

Corrosion par metal dusting d'alliages austénitiques, modélisation cinétique et mécanismes

Aurélien Fabas

► To cite this version:

Aurélien Fabas. Corrosion par metal dusting d'alliages austénitiques, modélisation cinétique et mécanismes. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2015. Français. NNT : 2015INPT0117 . tel-04239086

HAL Id: tel-04239086 https://theses.hal.science/tel-04239086

Submitted on 12 Oct 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.



Université de Toulouse



En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. AURELIEN FABAS le lundi 16 novembre 2015

Titre :

CORROSION PAR METAL DUSTING D'ALLIAGES AUSTENITIQUES, MODELISATION CINETIQUE ET MECANISMES

> Ecole doctorale : Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche : Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

> Directeur(s) de Thèse : M. DANIEL MONCEAU MME AURELIE ROUAIX

Rapporteurs : M. JEROME FAVERGEON, UNIVERSITE DE COMPIEGNE

M. STEPHANE MATHIEU, UNIVERSITE DE LORRAINE

Membre(s) du jury :

M. DAVID YOUNG, UNIVERSITY OF NEW SOUTH WALES SYDNEY, Président
 M. DANIEL MONCEAU, INP TOULOUSE, Membre
 M. FRANÇOIS ROPITAL, INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, Membre
 Mme ALINA AGUERO, INTA, Membre
 Mme AURELIE ROUAIX, INP TOULOUSE, Membre
 M. MEHDI SALEM, ECOLE NLE SUP DES MINES ALBI CARMAUX, Membre

Citations de poitevins célèbres résumant le déroulement d'un doctorat

« Vous avez des convictions ? Faites-leur confiance. Soyez enthousiaste, imposez votre vision, votre rêve. »

- René Monory (1923-2004), Garagiste, Maire de Loudun (1959-1999), Sénateur de la Vienne (1968-1977, 1981-1986, 1988-2004), Président du conseil général de la Vienne (1977-2004) et fondateur du Futuroscope, Ministre de l'Industrie, de l'Artisanat et du Commerce (1977-1978), Ministre de l'Economie et des Finances (1978-1981), Président du comité intérimaire du Fonds monétaire international (FMI) (1980-1981), Président du conseil régional de Poitou-Charentes (1985-1986), Ministre de l'Education nationale (1986-1988), Président du Sénat français (1992-1998).
- « Notre route est droite, mais la pente est forte »
- « La route, elle est faite pour bouger, pas pour mourir »
- « Quand le cheval trébuche, c'est le cavalier qui doit se sentir responsable »
- « L'avenir est une suite de quotidiens »
- « Je vous recommande la positive attitude »
- « Je ne travaille pas pour moi, je n'ai pas un ego hypertrophié »
- « J'ai mes rondeurs mais j'ai mon énergie »
- « Il faut sauter des haies et finalement, je saute les haies les unes après les autres »
- «Merci de nous montrer que la victoire n'est pas facile, qu'elle se gagne étable par étable, commune par commune »
- « Il faut avoir conscience de la profondeur de la question du sens »
- Jean-Pierre Raffarin, Cadre de communication d'entreprise, Président du conseil régional de Poitou-Charentes (1988-2002), Député européen (1989-1995), Ministre des Petites et moyennes entreprises, du Commerce et de l'Artisanat (1995-1997), Sénateur de la Vienne (1995-2002), Premier ministre français (2002-2005)

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'équipe MEMO (Mécanique-Microstructure-Oxydation-Corrosion) du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT-UMR 5085).

Je tiens donc tout d'abord à remercier David Young, professeur émérite à l'UNSW à Sydney d'avoir bien voulu présider ce jury de thèse. Cela a vraiment été pour moi un grand plaisir que d'avoir ce jury présidé par une partie non-négligeable des références bibliographiques de ce manuscrit.

Je tiens ensuite à remercier Jérôme Favergeon, professeur au laboratoire Roberval à Compiègne, et Stéphane Mathieu, Maître de conférences à l'IJL à Nancy, pour avoir bien voulu être les rapporteurs de ce document, d'autant plus aux vues de l'épaisseur du présent document. Je vous suis donc particulièrement gré de la très complète et très pertinente critique scientifique que vous avez fait de ce document, et pour la discussion fort intéressante qui en a découlée le jour de la soutenance.

Je remercie également Alina Agüero, directrice de recherche à l'INTA de Madrid, François Ropital, ingénieur docteur à l'IFP EN, à Solaize, Fabien Rouillard, ingénieur-chercheur au CEA Saclay, Mehdi Salem, ingénieur de recherche à l'ICA, à Albi, Pascal Lamesle, responsable scientifique et technique à l'IRT-M2P, à Metz, et Sébastien Doublet, ingénieur docteur à Air Liquide, d'avoir bien voulu participer à ce jury.

Je peux enfin continuer en parlant des deux personnes les plus importantes (outre l'écrivain, c'est-à-dire moi-même) dans le travail qui suit : Aurélie Rouaix, Maître de conférences, et Daniel Monceau, Directeur de recherche, tous deux aux CIRIMAT, à Toulouse. Moi qui ne connaissait rien à la corrosion haute température (même pas ne serait-ce que son existence) et pas grand-chose à la métallurgie, je vous remercie d'avoir cru en moi. Je vous remercie surtout pour m'avoir laissé beaucoup de liberté (ou peut-être suis-je trop « déterminé » ?), et de m'avoir laissé aller au bout de mes idées, bonnes et très mauvaises, tout en me gardant dans la bonne direction, sans me laisser me disperser. Une thèse est par ailleurs avant tout une aventure humaine. Aurélie, merci à toi pour ton enthousiasme et ta gentillesse, et de toujours trouver du temps pour discuter (même si tu estimes que tu n'en trouves jamais assez). Merci aussi de ta patience dans le déchiffrage de mes écrits, en remettant très souvent les choses dans le bon ordre. Je te remercie Daniel pour tes coups de bâtons (métaphoriques !) et tes tapes dans le dos (métaphoriques également !) selon la qualité du travail que je te présentais, me permettant ainsi de toujours faire mieux. Merci pour toutes les discussions pas du tout sur la thèse et même pas du tout scientifiques. Il y a beaucoup plus de choses à écrire, bien plus pertinentes, aussi je finirai cette partie sur une note littéraire : Merci pour ce moment, comme l'écrit si bien une ex-compagne de notre cher actuel président.

Je tiens à profondément remercier Sébastien Doublet, docteur ingénieur à Air Liquide, responsable de l'autre moitié de ma thèse, les essais plus liés à l'industrie, qui sont au cœur de ce manuscrit. Merci à toi Sébastien de t'être fortement intéressé à la science et aux mécanismes de corrosion et non simplement au classement des différents matériaux pour votre application industriel. J'ai pris beaucoup de plaisir à discuter avec toi non seulement de science, mais aussi de manière plus générale et personnelle.

J'en profite pour remercier les autres partenaires du projet ANR SCAPAC, dont la curiosité scientifique et la bonne humeur ont engendré de très intéressantes discussions tout au long de ces trois ans. Je remercie ainsi de nouveau Sébastien Doublet, Pascal Lamesle, et Stéphane Mathieu. Je

remercie également Didier « Doudou » Domergue, technicien d'Air Liquide qui a suivi les essais s'y déroulant ; Michel Vilasi, Christophe Rapin, et mon collègue thésard Emmanuel Schaal, à l'IJL ; Jean-Michel Brossard et Fares Maad, de Veolia et enfin Abdelhammid Darbeida, de SEDIS.

Je tiens maintenant à remercier les personnes de l'ICA d'Albi pour m'avoir accueilli dans leurs locaux. Tout d'abord, encore un grand merci à Pascal Lamesle et Mehdi Salem pour leur aide qui m'a été indispensable aux Mines d'Albi, mes interlocuteur privilégiés à Albi. Sans vous un pan entier de la thèse aurait été manquant (même si peu décrit dans ce manuscrit). Je tiens aussi à remercier Sabine Leroux, technicienne (ingénieure !), pour avoir toujours veillé au bien-être du pilote, mais aussi un peu au mien ! Je remercie Serge Tauvard, technicien, pour... être lui-même... et pour faire tourner le labo en général et la métallo en particulier. Merci aussi à tous les thésards que j'ai rencontré là-bas, avec une mention spéciale pour Charline, Elodie et Paul, mes « payeurs de repas officiels ».

Il est maintenant temps de remercier toutes les personnes du CIRIMAT. Je commencerai par les personnes sans qui les labos ne tourneraient pas : Alexandre F., Ronan, Olivier M., Cédric, Carole, Djar, Yannick, Marie-Christine. Je suis également reconnaissant envers tous les chercheurs et enseignant chercheurs avec qui j'ai eu le plaisir de discuter de science et d'autres : Eric, Dominique, Bernard, Christine, Lydia, Olivier D., Claire, Thomas, Benoît, Jeremy, Philippe, Diane, et tous ceux que je n'oublie pas. Je joins aussi à ces remerciements Claudie Josse et Teresa Hungria, de la plate-forme de microcaractérisation Castaing, pour avoir su rendre agréables les longs moments d'attente au FIB. Il est temps de remercier maintenant la « jeunesse » du laboratoire. Je commence donc par remercier, chronologiquement, toutes les personnes s'étant succédé dans le bureau : Ahmed, Guilhaume, Roxana, Elisabeta, Ugras (malgré une promesse culinaire non tenue), Rokhi, Caminde (tout particulièrement), André (Dédé Mystère), Matthieu (Jean-Louis), mais aussi Alexandre M. (du fait de son taux d'occupation important de notre bureau). Je peux maintenant continuer avec les « restes » du labo. Un grand merci (et un grand bravo pour m'avoir supporté si longtemps) à : Pierre-Luc, Nicolas, Mathilde, Grégory, Pauline, Clément, Jon, Florian, Maxime, Mathilde, Koenraad, Sylvaine, Franck, Rosanne, Omar, Pierre, Jean, Aneesha, Sabrina, Sheyla... Je remercie également tous les autres qui liront ces remerciements en étant déçus de ne pas s'y trouver. Ma première version des remerciements faisait plus de huit pages, il a donc fallu faire des choix cornéliens, pour ne pas finir comme l'âne de Buridan !

Finissons enfin ces remerciements bien trop longs (mais bien plus courts que les premières versions) par les remerciements les plus personnels. Je commencerai par remercier deux personnes qui ne liront sûrement jamais ces lignes : Nathalie Barbara, ma professeure de Chimie-Physique en Terminale, dont ses conseils pour mon orientation m'ont mené à écrire ces lignes, et Aline Rougier, chercheuse à l'ICMCB, dont la bonne humeur et les bons conseils m'ont lancé avec un immense plaisir dans le monde fabuleux de la recherche. Ces personnes si déterminantes sont bien trop souvent oubliées dans les remerciements, l'aboutissement d'une thèse ne pouvant se résumer aux trois années passées dans un laboratoire.

Il est maintenant temps de remercier tous les gens que j'ai eu le plaisir de côtoyer tout au long de... eh ! bien, de mon existence, tout simplement, à savoir les loudunais, rennais, bordelais et toulousains avec qui j'ai eu le loisir de partager nombre de choses tout au long de ses années. Je remercie finalement mes parents et grands-parents qui m'ont toujours soutenu sans rien comprendre (ceci est caricatural, n'est-ce pas ?) et mon frère qui a eu l'obligeance de prendre les qualités artistiques et la folie nécessaires au théâtre pour me laisser les qualités scientifiques et le calme nécessaires aux travaux de recherche. Je finis enfin ces remerciements par celle qui non seulement me supporte mais surtout veut continuer à le faire : Caminde.

Table des matières

INTRODUCTION	5
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART	11
I Définition générale	17
II Définition de l'environnement	18
III Mécanismes de dégradation des alliages peu alliés	25
IV Dégradation d'alliages fortement alliés	33
V Influence des paramètres matériaux	46
VI Influence des paramètres environnementaux	58
VII Revêtements	65
VIII Conclusions de ce chapitre	73
CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES	77
I Introduction	81
II Matériaux utilisés pour les expériences principales	81
III Essais de metal dusting	93
IV Méthodes de caractérisation utilisées	
CHAPITRE III : OXYDATION ET RESISTANCE A LA DEGRADATION PAR METAL DUSTING	105
I Introduction	109
II Variation de masse nette des échantillons	109
III Oxydation des alliages sous faible pression partielle en oxygène	111
IV Caractérisation des superalliages 625, 690 et 693 après essais de metal dusting	122
V Alliage SPS NiFeCr+Cu	137
VI Conclusions de ce chapitre	142
CHAPITRE IV : MODELISATION DE LA CINETIQUE DE PIQURATION	145
I Glossaire	149
II Introduction	150
III Piqûration de l'alliage 800HT exposé à l'atmosphère de metal dusting sous H.P	150
IV Piqûration de l'alliage 800HT exposé à l'atmosphère de metal dusting sous P.A	168
V Conclusions de ce chapitre	176

CHAPITRE V : MECANISMES DE PIQURATION	1
I Introduction	5
II Oxydation du 800HT18	5
III Mécanisme de croissance des piqûres sur l'alliage 800HT dans l'atmosphère de metal dusting sous P.A	9
IV Mécanisme de croissance des piqûres sur l'alliage 800HT dans l'atmosphère de metal dusting sous H.P	5
V Piqûration de l'alliage HR120 sous P.A. et sous H.P21	1
VI Conclusions de ce chapitre21	6
CONCLUSIONS GENERALES	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	1
ANNEXE 1 : DIAGRAMMES D'ELLINGHAM DES PRINCIPAUX OXYDES ET CARBURES 24	9
ANNEXE 2 : COMPOSITIONS NOMINALES ATOMIQUES DES ALLIAGES UTILISES DANS LES EXPERIENCES PRELIMINAIRES	3
ANNEXE 3 : CONSTANTES D'OXYDATION PARABOLIQUES CALCULEES PAR SUIVI DE LA MASSE	7
ANNEXE 4 : COURBES DE VARIATION DE MASSE DES ECHANTILLONS DES TESTS D'OXYDATION ET DE METAL DUSTING PRELIMINAIRES	1
ANNEXE 5 : CALCULS THERMODYNAMIQUES A L'EQUILIBRE POUR EVALUER L'EFFET DU CHROME SUR LES PRECIPITES DE CUIVRE	5
ANNEXE 6 : RECOMMENDATIONS DE PROTOCOLE POUR LES ESSAIS DE METAL DUSTING 26	9

Introduction

Le gaz de synthèse est utilisé depuis plusieurs siècles, initialement comme combustible pour l'éclairage public avant d'être étendu plus récemment aux utilisations domestiques et industrielles, notamment pour la production d'hydrogène. La demande de gaz de synthèse et d'hydrogène augmentera dans les prochaines années du fait des restrictions plus sévères mises en place pour les moteurs, du raffinage de pétroles plus lourds et du développement de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie. Les volumes actuellement produits sont si importants qu'une très faible amélioration du rendement engendre une diminution drastique des coûts et rejets. Toutefois ces évolutions doivent être faites sans réduction de la fiabilité mais surtout de la sécurité de ces installations. Le choix des matériaux est donc capital.

La corrosion est un facteur de dégradation commun des installations industrielles. Parmi les types de corrosion, la corrosion par « metal dusting » est communément rencontrée dans les installations de reformage du gaz naturel. Elle conduit à une dégradation catastrophique peut être à l'origine d'arrêts d'urgence de ces sites de production. La corrosion catastrophique par « metal dusting » est un phénomène compliqué qui n'est aujourd'hui pas encore totalement compris et maîtrisé. La multiplicité des paramètres influençant le « metal dusting », mais aussi leur intrication, rendent les observations difficilement extensibles d'une condition à une autre. La complexité de cette forme particulière de corrosion induit une grande disparité dans les études passées, ce qui se traduit par une multiplicité des propositions de mécanisme, et ce même pour des métaux purs, comme le fer ou le nickel. Ce manque de compréhension du phénomène rend également très difficile les prévisions de durée de vie qui sont pourtant essentielles à la gestion des installations industrielles.

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet ANR plus large, le projet ANR SCAPAC (Severe Corrosion Atmosphere and Protection Against Corrosion) qui vise à développer des revêtements protecteurs pour la corrosion par « metal dusting », rencontrée notamment dans les usines de reformage du gaz naturel, et par les sels fondus, touchant les usines d'incinération des déchets domestiques en vue de leur valorisation énergétique. Ce projet inclut des partenaires industriels qui rencontrent de tels problèmes de corrosion sur leurs sites (Air Liquide, Veolia) et des partenaires académiques (IJL, CIRIMAT), dont l'objectif est d'améliorer la compréhension des mécanismes de corrosion. La finalité du projet est de pouvoir formuler des revêtements et d'optimiser les conditions de dépôt par cémentation en caisse. La montée en échelle pour l'élaboration des revêtements sur des pièces industrielles à géométrie complexe incombe à l'entreprise SEDIS.

La compréhension des mécanismes de corrosion s'organise en deux groupes d'étude : L'IJL et Veolia s'attellent à la compréhension de la corrosion par les sels fondus, tandis qu'Air Liquide et le CIRIMAT, en partenariat avec l'ICA, identifient les mécanismes de corrosion catastrophique par « metal dusting ». L'IJL produit des revêtements par cémentation en caisse pour les deux types de corrosion.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les phénomènes de corrosion par metal dusting sous atmosphère de laboratoire, à pression atmosphérique, et dans des conditions proches de celles observées sur site industriel, sous haute pression. Ces deux essais sont réalisés dans des conditions et sur des matériaux proches, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus. Bien que l'étude du comportement de matériaux aluminoformeurs soit l'un des objectifs initiaux de cette thèse, ceux-ci ne seront pas présentés ici, malgré leur très bon comportement. En effet, le manque de données ne permet pas encore d'appréhender toutes les observations effectuées. Le document suivant s'attardera donc sur le comportement des alliages commerciaux, et plus particulièrement la modélisation de la dégradation et ses mécanismes.

Un état de l'art est avant tout effectué pour mettre en avant la multiplicité des mécanismes de corrosion pour le fer et le nickel purs. L'étude des mécanismes de corrosion développés pour les matériaux capables de former une couche d'oxyde protectrice montre que ceux-ci sont dégradés par piqûration. Différentes origines de l'initiation de la piqûration ont été proposées. L'étude des « paramètres matériaux » permet de bien comprendre la profusion des interprétations, la nature et la composition de ceux-ci faisant fortement varier les comportements, et ce même pour des éléments d'alliage présents en très faible quantité. Cette variété de comportement, couplée à la très forte influence des conditions opératoires, ne fait que confirmer la complexité de ce type de corrosion.

Les influences diverses de tous ces paramètres rendent difficiles les extrapolations d'un environnement ou d'un matériau à un autre. Pour pouvoir comparer deux études différentes, il est nécessaire que celles-ci possèdent des conditions communes. C'est pour cette raison que dans cette thèse deux expériences de metal dusting ont été réalisées à des températures, activités en carbone et pressions partielles en oxygène proches mais à des pressions totales, compositions et débits gazeux fort différents. Celles-ci sont décrites dans le deuxième chapitre. Pour pouvoir comparer les résultats des tests de corrosion, ces essais ont été réalisés sur les mêmes alliages commerciaux. Ainsi, l'influence de l'atmosphère, mais aussi des caractéristiques de chaque matériau, peuvent être décorrélées. De plus, l'influence du cuivre sur le comportement d'un matériau chromino-formeur sera étudiée sous haute pression grâce à des matériaux modèles.

La caractérisation des alliages exposés à ces deux environnements montrent un classement similaire des matériaux, comme cela est présenté dans le chapitre III. La suite de ce chapitre s'attelle à comprendre le bon comportement de certains d'entre eux en se focalisant sur les échantillons exposés à l'atmosphère sous haute pression. Les alliages les moins résistants, qui présentent une dégradation plus importante sous haute pression, sont dégradés par piqûration.

Une étude des caractéristiques principales de la piqûration sera présentée au chapitre suivant (Chapitre IV). Les paramètres seront utilisés dans un modèle de germinationcroissance simulant la cinétique de piqûration en surface. Ce modèle sera ensuite étendu au volume pour tenter de représenter la perte de masse des échantillons dégradés. La méthodologie proposée pour l'étude des échantillons dégradés sous haute pression sera appliquée aux faciès de dégradation plus complexes observés sous pression atmosphérique. L'étude de la piqûration des alliages sous pression atmosphérique sera alors confrontée à la méthode de suivi usuellement effectuée. L'intérêt industriel d'une telle méthode d'analyse sera par ailleurs mis en avant.

Enfin, le dernier chapitre (Chapitre V) de ce manuscrit tentera de comprendre l'origine de la morphologie complexe des piqûres formées en surface des échantillons exposés à l'atmosphère sous pression atmosphérique. Le faciès de corrosion observé sous haute pression sera ensuite comparé à celui observé sous pression atmosphérique pour déceler des similitudes entre les différents mécanismes de corrosion.

Finalement, les principales conclusions de ces travaux seront données puis des perspectives seront proposées.

