO, M., PEDRAZA, F., ARNAU, G. & MERINO, T. 2000. Effect of yttrium and erbium ion implantation on the oxidation behaviour of the AISI 304 austenitic steel. *Surface and Coatings Technology,* 126**,** 116-122.

[Sabioni et al., 2007] SABIONI, A., HUNTZ, A., BORGES, L. & JOMARD, F. 2007. First study of manganese diffusion in Cr2O3 polycrystals and thin films by SIMS. *Philosophical Magazine,* 87**,** 1921-1937.

[Sabioni et al., 2012] SABIONI, A. C. S., RAMOS, R. P. B., JI, V., JOMARD, F., MACEDO, W. A. D. A., GASTELOIS, P. L. & TRINDADE, V. B. 2012. About the Role of Chromium and Oxygen Ion Diffusion on the Growth Mechanism of Oxidation Films of the AISI 304 Austenitic Stainless Steel. *Oxidation of Metals,* 78**,** 211-220.

[Wei et al., 2018] WEI, L., ZHENG, J., CHEN, L. & MISRA, R. D. K. 2018. High temperature oxidation behavior of ferritic stainless steel containing W and Ce. *Corrosion Science,* 142**,** 79-92.

[Xiao, 2014] XIAO, J. 2014. *Etude de la cinétique d'oxydation et contraintes résiduelles de l'Inconel 600 sous air humide.* Paris 11.