Chapitre I : Etat de l'art

Sommaire

I DEFINITION GENERALE	. 17
II DEFINITION DE L'ENVIRONNEMENT	. 18
II.1 Activité en carbone de la phase gazeuse et pression partielle en oxygène	. 18
II.2 Catalyse de la décomposition du gaz	. 20
II.3 Adsorption du gaz à la surface du matériau	. 21
II.4 Transfert de masse du mélange gazeux à la surface du matériau II.4.1 Mélange gazeux sous basse pression	. 23 . 23
II.4.2 Transfert de masse pour un flux de gaz	. 24
III MECANISMES DE DEGRADATION DES ALLIAGES PEU ALLIES	. 25
III.1 Alliages ferritiques III.1.1 Mécanismes	. 25 . 25
III.1.2 Cinétique	. 28
III.2 Alliages austénitiques peu alliésIII.2.1 Relation d'épitaxie entre le graphite et le nickel	. 29 . 29
III.2.2 Dégradation par graphitisation depuis la surface	. 29
III.2.3 Dégradation par graphitisation interne	. 31
III.2.4 Cinétique	. 32
IV DEGRADATION D'ALLIAGES FORTEMENT ALLIES	. 33
IV.1 Oxydation et carburation IV.1.1 Mécanisme	. 33 . 33
IV.1.1.1 Thermodynamique	. 33
IV.1.2 Réactions électrochimiques et transport	. 35
IV 1.2 Cinétique linézire	25
IV.1.2.2 Cinétique meane	. 35
IV.1.3 Oxydation interne	. 36
IV.1.4 Transition entre oxydation interne et formation d'une couche continue	. 37
IV.2 Initiation de la piqûration	. 37
IV.3 Croissance des piqûres : mécanismes de dégradation des alliages fortement alliés IV.3.1 Dégradation par des mécanismes similaires à ceux des matériaux peu alliés	. 39 . 39
IV.3.2 Dégradation des alliages ferritiques par « corrosion active par le carbone et l'oxygène »	. 40

IV.3.3 Dégradation des alliages austénitiques par « corrosion active par le carbone et l'oxygène »	40
IV.3.3.1 Mécanisme	40
IV.3.3.2 Cinétique	41
IV.3.4 Dégradation des alliages austénitiques par oxydation des carbures	42
IV.3.4.1 Mécanisme	42
IV.3.4.2 Cinétique	43
IV.4 Résumé des mécanismes de piqûration	45
V INFLUENCE DES PARAMETRES MATERIAUX	46
V.1 Eléments d'alliage	46
V.1.1 Nickel	46
V.1.1.1 Phase cristallographique	46
V.1.1.2 Perméabilité	46
V.1.2 Eléments formant des oxydes stables	48
V.1.2.1 Chrome dans les alliages chromino-formeurs	49
V.1.2.2 Aluminium dans les alliages alumino-formeurs	50
V.1.2.3 Silicium	51
V.I.2.4 IItane	51
	JI
v.1.4 Elements non-catalytiques	52
V.1.4.1 CUIVre	52
V.1.4.2 Metaux precieux	55
V.1.4.4 Germanium	55
V.1.4.5 Bismuth, antimoine, plomb	54
V.1.4.6 Indium, gallium, thallium	55
V.1.4.7 Soufre en tant qu'élément d'alliage	55
V.1.4.8 Phosphore en tant qu'élément d'alliage	55
V.1.5 Eléments réactifs	56
V.2 Courts-circuits de diffusion	56
VI INFLUENCE DES PARAMETRES ENVIRONNEMENTAUX	58
VI.1 Composition de l'atmosphère	58
VI.1.1 Proportion de CO et H ₂	58
VI.1.2 Vapeur d'eau	59
VI.1.3 Espèce sulfureuse	60
VI.2 Température	61
VI.3 Vitesse des gaz	63
VI.4 Pression totale	64

VII REVETEMENTS	65
VII.1 Revêtements par diffusion VII.1.1 Revêtements chromino-formeurs	65 65
VII.1.2 Revêtements alumino-formeurs	
 VII.1.2.1 Diffusion d'aluminium VII.1.2.2 Co-diffusion d'aluminium et de silicium VII.1.2.3 Co-diffusion d'aluminium et de titane VII.1.2.4 Co-diffusion d'aluminium, de silicium et de titane VII.1.3 Revêtements riches en étain 	
VII.2 Revêtements par déposition VII.2.1 Revêtements par PVD	
VII.2.1.1 Revêtements chromino-formeurs VII.2.1.2 Revêtement d'alumine amorphe VII.2.2 Revêtements par projection thermique	
 VII.2.2.1 Revêtement chromino-formeurs. VII.2.2.2 Revêtement alumino-formeurs VII.2.2.2.1 Dépôt d'aluminium VII.2.2.2.2 Co-dépôt d'aluminium et de titane. VII.2.2.3 Revêtements MCrAIY VII.2.3 Revêtement alumino-formeur déposé par électrodéposition 	68 68 68 69 69 70
VII.3 Résumé des revêtements	
VIII CONCLUSIONS DE CE CHAPITRE	73

Définition générale

I Définition générale

La carburation pulvérulente, ou « metal dusting », est la désintégration catastrophique d'un matériau métallique à base de fer, de nickel ou de cobalt, en une poussière de fines particules de métal et de carbone graphitique, appelée « coke ». Selon le matériau attaqué, des oxydes et des carbures peuvent aussi composer le coke. Les particules métalliques peuvent à leur tour être dégradées [1].

Ce phénomène de corrosion a lieu dans une atmosphère contenant au moins une espèce carburante. Il peut s'agir de monoxyde de carbone (CO) en présence de dihydrogène (H₂), du dioxyde de carbone (CO₂) ou bien encore des hydrocarbures (CH₄ le plus souvent). Les environnements qui provoquent le metal dusting sont caractérisés par une pression partielle en oxygène très faible (inférieure à 10⁻²⁰ bar) et une activité en carbone supérieure à 1 (le graphite ayant été défini comme état standard). Lorsque l'atmosphère est sursaturée relativement au carbone, le mélange gazeux peut revenir à l'équilibre en produisant du carbone. Toutefois, la formation de carbone à partir de la phase gazeuse est très lente. Lorsque cette atmosphère est mise en présence d'un matériau métallique à base de fer, de nickel ou de cobalt, celui-ci catalyse la réaction [2]. Le carbone est alors déposé en surface du métal mais l'atmosphère reste avec une activité en carbone supérieure à 1. Cette configuration constitue la force motrice qui peut provoquer le metal dusting. Du fait de considérations thermodynamiques et cinétiques, ce phénomène de dégradation est généralement observé dans un intervalle de température entre 400°C et 800°C. Bien que les phénomènes de carburation et de cokage se retrouvent lors de la corrosion par metal dusting, ces trois modes de dégradation doivent être différenciées. En effet, la carburation peut se produire pour des activités en carbone inférieures à 1 et le cokage n'est pas nécessairement lié à la dégradation du matériau. De plus, les intervalles de température où ces phénomènes se retrouvent sont bien plus vastes que ceux où le metal dusting est détecté (la description de ces phénomènes est disponible dans la référence [3]).

La corrosion par metal dusting se retrouve dans de multiples applications industrielles, telles que les stations de reformage du méthane [4], de synthèse de l'ammoniac [5] ou du méthanol [6], ou encore de gazéification du charbon [7].

Le metal dusting se caractérise par un temps d'incubation (caractérisé par une faible variation de masse) durant lequel le carbone diffuse dans le matériau jusqu'à sursaturation, suivi d'une cinétique de dégradation très rapide de l'alliage. Le fer, le nickel et les aciers faiblement alliés sont attaqués sur toute leur surface (Figure I.1.a.) [1, 8]. A l'inverse, les aciers inoxydables et les alliages à base de nickel fortement alliés sont attaqués localement, là où la couche d'oxyde protectrice présente des défauts. L'attaque se caractérise alors par des piqûres [9-11] (Figure I.1.b.). Les produits de corrosion générés se présentent alors sous forme de protubérances de carbone pouvant atteindre plusieurs millimètres de long (Figure I.1.c.).



Figure 1.1 : Photographies (a) d'un acier 2,25Cr-Mo dégradé par metal dusting, d'après [8] et (b) d'un acier 20Cr-32Ni dégradé par metal dusting après nettoyage d'après [1] et (c) d'un alliage 20Cr-12Ni attaqué par metal dusting, d'après [1]

Il Définition de l'environnement

II.1 Activité en carbone de la phase gazeuse et pression partielle en oxygène

Trois réactions conduisant à la formation de carbone sont prises en compte dans les atmosphères de metal dusting [1, 9, 10, 12] (Figure I.2).



Figure 1.2 : Résumé des réactions mises en jeu à l'interface métal/atmosphère CO-CO₂-H₂-H₂O. Plus les flèches sont épaisses, plus la vitesse est importante, d'après [1]

La première est la réaction de formation du syngas :

$$CO + H_2 = C + H_2O_{gaz} \tag{1.1}$$

L'activité en carbone résultant de l'équation (I.1) est définie par :

$$a_{C_{I,1}} = \frac{P_{CO}P_{H_2}P^0}{P_{H_2O}(P^0)^2} e^{-\frac{\Delta G_{I,1}}{RT}}$$
(I.2)

avec P_{CO} , P_{H_2} et P_{H_2O} les pressions partielles en CO, H_2 et H_2O , respectivement, P^0 la pression de référence, T la température et R la constante des gaz parfaits (environ 8,314 J/mol/K). $\Delta G_{I.1}$ est l'enthalpie libre de la réaction (I.1). L'enthalpie libre est fonction de l'enthalpie et de l'entropie du système, en conséquence du deuxième principe d'irréversibilité :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{1.3}$$

Les valeurs d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS des équilibres définis dans cette section sont regroupées dans le *Tableau I.1.*

La seconde réaction pouvant produire du carbone est la réaction d'oxydation du CO, communément appelée Equilibre de Boudouard :

$$2 \operatorname{CO} = \operatorname{C} + \operatorname{CO}_2 \tag{1.4}$$

L'activité en carbone de cette réaction est donnée par :

$$a_{C_{I,4}} = \frac{P_{CO}^2 P^0}{P_{CO_2} (P^0)^2} e^{-\frac{\Delta G_{I,4}}{RT}}$$
(I.5)

La dernière réaction est le craquage des hydrocarbures, communément CH4 :

$$CH_4 = C + 2H_2$$
 (1.6)

Il en résulte une activité en carbone égale à :

$$a_{C_{I.6}} = \frac{P_{CH_4}(P^0)^2}{P_{H_2}^2 P^0} e^{-\frac{\Delta G_{I.6}}{R_T}}$$
(1.7)

Cette réaction, endothermique, est le plus souvent négligeable aux températures mises en jeu. La réaction inverse, de méthanisation, peut même avoir lieu.

Lorsqu'un gaz est sursaturé en carbone ($a_c>1$), il peut retourner à l'équilibre en formant du carbone ($a_c=1$) qui se dépose en surface des alliages métalliques. Il s'agit du phénomène de cokage. Il arrive cependant que le gaz reste sursaturé en carbone. Dans ce cas, la catalyse du dépôt de carbone par l'alliage peut conduire à la dégradation par metal dusting de celui-ci. La production de carbone étant plus rapide pour la réaction (I.1) que pour les réactions (I.4) et (I.6) (**Figure I.2**), seule la réaction (I.1) est usuellement considérée pour calculer l'activité en carbone de l'atmosphère [2].

Bien que les atmosphères de metal dusting contiennent habituellement extrêmement peu de dioxygène (O_2), une oxydation de l'alliage reste possible. En effet, en présence de vapeur d'eau et de H_2 du dioxygène est formé via l'équilibre :

$$H_2O_{gaz} = H_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 (1.8)

La pression partielle en dioxygène résultant de l'équilibre (I.8) est alors déterminée par :

$$P_{O_{2_{I.8}}} = \left(\frac{P_{H_2O}P^0}{P_{H_2}P^0}e^{-\frac{\Delta G_{I.8}}{RT}}\right)^2$$
(I.9)

De même, l'équilibre entre le monoxyde et le dioxyde de carbone peut produire du dioxygène :

$$CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2$$
 (1.10)

La pression en oxygène résultante de la réaction (I.10) peut alors être déterminée par :

$$P_{O_{2_{I,10}}} = \left(\frac{P_{CO_2}P^0}{P_{CO}P^0}e^{-\frac{\Delta G_{I,10}}{RT}}\right)^2$$
(1.11)

Dans les environnements contenant de la vapeur d'eau, la réaction (I.8) est utilisée pour déterminer la pression partielle en oxygène, du fait de sa cinétique plus rapide [2].

Equilibre		ΔG=ΔH-TΔS (J/mol)		Déférence
		∆H (J/mol)	ΔS (J/mol/K)	Reference
$CO + H_2 = C + H_2O$	(I.1)	-134 515	142,17	[13]
$2 \text{ CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	(I.4)	-223,01	0,18	[14]
$CH_4 = C + 2 H_2$	(I.6)	55,6	-0,11	[14]
$H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2$	(1.8)	246 440	-54,8	[13]
$CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2$	(I.10)	282 420	-86,28	[2]

Tableau I.1 : Enthalpies libres des équilibres pris en compte dans les environnements de metal dusting

II.2 Catalyse de la décomposition du gaz

A la surface de l'alliage, le gaz se décompose. George Bleyholder [15] a proposé un mécanisme de décomposition du CO à la surface du métal, suite à l'étude de la fréquence vibratoire des liaisons C–O durant l'adsorption de ce dernier sur du fer pur. Ce mécanisme est basé sur un phénomène de « poussée-tirée » [12, 16] entre les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires du CO. Il fait intervenir cinq étapes :

1) Une orbitale moléculaire σ pleine du CO localisée, sur l'atome de carbone, transfère sa densité d'électrons vers les orbitales non pleines p et d du métal (**Figure I.3.a.**).

2) Le métal entre dans un état de densité d'électrons supérieur avec des orbitales d_{π} partiellement remplies.

3) Les orbitales d_{π} redirigent ensuite cette densité d'électrons vers les orbitales antiliantes p_{π^*} du CO (**Figure I.3.b.**).

4) L'énergie de la liaison triple C≡O devient plus faible. Ceci se traduit par une fréquence d'élongation plus basse de la liaison C≡O et son allongement.

5) La dissociation de la molécule de CO est alors facilitée (Figure I.3.c.).



Figure I.3: Mécanisme de catalyse, d'après [17]

D'après Nishiyama *et al.* [18] et Andreoni *et al.* [19], les propriétés catalytiques pour la dissociation du CO dépendent de l'habilité du métal à repousser la densité électronique sur les orbitales antiliantes du CO. Ainsi, plus l'orbitale *d* est remplie, plus celle-ci est près du noyau. Le recouvrement avec l'orbitale p_{π} du CO sera alors réduit et la dissociation du CO de moins en moins favorisée. Lorsque l'orbitale d est pleine, la catalyse ne peut pas avoir lieu.

Une fois le carbone formé, il peut diffuser dans le matériau métallique. La cinétique de transfert du carbone en solution solide, étudiée pour le fer, v_c (en moles de carbone/cm²/s), s'exprime comme suit [1] :

$$\nu_{\rm C} = \frac{{\rm d}n_{\rm c}}{{\rm Sdt}} = k_{\rm C} P_{\rm CO} \frac{1}{1 + K_0 \frac{P_{\rm H_2O}}{P_{\rm H_2}}} \left(1 - \frac{a_{\rm C}^{\rm métal}}{a_{\rm C}^{\rm gaz}}\right)$$
(1.12)

Avec n_c la quantité de carbone transféré, t le temps, S la surface étudiée, k_c la constante de vitesse de la réaction, $a_c^{métal}$ et a_c^{gaz} les activités en carbone à la surface du métal et dans l'atmosphère. K_0 est la constante d'adsorption de la réaction suivante :

$H_{2 gaz} + O_{ads} = H_2 O_{gaz}$

En effet, l'oxygène peut également s'adsorber en surface du matériau métallique. Il disparaît par réaction avec les espèces gazeuses pour donner CO_2 ou H_2O (équation (I.13)) (Figure I.2).

Les réactions de surface présentées ci-dessus nécessitent dans un premier temps l'adsorption des espèces à la surface de celle-ci. Il est donc nécessaire de décrire l'étape d'adsorption à la surface du matériau.

II.3 Adsorption du gaz à la surface du matériau

L'adsorption d'une espèce X sur un site S de la surface d'un matériau peut s'écrire [2] :

$$\mathbf{X} + \mathbf{S} = \mathbf{X} | \mathbf{S} \tag{1.14}$$

avec X/S l'espèce X adsorbée sur un site S.

(1.13)

Les principales espèces oxydantes se présentent sous forme de molécules diatomiques homonucléaires (O_2 , N_2 , S_2). L'adsorption d'une espèce X_2 est alors moléculaire et en équilibre avec sa dissociation en espèce atomique :

$$\mathbf{X}_2 + \mathbf{S} = \mathbf{X}_2 | \mathbf{S} \tag{1.15}$$

$$X_2|S + S = 2 X|S$$
 (1.16)

Les constantes des équilibres (I.15) et (I.16) s'expriment alors :

$$K_{I.16} = \frac{[X_2|S]}{[S]P_{X_2}}$$
(1.17)

$$K_{I.15} = \frac{[X|S]^2}{[S][X_2|S]}$$
(I.18)

La concentration de sites S contenant l'espèce X adsorbée, [X/S], peut alors s'exprimer en insérant l'équation (I.17) dans l'équation (I.18) :

$$[X|S] = [S]\sqrt{K_{I.15}K_{I.16}}\sqrt{P_{X_2}}$$
(1.19)

Considérant la densité de sites A comme constante, il en découle :

$$A = [S] + [X|S] + [X_2|S]$$
(1.20)

La densité de sites serait de l'ordre de 10⁻¹⁵ sites/cm² [2].

La combinaison des équations (I.18), (I.19) et (I.20) permet de mettre en évidence (pour un matériau homogène) que la densité de sites d'adsorption non occupés est liée à la pression partielle de l'espèce considérée et aux équilibres d'adsorption moléculaire et de dissociation :

$$[S] = \frac{A}{1 + K_{I.15} P_{X_2} + \sqrt{K_{I.15} K_{I.16}} \sqrt{P_{X_2}}}$$
(I.21)

La concentration en espèce adsorbée sous forme atomique peut alors s'exprimer, en combinant les équations (I.19) et (I.21) sous la forme :

$$[X|S] = \frac{A\sqrt{K_{I.15}K_{I.16}}\sqrt{P_{X_2}}}{1+K_{I.15}P_{X_2}+\sqrt{K_{I.15}K_{I.16}}\sqrt{P_{X_2}}}$$
(1.22)

L'espèce atomique adsorbée peut réagir, formant alors un produit (oxyde, sulfure, carbure, nitrure). Cette réaction est caractérisée par une constante cinétique k_r :

$$X|S \xrightarrow{\kappa_{r}} \text{produit}$$
(1.23)

La vitesse de cette réaction s'exprime donc :

$$v = k_{r}[X|S] = k_{r} \frac{A\sqrt{K_{I.15}K_{I.16}}\sqrt{P_{X_{2}}}}{1+K_{I.15}P_{X_{2}}+\sqrt{K_{I.15}K_{I.16}}\sqrt{P_{X_{2}}}}$$

$$= k_{r} \frac{A\sqrt{K_{I.15}K_{I.16}}\sqrt{P_{X_{2}}}}{1+\sqrt{K_{I.15}K_{I.16}}\sqrt{P_{X_{2}}}\left(1+\sqrt{\frac{K_{I.15}}{K_{I.16}}}\sqrt{P_{X_{2}}}\right)}$$
(1.24)

Evidemment, l'adsorption influant sur la concentration en réactif, une variation de la pression partielle en X_2 modifie la cinétique de formation du produit. Selon les conditions différentes

situations peuvent être observées. Par exemple, si P_{X_2} est extrêmement faible, la cinétique de réaction peut s'exprimer :

$$v = k_r A \sqrt{K_{I.15} K_{I.16}} \sqrt{P_{X_2}}$$
(1.25)

Dans la situation où l'adsorption sous forme moléculaire est thermodynamiquement favorisée vis-à-vis de la dissociation ($K_{I.15\gg}K_{I.16}$), la loi de vitesse est légèrement modifiée :

$$v = k_{r} \frac{A\sqrt{K_{I.15}K_{I.16}}\sqrt{P_{X_{2}}}}{1+K_{I.15}P_{X_{2}}}$$
(1.26)

A l'inverse, lorsque l'adsorption atomique est prépondérante devant l'adsorption moléculaire ($K_{I.15} \ll K_{I.16}$), la vitesse s'exprime :

$$v = k_r \frac{A\sqrt{K_{I.15}K_{I.16}}\sqrt{P_{X_2}}}{1+\sqrt{K_{I.15}K_{I.16}}\sqrt{P_{X_2}}}$$
(1.27)

Finalement, si la prépondérance de l'adsorption moléculaire va de pair avec une surface réactive sursaturée en précurseur (c'est-à-dire avec une P_{X_2} suffisamment élevée), la cinétique de réaction ne dépend plus des caractéristiques du mélange gazeux :

$$\mathbf{v} = \mathbf{k}_{\mathbf{r}} \mathbf{A} \tag{1.28}$$

Bien que l'espèce riche en carbone principalement rencontrée dans les atmosphères de metal dusting soit hétéronucléaire (CO), il semble raisonnable d'estimer que le même raisonnement puisse s'appliquer, considérant un comportement identique pour le carbone et l'oxygène et négligeant la recombinaison pour former d'autres espèces gazeuses (CO₂ et O₂).

Les cinétiques des phénomènes d'adsorption présentées ci-dessus peuvent être les étapes limitantes des réactions aux interfaces. Dans les expériences réalisées, les faibles pressions utilisées peuvent mener à des réactions dont le transfert à la surface est le facteur limitant.

II.4 Transfert de masse du mélange gazeux à la surface du matériau

II.4.1 Mélange gazeux sous basse pression

Les pressions partielles en dioxygène sont usuellement très faibles dans des conditions de metal dusting. La cinétique de transfert d'un gaz sous basse pression peut s'exprimer en utilisant l'équation de Hertz-Langmuir-Knudsen [20]. Cette équation suppose que le système soit à l'équilibre, c'est-à-dire le cas idéal. Elle prend en compte la cinétique de « collage » des molécules gazeuses à la surface du matériau ainsi que leur évaporation depuis celle-ci. Elle s'exprime ainsi :

$$k_{X_2} = \frac{P_{X_2}}{\sqrt{2\Pi m_{X_2} kT}}$$
(1.29)

avec k_{X_2} la constante cinétique d'adsorption de l'espèce gazeuse X₂, m_{X_2} la masse d'une molécule de X₂, P_{X_2} la pression partielle en X₂ et k la constante de Boltzmann.

L'équation (I.29) peut aussi se retrouver énoncée sous la forme :

$$k_{X_2} = 44,3P_{X_2}\sqrt{\frac{M_{X_2}}{T}}$$
(1.30)

avec M_{X_2} la masse molaire de l'espèce X_2 .

Comme l'équation de Hertz-Langmuir-Knudsen considère un système à l'équilibre sous faible pression, elle s'adapte parfaitement à l'étude des transferts de masse en phase gazeuse prenant place dans des pores. Elle n'est toutefois pas adaptée à la description d'une atmosphère complexe en mouvement.

II.4.2 Transfert de masse pour un flux de gaz

Si la cinétique d'oxydation est relativement élevée, cela peut provoquer un appauvrissement local en espèces réactives dans le gaz au-dessus de la surface active. Il est alors important d'étudier le transfert de masse à travers cette couche appauvrie. Le mélange gazeux est usuellement en mouvement lors des études de corrosion à haute température. L'écoulement se fait majoritairement de manière parallèle à la surface. La cinétique de transfert dépend alors de la vitesse d'écoulement et de la viscosité du gaz. La combinaison des facteurs cinétiques et du frottement visqueux déterminent alors la couche limite à la surface du matériau. Gaskell [20] a proposé une solution pour exprimer la cinétique de transfert du gaz. Lors d'un écoulement gazeux parallèle à une surface, le flux J de l'espèce corrosive vers cette surface peut s'exprimer :

$$J = \frac{k_m}{RT} \left(P_{X_2}^{gaz} - P_{X_2}^{surface} \right)$$
(1.31)

avec $P_{X_2}^{\text{gaz}}$ et $P_{X_2}^{\text{surface}}$ les pressions partielles de l'espèce X₂ dans le mélange gazeux et en surface, respectivement. k_m représente le coefficient de transfert de masse de l'espèce corrosive. Il s'exprime comme :

$$k_{\rm m} = 0,664 \int_{\nu_{\rm g}}^{6} \sqrt{\frac{D_{X_2 Y}^4}{\nu_{\rm g}}} \sqrt{\frac{\nu_{\rm l}}{L}}$$
(1.32)

Avec ν_g et ν_l les viscosités cinématique et linéaire du gaz, L la longueur de la surface et D_{X_2Y} le coefficient de diffusion dans un gaz binaire X₂-Y. Ce coefficient de diffusion peut être exprimé grâce à la théorie des gaz, via le développement de Chapman-Enskog [21, 22] :

$$D_{X_{2}Y} = \frac{1,858.10^{-3} \sqrt{T^{3} \left(\frac{1}{M_{X_{2}}} + \frac{1}{M_{Y}}\right)}}{\frac{1}{P^{tot} \sigma_{X_{2}Y}^{2} \Omega_{X_{2}Y}^{D}}}$$
(1.33)

Avec M_{X_2} et M_Y les masses molaires des composants X_2 et Y du mélange gazeux binaire X_2 -Y, P^{tot} la pression totale, σ_{X_2Y} le libre parcours moyen des espèces X_2 et Y, et $\Omega^D_{X_2Y}$ une intégrale prenant en compte les collisions. Ces deux derniers paramètres sont disponibles dans des abaques.

La viscosité cinématique $\nu_{\rm g}$, introduite dans l'équation (I.32), est fonction de la viscosité dynamique η et de la masse volumique ρ du mélange gazeux considéré :

$$\nu_{\rm g} = \frac{\eta}{\rho} \tag{1.34}$$

La viscosité dynamique η représente la capacité d'un fluide à s'écouler. Elle s'exprime :

$$\eta = \frac{\tau}{\frac{dv}{dy}}$$
(1.35)

avec τ les contraintes de cisaillement et dv/dy le gradient de vitesse perpendiculaire au plan de cisaillement.

La viscosité peut aussi s'exprimer :

$$\eta = \frac{2,669.10^{-5} \sqrt{M_{X_2 - Y}T}}{\sigma^2 \Omega}$$
(1.36)

Avec M_{X_2-Y} la masse molaire du gaz, σ le libre parcours moyen des espèces gazeuses et Ω une intégrale prenant en compte les collisions (différente de $\Omega^{D}_{X_2Y}$) pour un fluide considéré.

Cette dernière équation n'est valable que si le nombre de Schmidt, S_c , est compris entre 0,6 et 50. Il permet de quantifier la prépondérance de la viscosité cinématique ou de la diffusion :

$$S_c = \frac{v_g}{D} \tag{1.37}$$

avec D le coefficient de diffusion dans le mélange gazeux.

Une fois le carbone adsorbé en surface de l'alliage métallique, il peut pénétrer dans ce dernier et diffuser. L'enrichissement en carbone du matériau métallique constitue la première étape dans la dégradation des alliages par metal dusting.

III Mécanismes de dégradation des alliages peu alliés

Le fer pur et le nickel pur sont attaqués sur toute leur surface, selon des mécanismes très différents. Les alliages peu alliés, qu'ils soient ferritiques ou austénitiques, suivent les mêmes mécanismes de dégradation que l'élément pur qui constitue leur base (c'est-à-dire le fer ou le nickel). Chaque phase d'un alliage biphasé est dégradée selon le mécanisme qui lui est propre. Ces différents mécanismes sont décrits dans cette section.

III.1 Alliages ferritiques

Lorsqu'un matériau ferritique est exposé à des conditions de metal dusting, il catalyse la décomposition du CO et s'enrichit en carbone jusqu'à sursaturation. Le matériau est alors dégradé par metal dusting. Ensuite la formation de cémentite métastable intervient généralement dans le mécanisme de dégradation [1, 10-12, 23-29]. En effet, une atmosphère avec une activité en carbone $a_c > a_c^{Fe_3C} > 1$ peut entraîner la formation de cémentite en surface du matériau.

III.1.1 Mécanismes

Selon de nombreux auteurs [1, 10, 11, 23-26, 29], du fait d'un dépôt de graphite à l'interface cémentite/atmosphère, l'activité en carbone à l'interface graphite/cémentite est égale à 1. La
cémentite métastable ($a_c^{Fe_3C} > 1$) se décompose alors en ferrite et en carbone graphitique à l'interface graphite/cémentite. Le carbone libéré participe à la croissance des plans graphitiques dans la couche de cémentite, entretenant la réaction (**Figure I.4**). Le fer issu de la désintégration est incorporé dans le coke où il catalyse la formation de carbone.

Au-delà de 700°C et au tout début de la dégradation, le fer issu de la décomposition de la cémentite forme une couche continue de ferrite à l'interface graphite/cémentite (**Figure I.4.g.**). La forte expansion volumique résultant de la germination de graphite au sein de cette couche conduit à la dégradation de cette dernière : il s'agit du phénomène de graphitisation. Le mécanisme de dégradation se poursuit ensuite comme décrit précédemment.



Figure I.4 : Mécanisme de dégradation du fer et des aciers peu alliés, d'après [1]

D'autres auteurs [12] estiment que le graphite germe aussi à l'intérieur la couche de cémentite. L'expansion volumique résultante provoque la désintégration du carbure (Figure I.5).



Figure I.5 : (a) Gradient d'activité en carbone dans la couche de cémentite et dans le fer, (b) germination interne de graphite dans la couche de cémentite sur un site de germination préférentiel, d'après [12]

Une succession des deux mécanismes présentés ci-dessus a été proposée par Szakálos *et al.* [30] pour la dégradation par metal dusting du fer pur. Ce mécanisme a été proposé pour expliquer les morphologies observées pour de longues durées d'exposition, où l'épaisseur de la couche de cémentite décroît jusqu'à ne plus être visible. Ce mécanisme est identique au mécanisme de décomposition de la cémentite mais comprend deux étapes supplémentaires (**Figure 1.6**) :

1) La cémentite en contact avec le graphite se décompose en un eutectoïde ferrite+graphite. Du fait de l'activité en carbone inférieure à 1,7 dans l'eutectoïde et dans la ferrite du matériau initial, la formation de cémentite n'est plus thermodynamiquement favorisée à l'interface avec la ferrite. L'eutectoïde et la cémentite restants sont graphitisés.

2) L'alliage ferritique est graphitisé. Il s'agit du régime permanent de la dégradation.



Figure I.6 : Mécanisme de dégradation du fer pur par décomposition de la cémentite puis graphitisation, d'après [30]

III.1.2 Cinétique

Selon les auteurs des deux premiers mécanismes [1, 10-12, 23-26], la dégradation du matériau est un phénomène de surface. Sa cinétique suit donc une loi linéaire. La perte de masse s'exprime :

$$\frac{\Delta m}{s} = k_l^{MD} t \tag{1.38}$$

avec k_{l}^{MD} la constante linéaire de dégradation par metal dusting.

La cémentite continue de croître durant sa décomposition ou sa graphitisation, par diffusion du carbone dans cette phase. Sa variation d'épaisseur dépend donc à la fois de sa croissance par diffusion, et de sa dégradation par réaction. Elle s'exprime :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p^{Fe_3C}}{e} - k_1^{MD}$$
(1.39)

avec *e* l'épaisseur de la couche et $k_{p}^{Fe_{3}C}$ la constante de croissance parabolique.

Grabke *et al.* [29], qui considèrent que la cémentite se décompose, ont étudié la dégradation par metal dusting dans une atmosphère 74H₂-24CO-2H₂O entre 400°C et 600°C. Ils ont déterminé que la décomposition de la cémentite est l'étape cinétiquement limitante pour une température inférieure à 540°C. Au-delà, c'est la cinétique de transfert du carbone de l'atmosphère dans le matériau qui contrôle la cinétique globale (équation (I.12)).

Szakálos *et al.* [30] considèrent que la cémentite ne croit plus une fois sa décomposition commencée. Ainsi, la cinétique de dégradation est celle définie ci-avant pour la décomposition de la cémentite, k_1^{MD} . Une fois la cémentite entièrement consommée, la vitesse de dégradation est alors régie par la graphitisation de la ferrite.

III.2 Alliages austénitiques peu alliés

Les mécanismes de dégradation des alliages austénitiques peu alliés ne font pas intervenir la formation de carbures du type M₃C (avec M=Fe, Ni). En effet, même si ceux-ci sont thermodynamiquement stables, la cinétique de carburation très faible et un dépôt de graphite favorisé par la catalyse font que ceux-ci ne sont pas formés [12]. Les mécanismes de dégradation définis ci-après, bien qu'explicités pour le nickel, sont applicables aux matériaux austénitiques à base de fer.

III.2.1 Relation d'épitaxie entre le graphite et le nickel

Il existe une relation d'épitaxie entre le plan (111) du nickel et le plan (0001) du graphite, selon les directions [1-10] du nickel et [11-20] du graphite [31, 32] (**Figure I.7**).



Figure 1.7 : dépôt de graphite (cercles noirs) en surface du plan (111) du nickel (cercles gris), d'après [12]

Des études effectuées sur des alliages binaires de type Ni-Cu [33] ont estimé qu'un site de germination du graphite nécessite entre 16 et 20 atomes de nickel voisins. Ce nombre élevé s'explique par la nécessité d'avoir plusieurs unités hexagonales afin d'atteindre une taille critique et ainsi obtenir un germe stable.

L'étude de Zhang *et al.* [33] a mis en évidence la présence d'un site de germination plus petit, impliquant moins d'atomes de Ni. Sur ces sites se forment des filaments de carbone qui ne participent pas à la dégradation.

Il est important de décorréler la relation d'épitaxie entre la maille austénitique et la maille hexagonale du graphite présentée ici et la catalyse de décomposition du CO expliquée précédemment (voir Partie II.2). En effet, la décomposition du CO forme du carbone élémentaire. Ce carbone élémentaire peut alors participer à la formation de graphite du fait de l'épitaxie entre l'austénite et le graphite. Cependant il n'y a pas d'interdépendance entre ces deux réactions.

III.2.2 Dégradation par graphitisation depuis la surface

Grabke *et al.* [9] ont proposé un mécanisme de dégradation basé sur la croissance de plans graphitiques. Lorsque ces plans croissent vers l'intérieur de la matrice, le matériau est dégradé (**Figure I.8**). Ce mécanisme, repris par Schneider *et al.* [34] et confirmé par d'autres auteurs [35, 36], se décompose en deux étapes principales:

1) Après sursaturation en carbone de la matrice austénitique, les relations d'épitaxie entraînent une précipitation de graphite en surface selon différentes orientations.

2) Lorsque les plans graphitiques des dépôts sont inclinés par rapport à la surface du métal, ils croissent vers l'intérieur de l'alliage en consommant le carbone dissous. Les

contraintes résultantes entraînent la dégradation de l'alliage (**Figure I.8**). Les plans graphitiques croissent à l'intérieur de l'alliage en consommant le carbone dissous dans la matrice mais aussi par diffusion du carbone depuis la surface jusqu'à l'extrémité des plans graphitiques. Les produits de corrosion sont donc considérés perméables au gaz.

Wei *et al.* [35] ont observé la dégradation par metal dusting sur des monocristaux de nickel présentant en surface les plans (111), (110) ou (100). A la surface des plans (111) et (110) du nickel, un dépôt de carbone présentant des plans graphitiques parallèles à la surface est observé. Aucune attaque par metal dusting n'est alors détectée. A l'inverse, le dépôt de carbone à la surface du plan (100) présente des plans graphitiques orientés plus ou moins perpendiculairement par rapport à la surface, conduisant à une dégradation du monocristal. Il peut être conclu de cette étude que le mécanisme de dégradation du matériau est directement relié aux relations d'épitaxie existant entre le nickel et le graphite (voir III.2.1).



Figure I.8 : Metal Dusting des alliages à base de nickel, d'après [9]

D'après différentes études [25, 37-39], la dégradation se fait par dissolution des éléments d'alliage en bout des plans graphitiques (**Figure I.9**). Ceux-ci y diffusent alors pour ségréger vers la surface. Toutefois, cette proposition est mise en doute du fait de l'absence de force motrice clairement identifiée [12, 40].



Figure 1.9 : Dissolution des éléments d'alliages (en gris) en bout des plans graphitiques qui croissent via le carbone (en noir) dissous dans la matrice, d'après [39]

III.2.3 Dégradation par graphitisation interne

Les travaux effectués par Zeng et Natesan [41] sur du nickel pur sont en désaccord avec le mécanisme précédent. En effet, en étudiant la cristallinité de différents dépôts de carbone, ils ont démontré que celui-ci ne germe pas seulement en surface, mais aussi à l'intérieur du matériau (**Figure I.10**).

Selon eux, le carbone élémentaire s'accumule en surface et forme un dépôt de carbone peu cristallisé. Il peut aussi pénétrer en solution solide dans le matériau et cristalliser sur une interface favorable (les plans (111) et (110)). L'expansion volumique résultant de la germination et de la croissance du graphite engendre la dégradation de l'alliage (**Figure I.11**).



Figure 1.10 : (a) Mécanisme de cristallisation du carbone après dépôt à partir d'une atmosphère carburante (b) représentation des différents états de cristallisation du carbone observés sur du nickel placé dans une atmosphère carburante, d'après [41]



Figure I.11 : Mécanisme de dégradation par précipitation de carbone aux interfaces favorables du nickel, causant un éclatement du métal en de fines particules, d'après [41]

L'analyse de Zhang *et al.* [42] du mécanisme de corrosion du nickel pur permet d'unifier les deux propositions précédentes. Grâce à une étude MET, les auteurs montrent que la germination puis la croissance de graphite se fait le long des plans (111). La dégradation a lieu lorsque ces plans ne sont pas parallèles à la surface initiale (**Figure I.12**). En rapprochant cette étude du mécanisme de corrosion proposé par Grabke *et al.* [9], il est possible de réinterpréter ce dernier. En effet, il est possible que la germination en surface le long de plans non-catalytiques suivie de la croissance vers l'alliage depuis la surface observée par Grabke et *al.* [9] ne soit en réalité qu'une germination sur des plans catalytiques non pas en surface mais formant un angle non nul avec le plan de la surface initiale, celui-ci n'étant lui-même pas forcément catalytique.



Figure 1.12 : Image MET en champs clair du front de dégradation du nickel. Le trait pointillé représente l'orientation de la surface initiale du nickel (plan (111)), d'après [42].

III.2.4 Cinétique

La cinétique de dégradation des alliages austénitiques n'a pas été déterminée précisément. La consommation de métal a été généralement estimée en mesurant la teneur en métal dans les produits de corrosion et la masse de ces derniers. Tout comme pour les alliages ferritiques, la dégradation suit une loi linéaire [34, 43]. L'étude d'alliages binaires Fe-Ni a montré la dépendance de la cinétique de dégradation de l'alliage à la perméabilité du carbone dans le matériau [9, 11]. Cependant, le caractère linéaire de la cinétique de dégradation semble indiquer que l'étape cinétiquement limitante est la germination-croissance du graphite et non pas la diffusion du carbone.

IV Dégradation d'alliages fortement alliés

IV.1 Oxydation et carburation

Comme discuté précédemment, la dégradation par metal dusting est toujours précédée d'une carburation de l'alliage jusqu'à sursaturation. De même, un alliage capable de former une couche d'oxyde protectrice ne sera attaquée qu'aux défauts de cette dernière. Il est donc important de s'intéresser à la formation et à la microstructure de la couche d'oxyde protectrice. L'oxydation et la carburation obéissant aux mêmes lois physiques, l'exposé ciaprès est transposable à la carburation.

IV.1.1 Mécanisme

IV.1.1.1 Thermodynamique

L'oxydation est un phénomène dans lequel l'oxygène réagit avec un métal ou un alliage métallique pour former un oxyde selon la réaction :

$$\frac{2\mathbf{x}}{\mathbf{y}}\mathbf{M} + \mathbf{O}_2 = \frac{2}{\mathbf{y}}\mathbf{M}_{\mathbf{x}}\mathbf{O}_{\mathbf{y}} \tag{1.40}$$

avec M le métal et $M_x O_y$ l'oxyde formé. Cette réaction globale est le résultat de l'oxydation du métal M et de la réduction de l'oxygène, définies par les deux demi-équations :

$$\frac{2x}{y}M = \frac{2x}{y}M^{\frac{2y}{x}} + 4 e^{-}$$
(1.41)

$$\mathbf{O}_2 + \mathbf{4} \, \mathbf{e}^- = \mathbf{2} \, \mathbf{O}^{2-} \tag{1.42}$$

L'écart à l'équilibre de la réaction (I.40) est la variation de l'énergie libre de Gibbs $\Delta G_{I.40}$:

$$\Delta G_{I.40} = \Delta G_{I.40}^{0} + RT ln \frac{a_{M_x O_y}^2}{a_{M_x O_2}^2}$$
(1.43)

Les valeurs d'enthalpie libre standard de Gibbs ΔG^0 sont regroupées dans le *Tableau I.2* pour les principaux oxydes et carbures. Lorsque la réaction est à l'équilibre, $\Delta G^0_{I.40} = \text{RTln}(K_{I.40})$, la constante d'équilibre de la réaction (I.40), $K_{I.40}$, vaut :

$$K_{I.40} = \frac{a_{M_x O_y}^2}{a_{M_x O_z}^2} e^{-\frac{\Delta G_{I.40}^0}{RT}}$$
(1.44)

Il est alors possible d'en déduire l'équation définissant l'activité en oxygène à l'équilibre, c'està-dire l'activité en oxygène minimale pour former l'oxyde M_xO_y :

$$a_{O_2} = \frac{a_{M_XO_y}^2}{a_{M_x}^2} e^{\frac{\Delta G_{I,40}^0}{RT}}$$
(1.45)

Usuellement, on considère $a_{M_xO_y} = 1$ et pour un métal pur $a_M = 1$. L'oxygène étant sous forme gazeuse, l'activité pour un gaz parfait est proportionnelle à sa pression partielle :

$$a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^0} \tag{1.46}$$

avec P^0 la pression standard.

Il est alors possible d'exprimer la pression partielle en dioxygène en fonction de $\Delta G_{\rm L40}^0$:

$$P_{O_2} = P^0 e^{\frac{\Delta G_{L40}^0}{RT}}$$
(1.47)

$$ln(P_{O_2}) = ln(P^0) + \frac{\Delta G_{I,40}^0}{RT}$$
(1.48)

Il est alors possible de tracer, en considérant les variations d'enthalpie et d'entropie comme indépendantes de la température, la variation d'énergie libre ΔG^0 en fonction de la température. Considérant un métal pur réagissant avec une mole de dioxygène, il s'agit des diagrammes d'Ellingham. Les diagrammes des principaux oxydes et carbures sont présentés dans l'Annexe 1.

Oxydes	$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 (J/mol)$		Déférence
	∆H ^o (J/mol)	ΔS ⁰ (J/mol/K)	Reference
Fe _{0,947} O	-524,4	-69,1	
FeO	-529,8	-130,8	
Fe ₃ O ₄	-544,0	-149,3	
Fe ₂ O ₃	-541,9	-167,2	
NiO	-472,8	-175,9	
Cr ₂ O ₃	-753,0	-168,9	
Al ₂ O ₃	-1 115,4	-206,8	[44]
FeCr ₂ O ₄	-725,2	-164,1	
FeAl ₂ O ₄	-996,2	-191,5	
NiCr ₂ O ₄	-681,4	-168,0	
NiAl ₂ O ₄	-958,1	-194,4	
Fe ₂ SiO ₄	-735,6	-159,4	
Cr ₃ O ₄	-702,8	-144,6	
Carbures	ΔG ⁰ =ΔH ⁰ -ΤΔS ⁰ (J/mol)		Pófóronco
	ΔH ⁰ (J/mol)	ΔS ⁰ (J/mol/K)	Reference
Cr ₂₃ C ₆	-411,2	-38,7	
Cr ₇ C ₃	174,5	-25,5	
Cr ₃ C ₂	84,35	-11,5	
NbC	130,1	1,7	[2]
SiC	113,4	75,7	
Al ₄ C ₃	266,5	96,2	
Fe₃C	29,0	-28	

Tableau I.2 : Enthalpies libres des principaux oxydes et carbures

IV.1.1.2 Réactions électrochimiques et transport

La formation d'un oxyde résulte de la réaction entre un cation métallique et un anion d'oxygène. Le dioxygène de l'atmosphère est réduit (réaction (I.42)) à l'interface métal/atmosphère. En l'absence d'oxyde, le métal sera lui oxydé (réaction (I.41)) à l'interface métal/atmosphère, pour y former l'oxyde. En présence d'une couche d'oxyde continue et dense à la surface d'un métal, le dioxygène est réduit à l'interface oxyde/ atmosphère, tandis que le métal est oxydé à l'interface métal/oxyde. Pour que ces deux espèces réagissent pour former l'oxyde, il est nécessaire que l'une ou l'autre, ou même les deux, diffuse(nt) à travers l'oxyde [2, 45-47]. La théorie de l'oxydation de Wagner [45] propose que le transport de ces espèces soit régie par un gradient de potentiel électrochimique. En effet, les espèces étant chargées (ions et défauts électroniques), celles-ci migrent à travers l'oxyde sous l'effet du champ électrique et du gradient de potentiel chimique. La somme des flux des espèces chargées doit également assurer l'électroneutralité. Il n'en demeure pas moins que des réactions sont nécessaires aux interfaces. Selon les mécanismes d'oxydation mis en jeu, l'étape limitante de la cinétique d'oxydation sera une réaction interfaciale, un processus diffusionnel ou une combinaison des deux.

IV.1.2 Cinétique d'oxydation

IV.1.2.1 Cinétique linéaire

Si l'étape limitante de l'oxydation se fait à vitesse constante, la cinétique d'oxydation suit une loi linéaire :

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{e}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = \mathbf{k}_{\mathrm{I}} \tag{1.49}$$

avec k_1 la constante linéaire de la variation d'épaisseur de la couche d'oxyde, e l'épaisseur de la couche d'oxyde et t le temps.

L'épaisseur e de l'oxyde peut donc être estimée à un temps donné par :

$$\mathbf{e} = \mathbf{k}_1 \mathbf{t} + \mathbf{e}_0 \tag{1.50}$$

avec e_0 l'épaisseur d'oxyde initiale. Les cinétiques linéaires peuvent être observées au tout début de l'oxydation, durant la période transitoire, lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est si fine que le transport à travers celle-ci est extrêmement rapide. La cinétique est alors limitée par les réactions interfaciales. De même, les couches d'oxyde poreuses, qui ne constituent pas une barrière à la diffusion, peuvent suivre une loi de croissance linéaire. La réaction interfaciale limitante a alors lieu à l'interface métal/oxyde. Les oxydes formés dans des atmosphères peu réactives où le réactif est en très faible concentration peuvent aussi montrer des cinétiques linéaires.

IV.1.2.2 Cinétique parabolique

Lorsqu'un oxyde dense est formé à la surface d'un métal et que la diffusion à travers cette couche d'oxyde est l'étape limitante, la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{e} \tag{1.51}$$

avec k_p la constante d'oxydation parabolique. L'épaisseur e de l'oxyde peut donc être estimée à un temps donné par :

$$e^2 = 2k_p t + e_0^2 \tag{1.52}$$

D'autres loi existent (lois cubique, logarithmique...) mais ne sont pas explicitées ici. Elles peuvent être liées à des effets de charge d'espace aux interfaces, ou à des évolutions de la microstructure de l'oxyde.

Il est intéressant de noter que la loi parabolique peut s'appliquer aussi bien lors de la formation d'une couche continue d'oxyde à la surface d'un matériau que lors d'une oxydation interne. Ce phénomène va maintenant être expliqué.

IV.1.3 Oxydation interne

L'oxydation interne est un procédé dans lequel l'oxygène de l'atmosphère se dissout dans l'alliage et y diffuse jusqu'à réagir avec un élément métallique en solution solide, formant des précipités internes du type M_xO_y. :

$$\underline{\mathbf{M}} + \frac{\mathbf{y}}{\mathbf{x}} \underline{\mathbf{O}} = \frac{1}{\mathbf{x}} \mathbf{M}_{\mathbf{x}} \mathbf{O}_{\mathbf{y}}$$
(1.53)

Avec M l'élément métallique en solution solide et O l'oxygène dissous dans l'alliage.

La constante d'équilibre $K_{ox_{int}}$ de la réaction d'oxydation interne (I.53) s'exprime :

$$K_{ox_{int}} = e^{-\frac{\Delta G_{ox_{int}}}{RT}} = \frac{1}{\frac{1}{N_M N_O^x}}$$
(1.54)

avec $\Delta G_{\text{ox_int}}$ l'enthalpie libre de la réaction (I.53), N_{M} la concentration en élément oxydable M dans l'alliage et N_0 la concentration en oxygène dissous dans ce même matériau.

Pour que la précipitation ait lieu N_0 et N_M doivent être suffisamment importantes pour que leur produit soit supérieur au produit de solubilité $N_M N_0^{\frac{y}{X}} = K_s$. Ainsi, l'oxydation interne se fera seulement si $N_M N_0^{\frac{y}{X}} > K_s$. Le front d'oxydation interne se déplace en profondeur avec le flux d'oxygène vers le cœur du matériau. Le gradient de l'élément M entre le cœur et le front d'oxydation interne entraîne une diffusion de l'élément M vers la zone d'oxydation interne, dans le sens opposé au flux d'oxygène. Plus le front pénètre profondément dans l'alliage, plus le flux d'oxygène diminue, celui-ci devant diffuser à travers toute l'épaisseur d'oxydation interne. La perméabilité à l'oxygène du matériau est souvent plus importante que celle à l'élément oxydable M ($N_0D_0 \gg N_MD_M$, avec D_0 et D_M les coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'élément oxydable M, respectivement). Ce dernier peut alors être souvent considéré comme immobile par rapport à l'oxygène. Dans ce cas, l'oxydation interne se produira lorsque $N_M^0 N_0^{\frac{y}{X}} > K_s$, avec N_M^0 la concentration en M

initiale. L'étape cinétiquement limitante sera dans ce cas uniquement la diffusion de l'oxygène depuis la surface jusqu'au front d'oxydation à travers la zone d'oxydation interne. La cinétique d'oxydation interne suit donc une loi parabolique (équation (I.51)) [45, 48]. En considérant l'oxyde M_xO_y formé est très stable, il peut être approximé que la totalité de l'élément M réagit (la matrice de la zone d'oxydation interne ne contient alors plus de M). En considérant de plus que $N_o^s \gg N_o^{all/int}$ (avec N_o^s la concentration en oxygène à la surface du matériau et $N_o^{all/int}$ la concentration en oxygène au front d'oxydation interne, à l'interface

alliage/zone d'oxydation interne), la constante parabolique d'oxydation interne, $k_{p_{int}}$, peut alors s'exprimer :

$$\mathbf{k}_{\mathbf{p}_{int}} = \varepsilon_{\mathbf{y}}^{\mathbf{x}} \frac{\mathbf{D}_{\mathbf{o}} \mathbf{N}_{\mathbf{o}}^{\mathbf{s}}}{\mathbf{N}_{\mathbf{M}}^{\mathbf{0}}} \tag{1.55}$$

avec ε un facteur labyrinthique prenant en compte le blocage de la diffusion par les précipités formés. Comme précisé précédemment, cette équation n'est valable que pour des oxydes très stables, formant de l'oxyde avec tout le M présent dans l'alliage.

IV.1.4 Transition entre oxydation interne et formation d'une couche continue

En considérant que l'élément M est mobile dans l'alliage, la diffusion de celui-ci modifie la cinétique d'oxydation interne [49]. Si le flux interne d'oxygène, $D_0 N_0^s$, est suffisamment faible devant le flux externe de l'élément M, $D_M N_M$, la croissance des germes conduit à la formation d'une couche continue. La concentration critique en M nécessaire à la formation d'une couche d'oxyde externe, N_M^* , s'exprime selon Wagner [49] :

$$N_{M}^{*} = \sqrt{\frac{\pi g^{*}}{2}} \sqrt{\frac{y}{x} \frac{V_{all}}{V_{M_{x}O_{y}}} \frac{D_{O}N_{O}^{s}}{D_{M}}}$$
(1.56)

avec g^* le ratio de fraction volumique critique nécessaire pour former une couche continue de M_xO_y (usuellement $g^* = 0,3$) et V_{all} et V_{M_xO_y les volumes molaire de l'alliage et de l'oxyde M_xO_y, respectivement.}

Wagner a défini un critère simplifié pour la transition entre oxydation interne/couche d'oxyde continue sous la forme d'un paramètre y défini par :

$$\gamma = \sqrt{\frac{x}{2y} \frac{D_M N_M}{D_0 N_0^s}} \tag{1.57}$$

Ainsi, un alliage très perméable à l'oxygène aura plus tendance à former des oxydes internes (γ <1) tandis qu'un alliage dans lequel les éléments les plus oxydables diffusent rapidement ou qui contiennent suffisamment de ces éléments d'alliage aura plutôt tendance à former une couche d'oxyde externe (γ >1).

IV.2 Initiation de la piqûration

Lorsqu'un alliage forme une couche d'oxyde protectrice, la dégradation débute aux défauts de cette couche et donne lieu à de la piqûration. Selon Wolf *et al.* [50], les défauts de la couche d'oxyde sont des pores ou des fissures permettant au carbone d'accéder, sous forme atomique ou moléculaire (CO, CO₂, CH₄), à la surface des échantillons.

Selon Zeng et Natesan [51], les défauts à l'origine de la piqûration sont des microcanaux présents sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde. Ces canaux, composés de cémentite ou de nickel (**Figure I.13.a.**), permettent une diffusion rapide du carbone et limitent la diffusion de l'oxygène, et par conséquent la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Une piqûre se développera donc à la base du canal (**Figure I.13.b.**)



Figure I.13 : Microcanaux à travers la couche d'oxyde expliquant (a) la diffusion du carbone et (b) la germination et la croissance des piqûres [51]

Selon l'étude de Röhnert et al. sur l'alliage 800 [52], l'orientation cristalline du grain métallique sous-jacent influe non pas sur la nature de la couche d'oxyde, composée de chromine et de spinelle, mais sur la quantité de carbone incorporé dans la couche. Ils ont observé par spectroscopie Raman que cette incorporation se faisait sous forme de nanoparticules de graphite de 10 à 30 Å. La quantité de carbone piégée dans la couche d'oxyde est fonction des propriétés catalytiques de cette couche, elles-mêmes dépendantes de l'orientation des grains de l'alliage sous-jacents (Figure 1.14). La présence de carbone aux joints de grains de la phase spinelle a aussi été mise en évidence. Le carbone inclus dans la couche d'oxyde joue alors le même rôle que les micro-canaux ci-avant. Le carbone forme alors des carbures sous la couche d'oxyde. L'expansion volumique résultante entraînerait la fissuration de la couche d'oxyde et permettrait ainsi à l'atmosphère d'accéder directement à l'alliage, initiant la piquration. Röhnert et al. [52] ont également montré que les grains présentant des plans à faibles indices hkl sont plus résistants que ceux à indices élevés. En effet, plus l'indice du plan de surface est élevé, plus la quantité de carbone incorporé dans l'oxyde est importante. Le carbone y diffuse alors plus aisément, réduisant ainsi la période d'incubation de la dégradation.



Figure 1.14 : Distribution du carbone incorporé dans la couche d'oxyde lors de sa formation sur les faces (001) et à haut degré d'indexation (représentées par ('123')) en surface d'un alliage de type 800, d'après [52]

Grabke *et al.* ont démontré que le carbone diffusait lentement à travers une couche de chromine [53], malgré la solubilité très faible de ce dernier dans l'oxyde [50]. Young *et al.* [54] ont montré, par sonde atomique, que le carbone diffusait à travers la chromine via les joints de grains de cette dernière.

L'exposition discontinue d'un matériau à haute température engendre des contraintes thermiques du fait des différences de coefficients de dilatation entre la couche d'oxyde et l'alliage métallique. Ces contraintes, associées aux contraintes de croissance de l'oxyde, peuvent entraîner la rupture mécanique de la couche d'oxyde protectrice. L'atmosphère accède alors directement à la surface métallique et la dégradation par metal dusting peut avoir lieu [1, 11, 55]. Ce phénomène est utilisé par certains auteurs pour raccourcir drastiquement la durée des essais de corrosion [56].

Lorsqu'une piqûre est initiée, il est possible de reformer une couche continue d'oxyde protectrice, et donc d'empêcher la dégradation. Cette couche d'oxyde ne se reformera que si le flux de chrome, d'aluminium ou de silicium est suffisamment important devant le flux de carbone pour reformer une couche continue et protectrice d'oxyde [2].

IV.3 Croissance des piqûres : mécanismes de dégradation des alliages fortement alliés

Selon la nature et la composition de l'alliage fortement allié, différents mécanismes de dégradation peuvent se produire. Ces mécanismes étant locaux, une étude cinétique par le suivi de la variation de masse n'est pas représentative de la dégradation du matériau, contrairement à la cinétique de croissance des piqûres. Les quelques études s'intéressant à ce paramètre ont déterminé une croissance linéaire des piqûres [30, 57-59].

IV.3.1 Dégradation par des mécanismes similaires à ceux des matériaux peu alliés

De multiples auteurs ont montré que les éléments d'alliages ne modifient pas les mécanismes de dégradation. Cependant ils peuvent réagir et modifier les cinétiques de dégradation, en formant par exemple des carbures (**Figure I.15**) [1, 9, 10, 12, 23-25, 34, 42, 60-62]. La cinétique locale de la dégradation suit les lois présentées dans la Partie III. Les alliages ferritiques seront dégradés par décomposition de la cémentite ou graphitisation de la cémentite ou de la ferrite (voir Partie III.1). Les alliages austénitiques seront dégradés par graphitisation (voir Partie III.2).



Figure 1.15 : (a) Mécanisme de dégradation par metal dusting d'aciers ferritiques, d'après [10] et (b) d'alliages austénitiques à base de fer ou de nickel fortement alliés, d'après [1]

L'effet de l'oxygène est discuté depuis de nombreuses années [5, 7, 63, 64]. Il peut avoir un rôle, non seulement dans la formation de l'oxyde protecteur, mais aussi dans la dégradation.

Schmid *et al.* [63] furent les premiers à envisager un rôle actif de celui-ci dans les mécanismes de dégradation. De Bruyn *et al.* [65] ont observé une oxydation interne dans des conditions de metal dusting contenant 3,9 vol% de vapeur d'eau. Hansel *et al.* [64] ont quant à eux observé une oxydation des carbures dans une atmosphère du type CO-CO₂. Plusieurs travaux de la littérature attribuent un rôle majeur de l'oxygène dans les mécanismes de dégradation.

IV.3.2 Dégradation des alliages ferritiques par « corrosion active par le carbone et l'oxygène »

Szakálos *et al.* [30] ont étudié la dégradation d'un alliage TP446 à 650°C dans une atmosphère 72H₂-25CO-3H₂O à pression atmosphérique. Le mécanisme proposé est basé sur la formation puis l'oxydation des carbures. Il est dénommé « corrosion active par le carbone et l'oxygène ». Il se décompose en quatre étapes.

1) Les alliages ferritiques riches en chrome sont carburés jusqu'à former une couche continue de carbures en surface. Initialement les carbures formés sont du type $(Fe,Cr)_{23}C_6$. Lorsque l'activité en carbone augmente ceux-ci se transforment en $(Fe,Cr)_7C_3$ puis enfin en $(Fe,Cr)_3C$. Ces carbures mixtes étant stables, cette couche ne se décompose pas lors du dépôt de carbone à sa surface.

2) Les carbures $(Fe,Cr)_3C$ en surface sont partiellement dissous du fait de l'oxydation sélective du chrome qui migre vers la surface pour former un spinelle du type $(Fe,Cr)_3O_4$. Les carbures de type $(Fe,Cr)_7C_3$ sont entièrement dissous pour les mêmes raisons. Le carbone libéré forme du graphite. Un mélange spinelle+graphite est visible en surface des échantillons.

3) L'expansion volumique résultant de l'oxydation interne brise la surface de la couche $(Fe,Cr)_3C$ en fragments. La croissance des plans graphitiques vers l'intérieur de la couche de carbures $(Fe,Cr)_3C$ accentue la désintégration de la couche.

4) L'alliage est alors dégradé selon l'un des mécanismes mettant en jeu la décomposition de la cémentite, présentés dans la Partie III.1.

Les fragments de cémentite sont dégradés selon le mécanisme de dégradation du fer proposé par ces mêmes auteurs, et décrit précédemment [30].

Les auteurs prennent également en compte la possibilité que des carbures de type $(Fe,Cr)_7C_3$ soient directement oxydés, dégradant ainsi le matériau par l'expansion volumique résultante. Toutefois, ceux-ci ne semblent pas considérer ce phénomène comme le mécanisme principal de dégradation du matériau.

IV.3.3 Dégradation des alliages austénitiques par « corrosion active par le carbone et l'oxygène »

IV.3.3.1 Mécanisme

Szakálos *et al.* [66] ont étudié la dégradation de l'alliage 304L dans les mêmes conditions que précédemment. Le mécanisme ce rapproche fortement de celui proposé pour les alliages ferritiques :

1) Le carbone pénètre dans l'alliage aux défauts de la couche d'oxyde externe et forme des carbures en deçà de la zone appauvrie en chrome. L'alliage appauvri en chrome subi en parallèle une graphitisation, préférentiellement aux joints de grains.

2) La présence de la zone appauvrie en chrome et de plans graphitiques déstabilisent les carbures de chrome qui se dissolvent.

3) Le carbone libéré diffuse dans l'alliage pour former de nouveaux carbures plus en profondeur. Il participe aussi à la croissance des plans graphitiques dans l'alliage appauvri en chrome. Le chrome libéré par la dissolution des carbures migre vers la surface. Il diffuse préférentiellement le long des plans graphitiques via les interfaces graphite/austénite, sous l'effet de son gradient de concentration entre la zone carburée et l'interface spinelle/austénite.

4) En se rapprochant de la surface, la pression partielle en oxygène devient suffisante pour former un spinelle mixte de type $(Fe,Cr)_3O_4$.

Selon ces auteurs, la dégradation provient de la graphitisation de l'alliage appauvri en chrome. La morphologie du front de dégradation est présentée en **Figure I.16**. Celle-ci peut se délimiter en quatre zones principales : 1) en profondeur l'alliage carburé ; 2) au-dessus de la zone carburée se trouve la zone austénitique appauvrie en chrome dans laquelle pénètre le graphite ; 3) à l'interface entre la zone appauvrie en chrome et le fond de piqûre, se trouve une zone composée d'oxydes de type (Fe,Cr)₃O₄ ; 4) à la surface de l'échantillon se trouve le coke avec des oxydes riches en Cr et en Fe, des particules riches en Ni et en Fe, et du carbone.

Young [2] considère que les observations de Szakálos *et al.* [66] sont en accord avec le mécanisme de corrosion dénommé « green rot ».



Figure I.16 : Schéma de la microstructure résultant de la dégradation par corrosion active d'alliages austénitiques, d'après [66]

IV.3.3.2 Cinétique

Szakálos *et al.* [66] ont déterminé que la vitesse de dégradation est constante. Ils ont remarqué que l'épaisseur de la zone appauvrie en chrome est constante avec l'avancée du front de dégradation (c'est-à-dire que l'équation (I.39) est égale à zéro). La cinétique ne dépend donc, selon eux, que de la diffusion du chrome depuis le carbure jusqu'à la surface. Celui-ci diffuserait rapidement à l'interface graphite/austénite.

Le fait que l'épaisseur de la zone déchromée soit constante au cours du temps montre au contraire que la cinétique n'est pas contrôlée par la diffusion du chrome, ce qui mènerait à une loi de type parabolique, mais à la fois par la diffusion du chrome dans la zone appauvrie et la récession à vitesse constante de la surface.

IV.3.4 Dégradation des alliages austénitiques par oxydation des carbures

IV.3.4.1 Mécanisme

Le mécanisme de dégradation par oxydation des carbures a été proposé par Albertsen *et al.* [59]. Il a été déterminé pour les alliages à base de nickel chromino-formeurs sur des installations industrielles, donc à haute pression et haute vitesse du gaz (15CO-47H₂-31H₂O, 540°C 35 bar). Le mécanisme proposé pour expliquer une telle dégradation est le suivant.

1) Le carbone pénètre dans l'alliage aux défauts de la couche d'oxyde protectrice. Il y a formation de carbures.

2) L'oxygène diffuse à son tour (moins vite que le carbone) et entraîne l'oxydation interne des carbures présents, ainsi que du chrome et de l'aluminium restant dans la matrice. Du carbone est alors libéré selon la réaction suivante :

$$Cr_{\alpha}C_{\beta} + \frac{3\alpha}{2}O_2 = \frac{\alpha}{2}Cr_2O_3 + \beta C$$
(1.58)

Dans cette étude, les auteurs ont observé l'oxydation du carbure Cr_3C_2 .

3) L'expansion volumique générée par la formation des oxydes et du graphite entraîne la dégradation de l'alliage. La matrice est désintégrée en une structure lamellaire Ni+Fe/Cr₂O₃+Al₂O₃+graphite (**Figure I.17**).

La morphologie de la dégradation consiste donc en une zone de carburation interne, audessus de laquelle se trouve une zone d'oxydation interne. Les produits de corrosion susjacents sont organisés en une structure lamellaire. (**Figure I.17.b**).

Comme pour le phénomène de corrosion active proposé par Szakálos *et al.* [66], l'oxydation tient un rôle important dans le mécanisme de dégradation. Toutefois, selon Albertsen *et al.* [59], les carbures sont directement oxydés, et non dissous. Ceci explique l'absence d'une couche d'alliage austénitique appauvrie en chrome à l'interface zone carburée/zone oxydée, comme observé par Szakálos *et al.* [66].



Figure 1.17: (a) Microscopie optique d'un échantillon d'alliage 602 après 4 ans dans une atmosphère 15CO-47H₂-31H₂O à 540°C, 35 bar, d'après [67] et (b) microstructure obtenue après dégradation selon le mécanisme d'oxydation des carbures, d'après [59]. (c) schéma du front de corrosion, avec v₁,v₂ et v₃ les vitesses de déplacement des différentes interfaces, d'après [59]

IV.3.4.2 Cinétique

Albertsen *et al.* [59] observent que les zones oxydées et carburées ont une épaisseur constante au cours du temps. Ils en déduisent que les interfaces alliage/zone carburée, zone carburée/zone oxydée et zone oxydée/atmosphère se déplacent à la même vitesse. Le système est donc dans un régime quasi-stationnaire. Les auteurs expriment alors la vitesse de corrosion en régime permanent, *v*, en fonction de l'épaisseur de la zone carburée :

$$\mathbf{v} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{carb}}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = \frac{\mathbf{k}_{\mathrm{carb}}}{\mathbf{x}_{\mathrm{carb}}} = \frac{\alpha}{\beta} \frac{D_{\mathrm{C}} C_{\mathrm{C}}^{\mathrm{i}}}{C_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{c}} Z_{\mathrm{Cr}}} \frac{1}{\mathbf{x}_{\mathrm{carb}}}$$
(1.59)

avec α et β les coefficients stœchiométriques du carbure $Cr_{\alpha}C_{\beta}$, x_{carb} l'épaisseur de la zone carburée, D_{C} le coefficient de diffusion du carbone dans l'alliage, C_{Cr}^{0} la concentration initiale en chrome de l'alliage, C_{C}^{i} la concentration en carbone à l'interface alliage/atmosphère et Z_{Cr} la fraction molaire de chrome dans le carbure. Expérimentalement l'épaisseur carburée est constante, la cinétique de dégradation est donc linéaire.

Les épaisseurs oxydées et carburées se déplaçant à la même vitesse, il est possible d'exprimer l'épaisseur de la zone oxydée avec l'équation :

$$x_{ox} = \frac{2\beta}{3\alpha} \frac{D_{o}C_{o}^{i}}{D_{c}C_{c}^{i}} \frac{C_{cr}^{0}Z_{cr}}{C_{cr}^{0}Z_{cr} + C_{Al}^{0}Z_{Al}} x_{carb}$$
(1.60)

avec x_{ox} l'épaisseur de la zone oxydée, D_0 le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alliage, C_{A1}^0 la concentration initiale en aluminium de l'alliage, C_0^i la concentration en

oxygène à l'interface alliage/atmosphère et $Z_{\rm Al}$ la fraction molaire d'aluminium dans le carbure.

La dégradation de l'alliage dépend alors de la diffusion de l'oxygène et du carbone, contrairement à Szakálos *et al.* [66] qui considèrent seulement la diffusion du chrome comme étape limitante.

IV.4 Résumé des mécanismes de piqûration

Les différents mécanismes de corrosion, ainsi que leur étape cinétiquement limitante, sont regroupés dans le *Tableau I.3*.

Tableau I.3 : Résumé des différents défauts des couches d'oxyde, des mécanismes de corrosion et leur étape limitante

Défauts de la couche d'oxyde protectrice à l'origine de la piqûration*					
Pores, fissures [50]					
Inclusions de graphite [52]					
Micro-canaux [51]					
Joints de grains [54]					
Croissance des piqûres, mécanismes de dégradation	Etape cinétiquement limitante	Conditions nécessaires			
Alliages ferritiques					
Décomposition de la cémentite [11, 26]	T<540°C : décomposition de la cémentite T>540°C : transfert du carbone depuis l'atmosphère	$a_{\rm C}^{\rm gaz} > a_{\rm C}^{\rm Fe_3C} = 1,7$			
Graphitisation de la cémentite [12]	Germination-croissance du graphite	Sites de germination du graphite			
Décomposition de la cémentite puis graphitisation de la ferrite [30]	Décomposition de la cémentite puis germination-croissance du graphite	$a_{C}^{gaz} > a_{C}^{Fe_{3}C} = 1,7$ puis sites de germination du graphite			
Alliages ferritiques fortement alliés uniquement					
Corrosion active par le carbone et l'oxygène [30]	Diffusion du chrome**	Croissance interne de plans graphitiques, $P_{O_2}^{gaz} > P_{O_2}^{Cr/Cr_2O_3}$			
Alliages austénitiques					
Graphitisation depuis la surface [9]	Germination-croissance du graphite	Plans graphitiques pas en surface			
Graphitisation interne [42]	Germination-croissance du graphite	Plans catalytiques du métal non parallèles à la surface			
Alliages austénitiques fortement alliés uniquement					
Corrosion active par le carbone et l'oxygène [66]	Diffusion du chrome**	Croissance interne de plans graphitiques, $P_{O_2}^{gaz} > P_{O_2}^{Cr/Cr_2O_3}$			
Oxydation des carbures [59]	Diffusion du carbone et de l'oxygène	$P_{O_2}^{gaz} > P_{O_2}^{Cr/Cr_2O_3 \text{ ou Al/Al}_2O_3}$			

* Valable uniquement pour les matériaux capables de former une couche d'oxyde protectrice.

** d'après les auteurs, mais en fait contrôle mixte par la diffusion du Cr dans la zone déchromée et par la vitesse de récession de la surface

V Influence des paramètres matériaux

Il est évident, dans les mécanismes décrits ci-avant, que la composition et la microstructure du matériau ont une influence extrêmement importante tant sur les mécanismes mis en jeu que sur les cinétiques de corrosion observées, ou bien encore sur le temps d'incubation. L'influence de ces différents paramètres est maintenant détaillée.



Figure I.18 : Coefficent de diffusion du carbone dans la ferrite, l'austénite et le graphite, d'après [68]

V.1 Eléments d'alliage

V.1.1 Nickel

V.1.1.1 Phase cristallographique

Le premier effet du nickel est lié à sa cristallographie. En effet, le nickel est un élément γ gène. Comme élément d'alliage le nickel favorise la formation d'austénite. La diffusion d'éléments capables de former une couche d'oxyde protectrice, comme le chrome [69, 70], ou d'éléments corrosifs, comme le carbone (**Figure I.18**) [68] est plus lente dans l'austénite que dans la ferrite. La concentration en chrome nécessaire pour former une couche d'oxyde protectrice dans une matrice austénitique sera donc plus importante que pour une matrice ferritique. En parallèle, les cinétiques de corrosion sont diminuées dans un alliage austénitique.

V.1.1.2 <u>Perméabilité</u>

Comme précédemment mentionné, l'ajout de nickel améliore la résistance du matériau au metal dusting (**Figure I.19**) [1, 9, 71].



Figure 1.19 : Prise de masse d'alliages Fe-Ni à 650°C dans une atmosphère 25CO-25H₂-0,5H₂O-49,5Ar, d'après [71]

Le coefficient de diffusion et la solubilité du carbone diminuent avec l'augmentation de la proportion de nickel dans des alliages Fe-Ni [72, 73]. Ces paramètres atteignent une valeur théorique minimale à 70-80 %mass de nickel (**Figure I.20**). Il en est de même pour la perméabilité du carbone et donc la cinétique de dégradation (**Figure I.21**) [71].



Figure 1.20 : (a) Solubilité du carbone dans des alliages Fe-Ni à 1000°C, d'après [74] et (b) coefficient de diffusion du carbone dans des alliages Fe-Ni à 1000°C, d'après [73]



Figure I.21 : Cinétique de prise de masse en carbone initiale à 650°C dans une atmosphère 25%CO-25%H₂-0,5H₂O-49,5%Ar et valeur de N_c^SD_c^{1/2} calculée pour l'austénite en équilibre avec le graphite à 650°C, d'après [71]

Ceci s'explique par l'influence de la solubilité et du coefficient de diffusion du carbone sur la vitesse d'absorption du carbone, v_c , par le matériau (considérant la concentration en carbone du matériau initial comme nulle) [71, 75] :

$$v_{c} = \frac{dn_{c}}{dt} = \frac{N_{C}^{s}}{V_{M}} \sqrt{\frac{D_{C}t}{\pi}}$$
(1.61)

avec $n_{\rm C}$ la quantité de carbone absorbée par le matériau, t le temps, $V_{\rm M}$ le volume molaire de l'alliage, $D_{\rm C}$ le coefficient de diffusion du carbone et $N_{\rm C}^{\rm s}$ la concentration en carbone à la surface du matériau. D'après l'équation ci-dessus, une diminution de la perméabilité au carbone dans l'alliage réduit la vitesse de transfert du carbone de l'atmosphère dans ce dernier. Le silicium a démontré la même capacité à réduire la perméabilité du carbone [76].

V.1.2 Eléments formant des oxydes stables

Du fait des très faibles P_{O_2} rencontrées dans des conditions de metal dusting (< 10^{-20} bar), seuls les oxydes les plus stables se forment (*Tableau I.2*). Or ces oxydes, tels la chromine, l'alumine et la silice présentent une très faible solubilité en carbone (<0,01 ppm, limite de détection) [50]. De plus, ces oxydes ne catalysent pas la décomposition du CO à la surface de l'alliage (*Tableau I.4*) [61]. Lorsque ces oxydes forment une couche continue à la surface d'un alliage la dégradation est théoriquement inhibée. Toutefois, comme il a été discuté dans la partie IV.2, le carbone sous forme atomique ou moléculaire (CO, CO₂, CH₄) peut traverser la couche d'oxyde au niveau de ses défauts (pores, fissures, micro-canaux, joints de grains, inclusions de carbone).

A l'inverse de Cr_2O_3 , Al_2O_3 et SiO_2 , les spinelles ne sont pas d'aussi bonnes barrières de diffusion du carbone [77]. Or, il est à noter que les spinelles de type $FeCr_2O_4$ et $MnCr_2O_4$ peuvent se former aux faibles pressions en dioxygène rencontrées dans les conditions de metal dusting.

Matériau testé	Température où le dépôt de carbone est maximal (°C)	Approximation de la masse de carbone déposée en 30 min (g)
Fe ₂ O ₃	550	0,75
Fe ₃ O ₄	550	0,74
Fe	550	0,40
NiO	450	0,30
CoO4	650	0,25
Со	650	0,15
Ni	750	0,15
Ni ₂ O ₃	450	0,09
Mn	850	0,02
Cr	650	0,005
Al	550	0,002
Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Cu, CuO, Mn ₃ O ₄ , Zn et ZnO	\	\

Tableau I.4 : Tableau récapitulatif des propriétés catalytiques de différentes matériaux, d'après [61]

V.1.2.1 Chrome dans les alliages chromino-formeurs

L'oxyde protecteur le plus couramment formé sur les alliages utilisés dans les industries victimes du metal dusting est la chromine. Cet oxyde ne sera toutefois protecteur que s'il forme une couche externe continue. Quatre conditions principales sont nécessaires pour former une couche d'oxyde protectrice : que cet oxyde soit thermodynamiquement stable, qu'il soit adhérent, que la concentration en élément oxydable soit suffisante pour avoir une oxydation externe et non interne, et que le flux de chrome vers la surface soit suffisant pour assurer la croissance de l'oxyde protecteur. La concentration en chrome, ainsi que son coefficient de diffusion dans l'alliage sont des facteurs importants pour la formation d'une couche continue de chromine. Plus un matériau possédera de chrome, plus il sera résistant au metal dusting (Figure I.22) [78]. De plus, du fait de la différence de coefficients de diffusion du chrome dans l'austénite et dans la ferrite [79], 12 % mass de chrome sont généralement nécessaires pour former une couche continue de chromine pour un acier ferritique, contre 17 %mass pour un acier austénitique au-delà de 700°C [25]. Il a aussi été montré qu'un ajout d'aluminium pouvait améliorer ce comportement (Figure I.23) [80]. A 620°C, une concentration minimale de 28 % mass en chrome offre une protection de longue durée pour des alliages à base de nickel [81].



Figure 1.22 : Cinétique de perte de métal en fonction du temps d'exposition pour différents alliages à base de nickel dans un environnement 74%H₂-24%CO-2%H₂O à 650°C, 1 bar, d'après [78]



Figure 1.23 : Perte de masse pour différents alliages Fe-32Ni-20Cr dans 73,2%H₂-24,4%CO-2,4%H₂O à 600°C, d'après [80] et repris par [82]

V.1.2.2 Aluminium dans les alliages alumino-formeurs

Une étude effectuée sur des alliages modèles Ni-Al (γ : 7,8%at d'Al, γ - γ' : 18,9%at d'Al, γ' : 25%at d'Al et β : 47,9%at d'Al) à 650°C dans une atmosphère CO-H₂-H₂O a mis en évidence la nécessité d'avoir une importante concentration d'aluminium pour obtenir une bonne résistance au metal dusting [83]. En effet, seule la phase β -NiAl contenait suffisamment d'aluminium pour former une couche d'oxyde protectrice. Les auteurs supposent que les échantillons à plus basse concentration présenteraient une très légère oxydation interne (\approx 1nm), non observée directement mais estimée en considérant le système à l'état quasistationnaire.

Tandis que Fe₃Al est très fortement dégradé à 650°C dans une atmosphère de type CO-H₂-H₂O, une très faible quantité de chrome (2,2%mass) améliore fortement le comportement de ce matériau [84]. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus sur un alliage FeCrAl, l'APM (ferritique, 20%mass Cr, 5,5%mass Al), formant une couche continue d'alumine riche en chrome à 650°C dans une atmosphère 25CO-72H₂-3H₂O [27]. Cela peut s'expliquer par l'effet bénéfique du chrome sur l'oxydation sélective de l'aluminium [85, 86].

Hermse *et al.* [87], ont déterminé une relation entre la composition des matériaux et leur perte de masse. Ils en ont déduit qu'une concentration totale en chrome et aluminium supérieure à 33%mass diminue fortement la cinétique de dégradation d'alliages à base de nickel à 600°C et 20 bar dans une atmosphère $46H_2$ -37CO- $7CO_2$ - $9H_2O$.

V.1.2.3 <u>Silicium</u>

Le silicium peut aussi former une couche d'oxyde protectrice. La silice amorphe forme une meilleure barrière de diffusion que la silice cristallisée. En effet, la phase amorphe présente une plus faible concentration de défauts susceptibles de favoriser le transport du carbone [88]. Bien que le silicium puisse former un oxyde protecteur, aucun alliage silico-formeur n'est utilisé dans des conditions de metal dusting. Il est en général ajouté en faible quantité (<3%at) à des alliages chromino-formeurs pour améliorer la résistance au metal dusting (Figure 1.23) [80, 87]. En effet, la silice, qui est plus stable que la chromine, peut former une couche sous cette dernière, et donc une barrière supplémentaire à la pénétration du carbone. La silice est aussi connue pour favoriser la germination de la chromine tout en diminuant la pénétration du carbone dans l'alliage [89]. Al Motin *et al.* [90] ont toutefois démontré que le silicium pouvait avoir un effet néfaste pour des alliages Fe-Si. Si celui-ci forme des précipités internes de silice, le graphite germe à l'interface entre la silice et la cémentite. Plus il y a de silicium, et donc de précipités, plus la cinétique de dégradation augmente.

Il est attendu que le silicium favorise aussi la formation d'une couche d'alumine protectrice. En effet, le silicium diminue la température à laquelle l'alumine α se forme [91].

V.1.2.4 Titane

Des études en oxydation à haute température ont montré un effet positif du titane sur l'alumine lorsque celui-ci est présent en très faible quantité. En effet, le titane favorise la formation de l'alumine α [92, 93]. En présence de titane, l'alumine formée sur un alliage Fe-Al est plus dense et adhérente [94]. Selon Rosado et Schütze [91], le titane favorise la formation de l'alumine α à basse température, ainsi que la cicatrisation des défauts de la couche d'oxyde du fait de la croissance rapide de TiO₂, très stable [91]. Ceci est en désaccord avec les essais d'oxydation à haute température de revêtements alumino-formeurs destinés à l'aéronautique [95-98], qui démontrent un effet néfaste du titane sur la résistance à l'oxydation. L'effet du titane sur le comportement en oxydation est controversé. Cependant son point fort reste son caractère carburigène, expliqué maintenant.

V.1.3 Eléments carburigènes

En effet, le titane, le niobium, le tungstène, le molybdène et le zirconium forment des carbures très stables de type MC.

L'effet bénéfique des éléments fortement carburigènes (Nb, W, Mo) fut démontré par Strau β *et al.* (**Figure I.23**) [80]. Lors de la pénétration du carbone dans l'alliage, ces éléments piègent le carbone sous forme de carbures, laissant ainsi le chrome libre de migrer jusqu'à la surface [76, 80]. Ce dernier peut alors former ou reformer l'oxyde protecteur et ainsi assurer la protection de l'alliage.

Des carbures de type $M_{23}C_6$ et M_7C_3 (avec M=Fe, Ni, Cr) peuvent également se former. Les carbures d'aluminium ne sont pas stables. Toutefois, des carbures mixtes de type (Fe, Al)₃C peuvent se former pour des matériaux ferritiques [27].

V.1.4 Eléments non-catalytiques

Les réactions de décomposition du gaz et de formation de graphite étant catalysées, l'inhibition de cette catalyse est un axe de protection intéressant. La catalyse de décomposition du gaz n'ayant pas lieu pour les métaux ayant leur orbitale *d* pleine (voir Partie II.2.), l'utilisation de ces métaux comme élément d'alliage a un effet bénéfique sur la résistance au metal dusting.

V.1.4.1 <u>Cuivre</u>

Dalmon et Martin ont montré que l'ajout de cuivre réduit l'effet catalytique du nickel pour la réduction du CO [99, 100]. Ces travaux sont en accord avec les résultats ultérieurs de Ruck *et al.* [101] qui ont mis en évidence une diminution de la cinétique de carburation à 930°C des aciers 16MnCr5, 20MnCr4 et 21NiCrMo2 en présence d'impuretés de cuivre. Les travaux d'Anghel et *al.* [102] ont en effet montré une très faible vitesse de dissociation du CO à la surface du cuivre.

Ceci fut plus tard confirmé par Zhang *et al.* [33] qui démontrèrent que la présence de cuivre dans le nickel entraîne une dilution des sites catalytiques pour la formation du graphite et ainsi défavorise la catalyse. En effet, ils ont observé une très forte amélioration du comportement d'alliages Ni-Cu jusqu'à 10%at de Cu (tout ajout supplémentaire n'améliorant que très peu les propriétés). Ils expliquent aussi l'effet du cuivre par la diminution de la solubilité du carbone dans l'alliage [33]. Nishiyama *et al.* [18] ont décrit le phénomène de dilution comme la suppression de la corrosion par un effet tensio-actif (« Surfactant-mediated suppression »), le cuivre ségrégant préférentiellement aux interfaces plutôt que dans le volume [103].

Un ajout très faible de cuivre (inférieure à 1 %) entraîne à l'inverse une augmentation de la formation de carbone [104]. Ceci s'expliquerait par les défauts induits dans le réseau du nickel. Les défauts ainsi créés, sites favorables à la germination du graphite, ne sont alors pas compensés par la diminution de l'activité catalytique due au cuivre.

Le cuivre n'étant pas entièrement soluble dans les alliages Fe-Ni-Cr, une concentration supérieure à la limite de solubilité entraîne une diminution de la résistance au metal dusting (**Figure 1.24**) [105]. En effet, au-delà de la limite de solubilité, il y a ségrégation d'une phase riche en cuivre aux joints de grains. La précipitation des carbures et du graphite est alors favorisée aux interfaces cuivre- γ . L'expansion volumique résultante entraîne alors la dégradation du matériau.



Figure I.24 : Perte de masse des aciers austénitiques (a) 304S et (b) 310SS à 680°C dans une atmosphère 68%CO-31%H₂-1%H₂O, d'après [105]

V.1.4.2 Métaux précieux

L'or, en se substituant à un atome de nickel, va considérablement diminuer les propriétés catalytiques du matériau [106, 107]. Cet effet est similaire à celui du cuivre décrit ci-avant (**Figure I.25**).





Figure 1.25 : Analyse par microscopie électronique à effet tunnel d'une surface (111) du nickel (rouge) avec (a) 2% et (b) 7% d'une monocouche d'or (noir) [106]. L'aspect plus clair des atomes de Ni environnant les atomes d'Au provient de la modification locale des structures cristalline et électronique

L'argent et le platine présentent eux aussi une bonne résistance au metal dusting. Leur bon comportement s'explique là aussi par une inhibition de la catalyse de décomposition du CO [108].

V.1.4.3 <u>Etain</u>

L'étain possède des propriétés proches de celles du cuivre. En effet, l'étain ne catalyse pas l'adsorption de carbone ni la formation du graphite [109]. De plus, Il ne forme pas de carbure et le carbone y est très peu soluble [110]. Ruck *et al.* [101] ont démontré qu'un très faible ajout d'étain (320ppm) divisait par deux la cinétique de transfert de carbone à 930°C dans des aciers 16MnCr5, 20MnCr4 et 21NiCrMo2. Nishiyama et al. [111] ont démontré l'effet positif de l'étain en solution solide dans le nickel (**Figure I.26**). L'étain étant très peu soluble dans le nickel, contrairement au cuivre, il formera des intermétalliques [112]. Ces intermétalliques, Ni₃Sn₂ et Ni₃Sn, améliorent fortement la résistance du matériau [113-115]. En effet, ils défavorisent la formation du graphite en couplant la dilution des sites catalytiques, comme le cuivre, à la diminution de l'épitaxie entre le graphite et l'austénite [113]. Ces deux phases

cristallisant selon le groupe d'espace hexagonal P6₃/mmc [116], la relation d'épitaxie entre l'austénite et le graphite est supprimée, la catalyse est alors inhibée [113].



Figure 1.26 : Quantité de coke produite après 100h dans une atmosphère 60CO-26H2-2,5H2O à 650°C, 1 bar, selon la quantité d'étain, de germanium ou de plomb en solution solide dans le nickel, d'après [111]

V.1.4.4 Germanium

Le germanium possède des orbitales *3d* pleines. Celui-ci n'est donc pas catalytique. Un faible ajout de germanium à du nickel améliore donc la résistance de ce dernier au metal dusting (**Figure I.26**) [111]. Toutefois, Al Motin *et al.* ont démontré que le germanium accélère la dégradation par metal dusting du fer α [117]. En effet, les auteurs expliquent que le germanium déstabilise la cémentite. Celle-ci ne se formant plus, le carbone diffuse dans la ferrite au lieu de la cémentite. Le carbone diffusant plus rapidement dans la ferrite (**Figure I.27**), la cinétique de dégradation est augmentée.



Figure 1.27 : Coefficient de diffusion du carbone dans la ferrite, l'austénite, la cémentite et le carbure de Hägg, d'après [118]

V.1.4.5 Bismuth, antimoine, plomb

Ruck *et al.* [101] ont observé que le plomb et l'antimoine diminuaient fortement la cinétique de transfert de carbone dans des aciers à 930°C dès des très faible concentration. Nishiyama *et al.* [111] ont montré que l'ajout de bismuth et d'antimoine en très faible quantité améliore énormément la résistance au metal dusting (**Figure I.28**), ainsi que l'addition de plomb (**Figure I.26**). Les auteurs expliquent cette amélioration par l'« effet de tensio-actif » qu'ils ont proposé pour le cuivre.



Figure I.28 : Quantité de coke produite après 100h dans une atmosphère 60CO-26H2-2,5H2O à 650°C, 1 bar, selon la quantité d'étain, de germanium ou de plomb en solution solide dans le nickel, d'après [111]

V.1.4.6 Indium, gallium, thallium

Nishiyama *et al.* [111] ont aussi étudié l'influence du gallium, de l'indium et du thallium. Ceuxci ont observé que ces éléments n'améliorent pas la résistance au metal dusting (**Figure 1.29**). Le nickel enrichi en indium a même démontré un moins bon comportement que le nickel pur pour des concentrations en indium inférieures à 4%. Selon les auteurs, l'absence d'effet de ces éléments s'explique par leur non-ségrégation à la surface de l'échantillon. Ces éléments ne diminuent donc pas la catalyse.



Figure 1.29 : Quantité de coke produite après 100h dans une atmosphère 60CO-26H2-2,5H2O à 650°C, 1 bar, selon la quantité d'indium, de gallium ou de thallium en solution solide dans le nickel, d'après [111]

V.1.4.7 Soufre en tant qu'élément d'alliage

Le soufre est connu pour diminuer l'adhérence des couches d'oxyde en ségrégant à l'interface oxyde/métal [119, 120]. Toutefois, il a été démontré, sur des alliages monophasés Ni(Al), que son accumulation à la surface de ce dernier entraîne une diminution de la catalyse de décomposition du gaz, et donc une diminution de la dégradation [121].

V.1.4.8 Phosphore en tant qu'élément d'alliage

Le phosphore empoisonne aussi les surfaces réactives [122]. La cinétique de transfert de carbone à 930°C dans des aciers dopés au phosphore est diminuée [101]. Tout comme le soufre, une très faible concentration en phosphore améliore drastiquement la résistance au metal dusting (**Figure I.28**) [111].

V.1.5 Eléments réactifs

Les éléments dits « réactifs » (Y, Hf, Ce, La...) sont des éléments qui forment des oxydes au moins aussi stables, voire plus stables, que la chromine ou l'alumine et qui ont pour effet de diminuer la cinétique d'oxydation et d'augmenter l'adhérence de la couche d'oxyde [123, 124]. Dans des conditions de carburation, l'ajout d'hafnium en très faible quantité montre des effets bénéfiques importants sur le comportement d'alliages chromino- ou alumino-formeurs à base de nickel pouvant contenir jusqu'à 4,8%mass d'aluminium [125]. Les auteurs le justifient par une précipitation de HfC aux endroits où celui-ci interfère le plus avec la diffusion du carbone. D'après ces auteurs, le rôle principal du hafnium ne serait donc pas de diminuer la solubilité du carbone, ni de le piéger, mais de fortement gêner sa diffusion. Le hafnium améliore aussi le comportement en metal dusting des intermétalliques β -NiAl, γ' -Ni₃Al, γ -Ni(Al) et γ - γ' si ceux-ci sont préoxydés, du fait de l'amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde [121]. Toutefois, lorsque l'échantillon est testé sans préoxydation, le hafnium dégrade la résistance de ces intermétalliques. Les auteurs expliquent cet effet négatif du hafnium par son piégeage du soufre, empêchant la ségrégation de ce dernier à la surface, et donc empêchant l'inhibition du pouvoir catalytique par le soufre.

Le cérium a un effet néfaste sur la résistance au metal dusting (**Figure 1.23**) [80]. Un effet bénéfique du cérium a au contraire été noté lors de la carburation [2]. Young propose que le cérium précipite tout comme le hafnium aux endroits où il peut interférer avec carbone [2].

V.2 Courts-circuits de diffusion

La diffusion des éléments est généralement plus rapide le long des interfaces désordonnées que dans le volume. Les joints de grains sont un bon exemple de « court-circuit » de diffusion. Cet effet est souvent plus important à basse température, du fait de l'énergie d'activation plus faible de la diffusion dans les courts-circuits. Holcomb a par exemple estimé après des mesures de dureté sur l'alliage 304 carburé dans un milieu sodium liquide que la diffusion du carbone aux joints de grains était prépondérante à 540°C [126].Avec une densité de joints de grains plus importante, une microstructure d'alliage fine favorise la diffusion du chrome, de l'aluminium et du silicium, et donc la formation et la reformation d'une couche d'oxyde protectrice (**Figure I.31**) [127]. L'écrouissage d'un matériau (par déformation ou polissage de la surface par exemple) crée des dislocations. Elles aussi peuvent constituer des courts-circuits de diffusion. Un écrouissage ou une densité de dislocations élevée est donc bénéfique pour la résistance au metal dusting [9, 55, 70, 80, 127] (**Figure I.31**).



Figure 1.30 : Gain de masse pour les aciers (a) 18Cr-8Ni et (b) 690 selon leur microstructure dans H2-CO-H₂O à 600°C, d'après [127]



Figure I.31 : Gain de masse pour les aciers (a) 800 et (b) 25Cr-20Ni après différentes préparations de surface dans H₂-CO-H₂O à 600°C, d'après [127]

Il est toutefois évident que, pour les matériaux ne pouvant pas former de couche d'oxyde protectrice, une concentration plus importante en courts-circuits de diffusion favorise également la diffusion du carbone, accélérant alors la dégradation du matériau (**Figure I.32**) [128].



Figure 1.32 : Microscopie optique de la coupe d'un échantillon de nickel après 100h dans une atmosphère 31%CO–68%H₂–1%H₂O à 680°C montrant la dégradation par germination du graphite plus importante aux joints de grains, d'après [128]

VI Influence des paramètres environnementaux

VI.1 Composition de l'atmosphère

VI.1.1 Proportion de CO et H₂

Différentes études montrent que la dégradation des échantillons dépend du rapport entre CO et H₂ [29, 40, 129]. Ceci est en adéquation avec l'expression de la constante d'équilibre de la réaction (I.1). Muller-Lorentz *et al.* [29] ont démontré qu'à 650°C dans un mélange CO-H₂-H₂O la cinétique maximale de dégradation avait lieu pour une concentration équimolaire en CO et H₂ (**Figure I.33**). Ceci démontrerait alors que la réaction (I.1) est bien la réaction prépondérante. Chun *et al.* [40] ont trouvé un résultat similaire à 550°C dans une atmosphère CO-H₂. Pour une teneur en CO inférieure à 25 %, les auteurs ont observé que la dégradation du fer pur ne dépend pas de la composition du gaz. Ce phénomène, qui n'a pas été remarqué par d'autres auteurs, n'est pas explicité dans l'article. Olsson et Turkdogan ont étudié la catalyse de formation du carbone sur du fer pur à 400°C, 600°C et 800°C dans une atmosphère CO-H₂ [130]. Les auteurs proposent que la réaction de Boudouard soit la réaction prépondérante pour des teneurs en H₂ inférieures à 50%. Les variations de composition de

ces différentes études ont été effectuées sans garder l'activité en carbone constante, ce qui peut amener un biais dans la mesure.

Yin *et al.* [131] ont observé à 650°C et à activité en carbone constante une cinétique de dépôt de carbone maximale pour 68% de CO dans un mélange CO-H₂-H₂O. Les auteurs expliquent ce résultat, différent des autres études (dont l'activité n'est pas fixée), par l'apport des réactions de Boudouard et de méthanisation à la dégradation, du fait de cinétiques non négligeables. Ils proposent que la cinétique totale soit en fait la somme pondérée des cinétiques des différentes réactions.



Figure 1.33 : Vitesse de corrosion par metal dusting du fer et de l'alliage 2 ¼CrMo en fonction de la pression partielle en CO à 650°C dans un mélange CO-H₂ sous pression atmosphérique, d'après [29]

VI.1.2 Vapeur d'eau

La vapeur d'eau réduit la cinétique de décomposition du CO en bloquant les sites catalytiques [7, 102]. Les résultats de Rouaix-Vande Put *et al.* [132] ont démontré l'effet positif de la vapeur d'eau. En effet, ces auteurs ont montré que l'ajout de vapeur d'eau à un mélange 43CO-51H₂-6CO₂, tout en maintenant l'activité en carbone constante via une augmentation de la pression, a un effet bénéfique sur la résistance au metal dusting jusqu'à des concentrations élevées (20%H₂O). Les auteurs en déduisent que l'effet positif de la vapeur d'eau n'est pas lié qu'à l'augmentation de la pression partielle en oxygène et à la diminution de l'activité en carbone. Zeng *et al.* [133] ont mis en évidence qu'une teneur en eau trop importante favorise la formation du spinelle (Fe,Cr)₃O₄ et augmente la quantité de fer dans le spinelle. Favoriser la formation du spinelle est bénéfique dans le cas où l'alliage ne forme pas facilement une couche d'oxyde, mais augmenter la teneur en fer des spinelles est néfaste. Nishiyama *et al.* [134] considèrent qu'une augmentation de la quantité de vapeur d'eau est néfaste pour la formation d'un oxyde protecteur. En effet, l'oxyde formé

contiendrait alors plus de défauts, et serait donc moins résistant. Toutefois, les auteurs proposent en parallèle que si cette augmentation de la vapeur d'eau s'accompagne d'une diminution de l'activité en carbone, alors la dégradation sera plus lente, malgré un moins bon oxyde protecteur. De même, du fait d'une quantité importante de vapeur d'eau dans des conditions industrielles (%vol H₂O>23%) [135], le front de corrosion peut se présenter sous forme de deux couches d'oxyde de type spinelle, peu protectrices, sous lesquelles se trouve une zone carburée. Les auteurs ont proposé que les mécanismes de corrosion soient modifiés lors de l'augmentation de la pression partielle en oxygène [65], proposant notamment un rôle majeur de l'oxydation des carbures, une oxydation importante étant observée en fond de piqûre. Leurs propositions ont été confirmées par des observations ultérieures (voir Partie IV.3).

La vapeur d'eau influence aussi la formation de la couche d'oxyde protectrice de chromine. En effet, le mode de croissance de la chromine est modifié, passant d'une croissance purement cationique à une croissance mixte. Cela limite la formation de pores dans la couche d'oxyde et à l'interface métal/oxyde. La couche d'oxyde est donc plus compacte [136, 137]. Il y a moins de défauts par lesquels le carbone pourrait diffuser. Cette couche est aussi plus adhérente [136, 138]. Toutefois, la chromine formée en présence de vapeur d'eau présente une microstructure plus fine [137]. Elle possède donc une plus grande concentration de joints de grains, par lesquels le carbone diffuse. Dans des conditions de nitruration, cette microstructure fine est considéré comme bénéfique, la vapeur d'eau modifiant fortement la diffusion aux joints de grains de l'oxyde [139].

VI.1.3 Espèce sulfureuse

Comme expliqué dans la Partie V.1.4.4., le soufre présent dans l'alliage bloque les sites catalytiques pour la décomposition du CO, favorisant la formation de l'oxyde. Il est aussi possible d'amener le soufre par voie gazeuse, via H_2S [130, 140] ou SO_2 [130].

La quantité de H₂S nécessaire pour empoisonner la surface est extrêmement faible (de l'ordre du ppm), ce qui en fait une méthode de prévention efficace (**Figure I.34**) [130, 140]. Malgré ses effets bénéfiques, H₂S n'est pas utilisé sur site industriel, car il empoisonne les catalyseurs [2]. Le phosphore amené sous forme gazeuse n'empoisonne pas les catalyseurs, à l'inverse du soufre [141]. Ceci en fait une alternative viable.



Figure 1.34 : Influence de H₂S sur la dégradation du fer. La zone grisée représente la transition entre une surface sans soufre adsorbée et une surface saturée en soufre, d'après [140]

VI.2 Température

Pour que le phénomène de metal dusting soit observé, il est nécessaire que l'activité en carbone soit supérieure à 1 et que la cinétique de dégradation soit suffisamment importante. Or, les étapes cinétiquement limitantes sont reliées à la solubilité et à la diffusion des éléments moteurs du mécanisme (Cr, C, O, voir *Tableau I.3*). L'activité en carbone diminue avec la température du fait de l'enthalpie libre de l'équilibre (l.1) tandis que la diffusion et à la solubilité obéissent à une loi d'Arrhénius, et augmentent donc avec celle-ci (**Figure I.35** et **Figure I.18**). Le metal dusting ne sera donc détecté que lorsque ces deux paramètres seront suffisamment élevés. L'intervalle de température considéré se situe généralement entre 400°C et 800°C. La position et l'étendue de ce domaine dépendra toutefois de la composition du gaz et de l'environnement [26, 29] ainsi que du matériau corrodé (Figure I.37.a.), la diffusion et la solubilité des éléments dans l'alliage pouvant intervenir dans les mécanismes de corrosion. De plus, un changement de température entraîne une modification de la constante d'équilibre des trois réactions produisant du carbone, pouvant modifier la contribution de chaque équilibre à la cinétique globale (**Figure I.36**).



Figure 1.35 : Evolution de l'activité en carbone d'un mélange 24CO-47H₂-6CO₂-23H₂O (runs n°1, 2 et 3) et 60CO-36,7H₂-1,5CO₂-1,8H₂O (run n°4) à 40 bar (run n°1), 25 bar (run n°2) et 1 bar (runs n°3 et 4) selon la température, d'après [134]


Figure 1.36 : Evolution de la constante d'équilibre des trois principales réactions à l'origine de la corrosion par le carbone, d'après [12]

L'étude de l'influence de la température ont mené à des études contradictoires, tant en fonction de l'atmosphère utilisée que du matériau étudié [142] (voir aussi *Tableau I.4*). En effet, il a été montré que dans une atmosphère de type CO/H₂, la cinétique de dégradation du fer pur ou peu allié se présente sous forme de cloche (**Figure I.37.a.**) [143]. D'autres auteurs ont montré que la cinétique de dégradation d'alliages peu alliés augmentait avec la température dans une atmosphère du type CO-H₂-H₂O [29]. La cinétique de dégradation par metal dusting d'alliages ferritiques présente un changement de loi à 540°C (**Figure I.37.b.**). Ce changement de cinétique représente le changement d'étape cinétiquement limitante proposé pour le mécanisme de décomposition de la cémentite, (voir la Partie III.1.) : en-deçà de 540°C, l'étape cinétiquement limitante est la décomposition de la cémentite ; au-delà de 540°C, l'étape cinétiquement limitante est le transfert de carbone dans le métal [29].



Figure 1.37 : Evolution de la cinétique de dégradation de matériaux ferritiques avec la température dans une atmosphère de type (a) 50CO-50H₂, d'après [142] et (b) 24CO-74H₂-2H₂O, d'après [29]

L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de dégradation du nickel a donné des résultats en totale opposition avec ceux présentés pour le fer. En effet, dans une atmosphère de type CO-H₂, la cinétique de dégradation du nickel augmente avec la température, jusqu'à atteindre une valeur constante vers 800°C [34]. La dégradation du nickel n'a pas été étudiée en présence de vapeur d'eau. Toutefois, en observant la masse totale du nickel et de ses produits de corrosion, il a été remarqué que la quantité de carbone formée atteignait un maximum à 625°C [34].

Young *et al.* [12] considèrent que dans des atmosphères de type CO-H₂, les variations de comportement en fonction de la température ne peuvent être réellement interprétées. En effet, du fait de l'absence de vapeur d'eau, l'activité en carbone n'est pas fixée. La cinétique peut donc varier fortement en fonction des conditions présentes dans le réacteur, sa géométrie, le flux gazeux... Ces variations ne seraient alors que des artefacts des expériences.

VI.3 Vitesse des gaz

L'influence de la vitesse des gaz n'a que très peu été étudiée. De plus, quand les études précisent les débits de gaz, elles ne donnent pas systématiquement d'information sur la vitesse de ce dernier. Dans le cas du fer, l'augmentation du débit de gaz de 0,29 mL/s à 2,08 mL/s conduit à une augmentation de la masse de carbone déposée (**Figure I.38.a.**) [144]. Une telle augmentation n'est plus observée pour des débits supérieurs (3,55 mL/s et 5,80 mL/s). Turkdogan et Vinters [145] n'ont pas observé de variation de la quantité de carbone déposé sur du fer pur à 600°C pour des débits allant de 8,3 mL/s à 33 mL/s. Quant à la vitesse de dégradation de l'acier Fe-2 ¼%Cr-1%Mo, elle n'est pas modifiée par une augmentation du

débit de gaz de 1 mL/s à 2 mL/s (**Figure I.38.b**) [23]. Il semblerait donc qu'il existe une vitesse seuil à partir de laquelle la cinétique est maximale. Au-delà de cette vitesse seuil, le renouvellement du gaz à la surface du matériau n'est plus limitant. Cette dernière situation est représentée par la loi de vitesse définie par l'équation (I.28).



Figure 1.38 : Evolution de la prise de masse de l'échantillon selon le débit de gaz (a) pour le fer dans une atmosphère CO-H₂, d'après [144] et (b) pour l'alliage Fe-2 ¼%Cr-1%Mo dans une atmosphère CO-H₂-H₂O, d'après [23]

Dans le domaine des vitesses très élevées utilisées dans l'industrie, il peut être envisagé que cet écoulement rapide emporte le graphite formé en surface de l'alliage. Du fait de l'absence d'activité égale à 1, la décomposition de la cémentite devient impossible en surface. Une érosion peut également avoir lieu pour des vitesses de gaz très importantes. Cette érosion est observée sur site industriel (**Figure I.39**). Celle-ci est plus importante lorsqu'elle est combinée à une forte pression.



Figure 1.39 : Macrophotographie de la coupe d'un coude érodé provenant d'un site industriel de reformage du gaz naturel du groupe Air Liquide

VI.4 Pression totale

Pour un mélange gazeux donné, il est évident que la pression totale a une influence sur l'activité en carbone. En effet, l'activité en carbone calculée pour les réactions de syngas (réaction (I.1)) et de méthanisation (réaction (I.6)) (voir équations (I.2) et (I.7)) augmente proportionnellement à la pression. A l'inverse, l'activité en carbone calculée pour l'équilibre de Boudouard (réaction (I.4)) diminue avec l'augmentation de la pression totale (voir équation (I.5)). Ainsi, à mélange gazeux fixé, l'augmentation de la pression totale élargit la fenêtre de température où l'activité en carbone est supérieure à 1 pour les réactions (I.1) et (I.6), et rétrécit cet intervalle pour la réaction (I.4).

Expérimentalement, il est constaté que la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la pression, tandis que le temps d'incubation diminue de manière significative [58, 134, 146, 147]. Selon les auteurs, l'augmentation de cette cinétique est liée à l'augmentation de l'activité en carbone. Cependant, l'augmentation de la pression totale se traduit aussi par une augmentation des pressions partielles des différentes espèces. La concentration plus importante de précurseurs à la surface du matériau entraîne une augmentation des cinétiques de dégradation, indépendamment de l'activité de carbone (par exemple voir les équations (l.12) et (l.61)).

Selon Nishiyama *et al.* [134], l'augmentation des cinétiques de dégradation avec la pression n'est pas seulement liée à l'augmentation de l'activité en carbone, mais aussi à l'augmentation de la pression partielle en oxygène. En effet, une pression partielle en oxygène plus importante favorise la formation de spinelles, moins protecteurs que la chromine ou l'alumine.

Rouaix-Vande Put *et al.* [132] ont augmenté la pression totale d'un mélange gazeux tout en gardant l'activité en carbone constante par un ajout de vapeur d'eau. Dans ce cas, les auteurs ont observé qu'il y avait une diminution du metal dusting avec l'augmentation de la pression, ce qui montre que la dégradation n'est pas uniquement liée aux pressions partielles des réactifs ou à l'activité en carbone, mais au rapport des pressions entre les différents constituants.

Aucune étude ne s'intéressant qu'à l'effet de la pression (c'est-à-dire en fixant les pressions partielles des espèces réactives) n'a été recensée. Il en est de même pour l'effet mécanique que peut jouer la pression, particulièrement pour des procédés industriels.

VII Revêtements

Comme il a été vu dans la Partie V, de nombreux éléments d'alliages peuvent améliorer le comportement d'un matériau sous condition de metal dusting. Toutefois, ces éléments d'alliage peuvent poser des problèmes de formabilité, de soudabilité ou encore de coût de fabrication des alliages de structure. Une solution consiste alors à déposer sur ceux-ci un revêtement assurant la protection contre la corrosion par metal dusting. La meilleure protection contre la corrosion est d'empêcher la diffusion du carbone dans le matériau ou d'empêcher la catalyse de la réaction formant ce dernier. Les revêtements utilisés tendent donc à former des couches d'oxyde protectrices ou à enrichir la surface en éléments non catalytiques.

VII.1 Revêtements par diffusion

VII.1.1 Revêtements chromino-formeurs

Aucune étude relatant de la formation d'un revêtement protecteur par diffusion de chrome seul n'a été identifiée dans la littérature. Ceci peut s'expliquer par la profusion d'alliages chromino-formeurs disponibles dans le commerce, ce qui ne rend pas nécessaire l'utilisation d'un revêtement pouvant former de la chromine. La silice favorisant la formation de chromine

(voir Partie V.1.2.3.), une co-diffusion de chrome et de silicium est réalisée par packcémentation sur les aciers 321, 800 et T22 [148]. Ces alliages revêtus et préoxydés pendant 200h à 900°C sous air ne sont pas attaqués après 142 h dans une atmosphère 66,2H₂-23CO-7,1CO₂-1,4CH₄-23H₂O à 593°C. La diffusion de ces mêmes éléments n'a pas été réussie sur des alliages à base de nickel [148]. La siliciuration d'alliages chromino-formeurs favorise aussi la tenue du système en atmosphère carburante [149]. Toutefois, malgré des concentrations en silicium pouvant être importantes (>10%mass.), la protection du système ne provient pas de la formation d'une couche continue de silice mais d'une couche continue de chromine favorisée par le silicium apporté.

VII.1.2 Revêtements alumino-formeurs

VII.1.2.1 Diffusion d'aluminium

Sur l'acier 304SS, un revêtement alumino-formeur de 60 à 120 µm obtenu par diffusion offre respectivement jusqu'à 13 et 14 ans de protection entre 565°C et 1 150°C sur des installations de reformage du méthanol, malgré un début de piqûration [150]. L'aluminisation d'aciers ferritiques et austénitiques apporte une protection de ces alliages pour des durées supérieures à 2000 h entre 400 et 700°C dans une atmosphère 73H₂-25CO-2H₂O [91]. Ceci s'explique par la formation en surface des intermétalliques FeAl₂ ou Fe₂Al₅ ou d'un revêtement biphasé FeAl₂/ α -Fe(Al), phases qui permettent la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Toutefois, la diffusion rapide de l'aluminium dans les alliages ferritiques conduit à la formation de pores à l'interface revêtement/oxyde, diminuant alors la durée de vie du système. Un pré-dépôt de chrome par chromisation, jouant le rôle de barrière de diffusion, permet de supprimer la formation de ces pores.

Des alliages 800, 321 et T22 aluminisés et préoxydés sous air à 900°C pendant 200 h puis soumis à des conditions de metal dusting (52H₂-18CO-5,6CO₂-1,1CH₄-23H₂O, 593°C) durant 142 h ne sont pas dégradés, tout comme leurs homologues munis d'un revêtement Cr-Si décrit précédemment [148]. Mais on peut noter que ces durées de test sont extrêmement courtes par rapport aux applications visées.

VII.1.2.2 Co-diffusion d'aluminium et de silicium

Le silicium favorise la formation d'alumine (voir Partie V.1.2.3.) et stabilise les aluminiures (en retardant la diffusion interne de l'aluminium). De plus, il améliore la ductilité des revêtements alumino-formeurs [151]. Enfin, le silicium diminue la perméabilité du revêtement au carbone, augmentant encore la durée de vie du système [152, 153]. Différentes études mettent en avant l'effet bénéfique du silicium sur la résistance de revêtements alumino-formeurs, que ce soit sur des alliages à base de fer et de nickel [151, 153], mais aussi à base de cobalt ou de cuivre [151].

La co-diffusion d'aluminium et de silicium, sans pré-dépôt de chrome, conduit à la formation d'une couche externe d'alumine et d'une couche interne de silice sur les alliages X10CrAl18 et X18CrN28 [91]. Testés dans une atmosphère 73H₂-25CO-2H₂O à 700°C ils présentent une bonne tenue à la corrosion. A l'inverse, ce même traitement n'entraîne pas un bon comportement de l'alliage 800, plus riche en chrome. A plus basse température (620°C), seul l'alliage 800 présente un bon comportement. A cette température, le

revêtement obtenu sur les alliages X10CrAl18 et X18CrN28 forme une couche d'oxyde mixte d'aluminium et de silicium peu adhérente. Des pores sont présents à l'interface métal/oxyde, favorisant la fissuration de ce dernier. De plus, la précipitation d'un intermétallique Cr-Ni aux joints de grains du revêtement augmente sa fragilité.

VII.1.2.3 <u>Co-diffusion d'aluminium et de titane</u>

Un revêtement de TiAl est obtenu par co-diffusion de titane et d'aluminium sur du 800HT [91]. Ce système montre un bon comportement dans une atmosphère $73H_2$ -25CO-2H₂O à 620°C. Cette co-diffusion ne permet pas l'obtention du revêtement sur les aciers 10CrMo910 et P91, ces derniers ayant formé une couche continue de TiC en surface, bloquant alors la diffusion des éléments.

VII.1.2.4 Co-diffusion d'aluminium, de silicium et de titane

La formation d'un revêtement alumino-formeur par co-diffusion d'Al, Ti et Si sur les alliages P91 et 800 permet de les protéger efficacement pendant plus de 2 000 h dans une atmosphère $73H_2$ -25CO-2H₂O à 620°C [91].

VII.1.3 Revêtements riches en étain

L'étain et ses intermétalliques inhibent grandement la catalyse de décomposition du gaz et de formation de graphite (voir Partie V.1.4.3). Des revêtements à base d'étain ont donc été élaborés sur l'alliage 600. La formation de l'intermétallique Ni₃Sn₂ est obtenue via une électrodéposition de nickel suivie d'un enrichissement en étain par cémentation en caisse. Le revêtement obtenu présente une épaisseur de 30 µm, en deçà de laquelle se trouve une zone d'interdiffusion appauvrie en nickel de 6µm d'épaisseur [114]. Ce revêtement empêche la dégradation du système durant 3 000 h à 650°C dans une atmosphère 24%CO-74%H₂-2%H₂O. De plus, il n'y a pas de transformation de la phase Ni₃Sn₂ vers Ni₃Sn, qui se traduirait par une dégradation du revêtement du fait des variations de volume. En effet, la zone appauvrie en nickel joue le rôle de barrière à la diffusion de ce dernier depuis le substrat vers le revêtement. L'exposition dans une atmosphère 24%CO-74%H₂-2%H₂O à 650°C de ce revêtement sur un alliage à base de fer peu allié (1Cr0,4Mo) démontre les mêmes capacités protectrices que sur l'alliage 600 [115]. Le fer diffuse à travers le revêtement pour former le carbure Fe₃SnC en surface (**Figure 1.40**). Ce carbure non catalytique empêche la dégradation par metal dusting.



Figure I.40 : Coupe d'un acier 1Cr0,4Mo avec un revêtement Ni₃Sn₂ après 500 h d'essai dans une atmosphère 24%CO-74%H₂-2%H₂O à 650°C, d'après [115]

VII.2 Revêtements par déposition

VII.2.1 Revêtements par PVD

VII.2.1.1 <u>Revêtements chromino-formeurs</u>

De la chromine est déposée sur l'alliage HK40 par pulvérisation cathodique magnétron de chrome dans une atmosphère contenant du dioxygène [154]. Ce revêtement a fissuré après carburation dans une atmosphère 74CH₄-16Ar à 800°C du fait des contraintes résiduelles, malgré une sous-couche de chrome pour atténuer celles-ci. Un dépôt de chrome élaboré en faisant augmenter la pression en oxygène de façon continue permet de diminuer les gradients de contraintes résiduelles et d'augmenter l'adhérence et la densité du revêtement [154].

VII.2.1.2 Revêtement d'alumine amorphe

Un dépôt d'alumine amorphe par pulvérisation cathodique magnétron dans une atmosphère $Ar-O_2$ ne permet pas d'offrir une protection à long terme [155] malgré le dépôt préalable d'une sous-couche d'aluminium pour améliorer l'adhérence. En effet, malgré une bonne densité et une bonne adhérence, des fissures sont observées après exposition dans une atmosphère 74CH₄-16Ar à 600°C. Ces dernières sont dues à la structure colonnaire du revêtement.

VII.2.2 Revêtements par projection thermique

VII.2.2.1 Revêtement chromino-formeurs

L'alliage Ni-50Cr déposé par projection plasma sous vide sur les alliages 600 et 800H présente un bon comportement à 650°C dans une atmosphère 80CO-20H₂ [156], même s'il est attaqué. Une fusion de la surface par laser permet d'éliminer les porosités et améliore donc la résistance du système. Toutefois, si trop d'énergie est apportée lors de la fusion, il y a interdiffusion entre le revêtement et le substrat. Malgré une meilleure adhérence du revêtement, les capacités protectrices de celui-ci sont réduites. De plus, des oxydes de fer sont susceptibles de se former durant le traitement de surface.

L'alliage Ni-50Cr a aussi été déposé par projection à arc et par HVOF sur les mêmes alliages 800 et 601 [157]. Lorsqu'exposé dans un brûleur d'incinérateur, le revêtement par projection à arc présente des écaillages et des décollements. Le dépôt par HVOF présente un meilleur comportement et peut aisément être réparés après élimination du revêtement dégradé par sablage.

VII.2.2.2 Revêtement alumino-formeurs

VII.2.2.2.1 Dépôt d'aluminium

Un revêtement d'aluminium déposé par projection plasma offre une bonne protection dans une atmosphère carburante de type H_2 -C₆ H_{14} après 10 h à une température annoncée à 950°C [158, 159]. Si le revêtement déposé est Ni-5Al, ce dernier subit une oxydation interne catastrophique, malgré une préoxydation préalable destinée à former une couche d'alumine en surface.

Un revêtement β -NiAl (contenant une faible proportion de γ' -Ni₃Al) déposé par HVOF sur un acier HP (25 %mass Cr, 35 %mass Ni) se décolle après carburation sous 98H₂-2CH₄ à

1100°C pendant 100 h du fait des différences de coefficients d'expansion thermique [160]. L'ajout de chrome ou de CeO_2 au dépôt améliorait l'adhérence du revêtement au substrat. Les auteurs proposent que cela diminue la quantité de pores et de fissures dans le revêtement, augmentant sa durée de vie. Une sous-couche de NiCrAlY peut également améliorer l'adhérence du revêtement [160].

VII.2.2.2.2 Co-dépôt d'aluminium et de titane

Le dépôt d'un revêtement de γ -TiAl par HVOF [91] sur les aciers X10CrAl18 et 800 permet d'obtenir une bonne résistance dans une atmosphère 73H₂-25CO-2H₂O à 400°C pour l'alliage 800 et à 400°C, 620°C et 720°C pour l'alliage X10CrAl18, ce revêtement formant une couche continue d'alumine. Toutefois, la différence de coefficients de dilatation entre une matrice austénitique et ce revêtement provoque la fissuration de ce dernier. Celui-ci ne protège alors plus efficacement le matériau.

VII.2.2.3 Revêtements MCrAlY

Les revêtements MCrAlY sont utilisés dans l'aéronautique pour leur bon comportement en oxydation et surtout en corrosion à haute température. Ceux-ci étant riches en chrome et en aluminium, un bon comportement en metal dusting peut être attendu. Avec une matrice γ à base de nickel ou de fer-nickel, une bonne compatibilité chimique avec les alliages à base de nickel et les aciers austénitiques devrait également être observée.

Du NiCrAlY déposé par projection plasma sous vide forme une couche continue d'alumine à 650°C dans une atmosphère 80CO-20H₂ [156]. Toutefois, ce revêtement ce fissure et s'écaille (**Figure I.41.a.**). En effet, initialement celui-ci contient les phases α -Cr, γ -Ni et β -NiAl. Cette dernière se transforme en γ' -Ni₃Al lors de la consommation de l'aluminium. Le changement de phase induirait alors la fissuration du revêtement. Ceci est favorisé par la porosité du revêtement qui forme en effet un réseau interconnecté le fragilisant. La fusion laser du revêtement réduit sa porosité et améliore sa tenue mécanique. Le revêtement offre alors un bien meilleur comportement (**Figure I.41.b.**). Toutefois, une puissance trop importante du laser engendre aussi la formation de spinelles, favorisant la dégradation.





Figure I.41 : (a) Alliage 800HT avec un revêtement NiCrAlY déposé par projection plasma après 607 h à 650°C dans une atmosphère 80CO-20H₂ et (b) Alliage 800HT avec un revêtement NiCrAlY déposé par projection plasma refondu par laser après 385 h dans la même atmosphère, d'après [156]

Un revêtement NiCoCrAlY déposé par HVOF sur les alliages 601 et 602 est très poreux mais adhérent [161]. Ce revêtement forme une couche continue d'alumine lorsqu'il est mis en contact direct avec du fioul à 700°C sous azote.

VII.2.3 Revêtement alumino-formeur déposé par électrodéposition

Un revêtement γ' -Ni₃Al déposé par électrodéposition sur un substrat de type NiFeCr montre des propriétés inférieures au substrat dans une atmosphère 24,4CO–73,3H₂–2,3H₂O à 650°C [162]. Ceci s'explique par l'impossibilité pour le revêtement de former une couche externe continue d'alumine. Ceci est en accord avec les travaux effectués sur γ' -Ni₃Al massif [83]. Si ce même revêtement est préoxydé pendant 24 h à 1 100°C sous H₂-0,6H₂O, la couche d'alumine formée subit un écaillage avancé dans les conditions de metal dusting précédemment citées [163]. La présence de particules de CeO₂ dispersées dans le revêtement a un effet néfaste si aucune préoxydation n'est effectuée [163]. Les auteurs attribuent ce mauvais comportement à la formation favorisée de NiO en surface et aux joints de grains par les particules de CeO₂ [162]. Des particules de CeO₂ plus fines engendrent une cinétique de dégradation plus élevée.

VII.3 Résumé des revêtements

Les grandes familles de matériaux utilisées pour la formation de revêtements protecteurs peuvent être résumées selon leurs caractéristiques (*Tableau I.5*). Il en est de même pour les deux grandes familles de dépôt (*Tableau 1.6*). Il peut toutefois être conclu que les revêtements par diffusion sont globalement plus protecteurs. L'influence des éléments d'alliage sur la formation de la couche d'oxyde d'un alliage se retrouvent bien entendu pour ces revêtements.

<u>Tableau I.5</u> : Points forts, facteurs critiques et solutions possibles pour les trois grandes familles de dépôt utilisées pour le metal dusting

i.

Solutions	ous-couche améliorant l'adhésion, recuit	on localisée, optimisation ss paramètres de dépôt	-déposition d'une sous- che barrière de diffusion,	tion d'un substrat formant arrière de diffusion durant l'interdiffusion	ementation out-of-pack	
Facteurs critiques	Mauvaise adhérence	défauts formés lors du dépôt Fus (pores, fissures) d	Pr Pr interdiffusion trop rapide durant	l'utilisation (matériaux ferritiques) une l une l	Cémentation en caisse : inclusions d'Al ₂ O ₃ dans le revêtement	Diffusion très difficile des éléments (revêtement très fin, peu riche en éléments d'intérêt) Revêtements métalliques uniquement, dépendant du substrat, diffusion très rapide des éléments durant le dépôt (pores), températures d'élaboration trop élevées par rapport aux traitements thermiques du substrat
Points forts	Indépendant du substrat, contrôle précis de	l'épaisseur et de la composition				Protection via la formation d'une couche externe continue in situ et auto- cicatrisante (réservoir) ou par inhibition du transfert du carbone depuis l'atmosphère (revêtement non catalytique)
Techniques de dépôt		Revêtements par déposition				Revêtements par diffusion

<u>Tableau 1.6</u> : Points forts, facteurs critiques et solutions possibles pour les deux types de revêtement utilisés pour le metal dusting

VIII Conclusions de ce chapitre

Le metal dusting est un type de corrosion très spécifique qui ne se rencontre que dans des conditions particulières. Toutefois, le caractère catastrophique de ce type de corrosion en fait un problème critique pour les installations industrielles où il a lieu.

Le metal dusting dépend de très nombreux paramètres. Ceux-ci sont à la fois liés à la nature du matériau et à l'environnement. En effet, la composition et la microstructure du matériau jouent un rôle prépondérant, de même que les pressions partielles des espèces gazeuses en présence, autant par leur effet chimique (a_c, Po₂) que physique (adsorption, érosion). Du fait des très nombreux paramètres mis en jeu, de même que leur forte interconnexion, la très forte variété de conditions opératoires rend difficile l'élaboration de conclusions simples et générales. Ceci est encore renforcé par le fait que les atmosphères qui provoquent le metal dusting sont hors équilibre, puisqu'ayant une activité en carbone supérieure à un. Elles sont donc susceptibles d'évoluer au cours de leur parcours au sein du réacteur d'essai, ce qui peut créer des disparités entre les expériences réalisées à travers le monde. Les observations sont alors très générales : un intervalle de température où le metal dusting est observé, une activité en carbone supérieure à un, un temps d'incubation pour les alliages formant une couche d'oxyde protecteur, une cinétique locale linéaire. Les mécanismes de dégradation ainsi que les cinétiques de dégradation portent quant à eux toujours à débat, même pour des métaux purs.

La formation d'une couche continue d'oxyde protectrice est le moyen le plus utilisé pour se prémunir du metal dusting. Les principaux oxydes utilisés sont la chromine et plus récemment l'alumine. La formation de ces oxydes peut être améliorée par l'addition d'autres éléments, tel le silicium. Cette barrière de diffusion du carbone peut soit être formée par le matériau lui-même, soit être apportée par un revêtement, soit directement déposée. Les deux principales voies utilisées sont la formation de revêtements par déposition et par diffusion.

La dégradation des échantillons peut aussi être limitée en inhibant les réactions catalytiques produisant le carbone atomique. Pour cela, l'utilisation d'éléments non-catalytiques, tels le soufre, le cuivre, l'or ou l'étain, fait preuve d'une grande efficacité. L'inhibition de la catalyse de formation du graphite est elle aussi une manière effective de protéger un matériau. En effet, la suppression de l'épitaxie existante entre l'austénite et le graphite réduit très fortement la dégradation, voire la supprime, par exemple avec l'utilisation de l'intermétallique Ni₃Sn₂.

Malgré la très bonne protection que peuvent offrir ces différentes solutions, lorsque celles-ci ne sont plus effectives, les matériaux sont dégradés aux défauts de ces protections. Cette dégradation localisée est la plus fréquemment observée. L'influence très importante des éléments d'alliage, ainsi que les différentes conditions opératoires, rendent les mécanismes mis en jeu encore plus difficiles à élucider. De plus, malgré le fait que de très nombreuses études mentionnent ce phénomène de piqûration, très peu d'auteurs ont réellement étudié les paramètres importants de ce phénomène, que sont la croissance et la morphologie des piqûres.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Sommaire

I INTRODUCTION	81
II MATERIAUX UTILISES POUR LES EXPERIENCES PRINCIPALES	81
II.1 Alliages commerciaux	81
II.2 Alliages SPS II.2.1 Principe du SPS	88 89
II.2.2 Conditions de frittage	89
II.2.3 Caractérisation des alliages obtenus	90
III ESSAIS DE METAL DUSTING	93
III.1 Présentation des pilotes III.1.1 Pilote pour les essais sous haute pression	93 93
III.1.2 Pilote pour les essais sous pression atmosphérique	94
III.2 Conditions expérimentales	95
III.3 Protocole expérimental III.3.1 Préparation des échantillons	96 96
III.3.2 Géométrie et positionnement des échantillons	96
III.3.3 Suivi de l'expérience et caractérisations en cours d'essai	97
III.4 Essais de corrosion préliminaires III.4.1 Essais de corrosion de metal dusting à plus faible activité en carbone	97 97
III.4.2 Essais d'oxydation sous faible pression partielle d'oxygène et faible activité e carbone	en 98
IV METHODES DE CARACTERISATION UTILISEES	99
IV.1 Macrophotographie optique	99
IV.2 Topologie de surface	99
IV.3 Diffraction des rayons X (DRX)	99
IV.4 Microscopie optique et attaque chimique	99
IV.5 Spectroscopie Raman couplée à un microscope confocal (Raman)	100
IV.6 Microscopie électronique à balayage (MEB) et sonde ionique focalisée (FIB)	100
IV.7 Microscopie électronique à transmission (MET)	101

I Introduction

De nombreux alliages commerciaux et quelques alliages modèles sont testés sur deux bancs d'essai de metal dusting. Le premier banc fonctionne sous pression atmosphérique (P.A.). Les matériaux testés ont été exposés jusqu'à 6 000 h. Le second essai est fait sous haute pression (H.P.), pour des durées d'exposition pouvant s'étendre jusqu'à 14 177 h. L'utilisation de différents matériaux commerciaux a pour but de tester une large gamme de matériaux. Des alliages modèles sont synthétisés pour étudier l'effet du cuivre, connu à pression atmosphérique, dans des conditions plus proches des conditions industrielles. Deux expériences préliminaires sont effectuées à pression atmosphérique : un essai de metal dusting et un essai d'oxydation à basse pression partielle en oxygène et à basse activité en carbone. Ces deux essais, de même que les matériaux testés, ne bénéficieront pas d'une description en détail. Ils seront utilisés seulement à titre de comparaison dans ce travail. Les techniques de caractérisation utilisées pour les deux premières expériences seront ensuite décrites.

Il Matériaux utilisés pour les expériences principales

II.1 Alliages commerciaux

Cinq alliages commerciaux sont testés dans cette étude. Ils peuvent être séparés en deux familles : les alliages austénitiques riches en fer (800HT et HR120) et les superalliages à base de nickel (625, 690, 693). La composition de ces alliages est indiquée dans le *Tableau II.1* et le *Tableau II.2*. Il est à noter que l'alliage 602CA est testé dans les conditions H.P. mais il ne sera pas décrit ici, celui-ci n'ayant été testé que dans une seule atmosphère et sa composition étant trop différente des autres alliages pour leur être comparés.

Pour un même alliage, les échantillons testés sur les deux bancs proviennent de lots matière différents à l'exception du HR120 et du 693 (*Tableau II.2* et **Figure II.1**). Les échantillons de l'alliage HR120 et 693 sont tous prélevés dans une même tôle. L'alliage 690 est aussi prélevé dans une tôle pour les expériences à haute pression. Le 690 utilisé à pression atmosphérique est prélevé dans un méplat forgé. Les échantillons d'alliage 625 et 800HT sont prélevés dans le sens transverse de barres forgées. Des échantillons de 800HT sont aussi prélevés dans le sens longitudinal pour l'expérience à pression atmosphérique afin d'étudier l'effet de la microstructure.

Alliage	Essai	Ni	Fe	Cr	Al	Со	Мо	Nb	Mn	Si	Ti	Cu	Autres éléments
000UT	P.A. ^é	31,5	43,6	20,8	0,9	0,1	0,2	-	1,0	0,7	0,5	0,2	C, P, N
80001	H.P.*	28,4	45,3	22,4	1,3	-	-	-	0,8	1,0	0,6	0,2	C, S, P
	P.A. ^é	38,3	33,3	25,6	0,2	-	0,1	0,4	0,8	0,8	-	0,1	C, P, N
	H.P.*	34,4	34,8	27,8	0,1	-	0,1	0,5	0,9	1,3	0,1	-	B <i>,</i> C, N
625	P.A. ^é	64,7	4,5	23,0	0,5	-	4,3	1,8	0,1	0,4	0,4	-	C, P, N
025	H.P.*	63 <i>,</i> 8	1,0	25,2	0,4	0,2	5,5	2,3	0,5	0,8	0,3	-	C, S, P
600	P.A. ^é	60,5	9,4	28,5	0,6	-	-	-	0,3	0,3	0,3	-	C, P, N
690	H.P. ^c	59,7	8,6	31,0	-	-	-	-	0,1	0,6	-	-	C, S
602	P.A.*	58,2	3,0	30,9	7,0	-	_	-	0,3	0,1	0,5	_	C, S
095	H.P. ^c	58,9	3,2	30,4	6,2	-	-	0,4	0,2	0,1	0,5	0,03	C, S

Tableau II.1 : Récapitulatif des différentes compositions en éléments lourds des alliages commerciaux (%at)

^é Composition depuis analyse par spectrométrie à étincelle effectuée à l'ICA

* Composition depuis analyse EDS

^c Composition depuis le certificat de coulée

P.A. Expérience à pression atmosphérique

H.P. Expérience haute pression

Tableau II.2 : Récapitulatif des différentes compositions en éléments légers des alliages commerciaux (%at	:) et
type de lot matière	

Alliage	Essai	Eléments légers	Lot matière				
800UT	P.A. ^é	0,24C, 0,03P, 0,24N	Barre forgée, sens transverse et longitudinal				
80011	H.P.	C, S, P	Barre forgée, sens transverse				
UD120	P.A. ^é	0,33C, 0,06P, 0,02N	Tâla				
HK120	H.P.	B, C, N	Tole				
625	P.A. ^é	0,18C, 0,01P, >0,04N					
025	H.P.	C, S, P	Barre Torgee, sens transverse				
600	P.A. ^é	0,09C, P, >0,04N	Méplat forgé				
690	590 <i>H.P.</i> ^c 0,02C, S		Tôle				
	<i>P.A.</i>	C, S	Tâle				
693	H.P. ^c	0,08C, S (traces)	löle				

^é Composition depuis analyse par spectrométrie à étincelle effectuée à l'ICA

^c Composition depuis le certificat de coulée



Figure II.1 : Schéma des différents sens de prélèvement des échantillons. SL : sens long ; ST : sens transverse

L'alliage 800HT est un alliage austénitique renforcé par solution solide. L'analyse en coupe des échantillons prélevés dans le sens transverse et destinés au test de corrosion à pression atmosphérique montre que les précipités de Ti(C,N) sont alignés dans le sens de la déformation (SL) (**Figure II.2**). Logiquement, cet alignement n'est pas visible pour la coupe de la matière prélevée dans le sens longitudinal (**Figure II.2**).

Bien que les échantillons destinés au banc de corrosion à haute pression soient eux aussi prélevés dans le sens transverse d'une barre, la direction de déformation n'est pas visible (**Figure II.2**). Ceci témoigne d'une histoire thermomécanique différente. Ceci s'explique par des fournisseurs de matière différents pour les deux expériences, et donc potentiellement des traitements différents de la matière.



Figure II.2 : Images MEB en électrons rétrodiffusés des coupes à cœur des alliages commerciaux 800HT destiné aux bancs de corrosion par metal dusting (a et c) à pression atmosphérique et (b) à haute pression

Bien que l'alliage HR120 soit principalement monophasé, des précipités denses de plusieurs microns de diamètre sont visibles (**Figure II.3**). L'analyse EDS montre que leur seul élément métallique est le niobium. Ces précipités, bien que non-attendus pour cet alliage renforcé par

solution solide, ont déjà été observés [164]. Des observations par Microscopie Electronique à Transmission (MET) ont déjà mis en évidence la présence de carbures de niobium après déformation de cet alliage [165-168]. La formation de ceux-ci serait induite par la déformation mécanique. Cette explication pourrait s'appliquer ici, les échantillons étant prélevés dans une tôle. Toutefois, la taille des précipités dans cette étude est bien supérieure à ce qui a été observé auparavant. Il est possible qu'un traitement thermique ait été effectué après déformation pour le HR120 utilisé ici. L'alliage HR120 contient aussi des carbonitrures. Ceux-ci sont très riches en titane (de l'ordre de 80%at) et en niobium (de l'ordre d'une vingtaine de %at). Les travaux de Gorbachev et al. [169] et de Inoue et al [170] montrent que le niobium et le titane peuvent former une solution solide de carbonitrures. Le composé analysé ici se rapprocherait donc de la phase Nb_{0,14}Ti_{0,86}C_{0,04}N_{0,96} détectée par Inoue et al. [170]. Il faut noter que le HR 120 utilisé dans cette étude contient aussi des précipités d'un oxyde mixte de lanthane et cérium, probablement provenant du mishmetal.



Figure II.3 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de la coupe à cœur de l'alliage commercial HR120 destiné aux bancs de corrosion par metal dusting à pression atmosphérique et à haute pression

Le superalliage 625 est le superalliage à base de nickel le moins riche en fer. Une analyse en coupe par microscopie électronique montre que l'alliage utilisé pour le test de corrosion à pression atmosphérique présente une microstructure en bandes, bien visibles par l'alignement des précipités le long de la direction de déformation (**Figure II.4.a.**). Ceci est cohérent avec le sens de prélèvement de cet alliage (sens transverse d'un barreau forgé). Les précipités denses de l'alliage 625 utilisé pour l'expérience à pression atmosphérique sont très riches en niobium (plus de 85% at des éléments métalliques). Il peut être conclu que ces précipités sont des carbures de niobium, précipités observés après des traitements à haute températures (>1000°C) [171, 172]. Des concentrations en carbone et silicium relativement élevées favorisent aussi fortement la précipitation de ces carbures [173-176]. Ces observations sont en accord avec la remise en solution à 1180°C puis le forgeage à 950°C qu'a subi le matériau lors de son élaboration. Des précipités de carbonitrures de titane riche en niobium (environ 20%at) sont aussi détectés.

L'alliage 625 utilisé pour l'expérience sous haute pression présente aussi des carbonitrures de titane contenant 20% at de niobium et montre également une microstructure en bandes. Cet alliage possède toutefois une précipitation plus importante (**Figure II.4.b.**). Des pointés EDS révèlent que les précipités clairs les plus gros, intragranulaires, sont riches en niobium, molybdène, nickel, chrome et silicium. Leur composition, qui ne varie pas durant les tests de corrosion, peut s'écrire : (Ni_{0,6}Cr_{0,3}Si_{0,1})₃(Mo_{0,5}Nb_{0,5}). Il s'agit d'une

phase de *Laves*, déjà observée sur le même alliage présentant une structure en bandes [175]. Les précipités les plus fins, situés aux joins de grains, montrent un enrichissement en molybdène, niobium et silicium. Leur taille trop petite ne permet pas de déterminer précisément leur composition. Toutefois, des travaux précédents laissent supposer qu'il s'agit de carbures mixtes riches en molybdène du type M_6C [175, 177, 178].

Le superalliage 690 est un alliage renforcé par solution solide (Figure II.4.c. et d.). Sa très grande stabilité en fait un alliage très utilisé en corrosion haute température. Ce dernier contient, comme tous les alliages commerciaux étudiés, des carbonitrures de titane. L'alliage utilisé sur le banc à haute pression provient d'une plaque, tandis que le matériau utilisé à pression atmosphérique provient d'un bloc forgé. Toutefois, aucune différence entre leurs microstructures n'est visible. Ceci peut être dû à une remise en solution. En effet, l'alliage utilisé à pression atmosphérique a subi une mise en solution à 1240°C et un forgeage à 900°C.

L'alliage 693 est un dérivé de l'alliage 690 enrichi en aluminium (**Figure II.4.e.** et **f.**). Tout comme l'alliage 690, aucune différence n'est visible entre les échantillons testés dans le pilote de corrosion à haute pression et ceux destinés à l'expérience à pression atmosphérique.



Figure II.4 : Images MEB en électrons rétrodiffusés des coupes à cœur des alliages commerciaux (a et b) 625, (c et d) 690 et (e) 693 destinés aux bancs de corrosion par metal dusting à pression atmosphérique (P.A.) et à haute pression (H.P.)

Les phases détectées pour les différents alliages commerciaux étudiés sont regroupées dans le *Tableau II.3*. Il est intéressant de remarquer que pour la plupart des alliages commerciaux ci-dessus, la phase fragilisante σ , riche en chrome, peut se former. Celle-ci n'est toutefois jamais détectée sur ceux-ci.

Alliage	Expérience	Matrice	Précipités			
800HT	Р.А. Н.Р.	γ-(Fe,Ni)	Ti(C,N)			
HR120	Р.А. Н.Р.	γ-(Fe,Ni)	Ti(C,N) NbC			
	P.A.	γ-(Fe,Ni)	(Ti,Nb)(C,N) NbC			
625	H.P.	γ-(Fe,Ni)	(Ti,Nb)(C,N) (Mo,Nb,Ni,Fe,Cr,Si) ₆ C (Ni _{0,6} Cr _{0,3} Si _{0,1}) ₃ (Mo _{0,5} Nb _{0,5})			
690	Р.А. Н.Р.	γ-(Fe,Ni)	Ti(C,N)			
693	Р.А. Н.Р.	γ-(Fe,Ni)	Ti(C,N)			

Tableau II.3 : Phases identifiées dans les différents alliages commerciaux

Les tailles de grains de chaque alliage sont révélées par une attaque de Murakami ou bien par une attaque électrochimique à l'acide oxalique et mesurées par la méthode des intercepts. Les dimensions mesurées en surface et en coupe de chaque matériau sont regroupées dans la **Figure II.5**. Il est intéressant de noter que seul l'alliage 800HT présente un allongement significatif des grains le long de la direction de déformation.

La formation de précipités modifiant la composition de la matrice, il est intéressant de considérer la composition de cette dernière. En effet, la résistance des alliages au metal dusting dépend de la résistance de chacune des phases présentes. Les compositions de la matrice de chaque alliage sont répertoriées dans le *Tableau II.4*.



Figure II.5 : Taille de grains (a) en surface et (b) en coupe des alliages commerciaux 800HT et HR120. Seules les données obtenues sur le sens transverse sont représentées (la coupe/surface du transverse étant la surface/coupe du longitudinal). Taille de grains (c) en surface et (d) en coupe des alliages commerciaux 625, 690 et 693. La taille de grains des échantillons destinés au banc à pression atmosphérique (P.A.) et au banc haute pression (H.P.) est en rouge et en bleu, respectivement.

Alliage	Essai	Ni	Fe	Cr	Al	Со	Мо	Nb	Mn	Si	Ti	Cu
900UT	P.A.	29,2	43,8	21,6	0,9	1,1	0,1	-	1,1	1,6	0,6	-
80001	H.P.	28,4	45,3	22,7	1,2	-	-	-	1,0	0,9	0,5	-
	P.A.	34,8	35,1	27,4	0,3	0,2	0,1	0,2	0,8	1,0	-	0,1
HK120	H.P.	34,6	35,2	27,7	0,2	-t	0,1	0,3	0,8	1,1	-	-
625	P.A.	61,4	4,8	24,9	0,8	0,2	4,9	2,1	0,2	0,3	0,4	-
025	H.P.	64,7	0,9	25,4	0,3	-	5,4	2,1	0,3	0,8	0,1	-
600	P.A.	55 <i>,</i> 6	9,8	32,2	0,7	0,3	-	-	0,5	0,6	0,3	-
090	H.P.	58,8	8,4	31,3	0,5	-	-	-	-	0,7	0,3	-
602	Р.А.	57,8	3,2	30,9	7,0	-	-	0,4	0,3	-	0,4	-
095	H.P.	57,5	3,2	31,2	7,4	-	-	0,3	-	-	0,4	-

- - -(0/ - +)

II.2 Alliages SPS

L'effet bénéfique du cuivre sur le comportement en metal dusting est bien connu (voir Chapitre I). L'influence du cuivre dans des conditions proches des conditions industrielles

n'étant pas documentée dans la littérature, il est intéressant d'effectuer cette étude. Pour cette analyse, un alliage modèle NiFeCr a été élaboré par frittage SPS (Spark Plasma Sitering) en partant de poudres de nickel, de chrome et de fer. Sa composition cible (38,1%at de Ni, 38,1%at de Fe et 35,1%at de Cr) a été choisie pour être proche de celle du HR120. Cet alliage sera dénommé SPS NiFeCr. Pour étudier l'influence du cuivre sur cet alliage, 8,9%at de cuivre sont substitués au nickel. Ce nouveau matériau sera dénommé SPS NiFeCr+Cu. Ces échantillons sont testés sur le banc à haute pression décrit dans la partie III.1 ci-après.

II.2.1 Principe du SPS

Le procédé SPS, ou frittage flash, est un procédé de fabrication par métallurgie des poudres [179]. De manière similaire au frittage à chaud, le précurseur subit une pression uniaxiale dans une enceinte chauffée (**Figure II.6**). Cependant, contrairement au frittage à chaud, la chaleur n'est pas apportée par une source externe mais par l'enceinte elle-même. En effet, un courant (qui peut être continu, continu pulsé ou alternatif) passe à travers l'enceinte conductrice (ici en graphite), chauffant ainsi l'alliage enceinte+poudre par effet joule. Si la poudre est conductrice, celle-ci participe elle aussi au chauffage. L'intérêt de la technique de frittage par SPS réside dans la montée très rapide en température, permettant une densification du matériau sur de très faibles durées. Ceci permet alors, en réduisant le temps disponible pour la croissance des grains, de conserver la microstructure initiale. Un second intérêt de cette technique réside dans le fait que l'atmosphère de frittage est contrôlée et que l'oxydation des métaux peut ainsi être limitée. C'est un point qu'il faut tout de même surveiller, de même qu'il faut faire attention à la pollution en carbone, azote et bore apportée par le moule et le nitrure de bore utilisé comme lubrifiant et comme barrière de diffusion.



Figure II.6 : Schéma d'une enceinte de frittage flash, ou Spark Plasma Sintering (SPS) [179]

II.2.2 Conditions de frittage

Les échantillons SPS ont été élaborés à la Plate-forme Nationale de Frittage Flash (PNF2) dans le cadre du post-doctorat d'Aneesha Vargheese, encadrée par Claude Estournès et Djar Oqab. Le frittage SPS a permis de densifier les alliages SPS NiFeCr et SPS NiFeCr+Cu. Celui-ci est effectué à 900°C pour permettre une diffusion rapide des éléments tout en évitant la fusion de la poudre. La durée de palier à haute température est fixée à 15 mn pour permettre la diffusion des éléments après densification et ainsi homogénéiser le matériau. Un recuit est ensuite effectué à 1 200°C et 1 250°C durant 4h afin d'obtenir une composition homogène au

sein des échantillons. Un recuit final est effectué durant 1h à 600°C pour amener la composition à l'équilibre à une température proche de la température de test. Les conditions de frittage et de recuit sont synthétisées sur la **Figure II.7**. Les échantillons sont enfin polis pour enlever la couche d'oxyde formée durant les traitements thermiques.



Figure II.7 : (a) Force appliquée et (b) température de frittage SPS. (c) Traitement thermique post-SPS

II.2.3 Caractérisation des alliages obtenus

Les alliages SPS avec ou sans cuivre contiennent une fraction volumique de plusieurs pourcents de précipités (**Figure II.8.a.**). Ces précipités sont de la chromine. La formation de chromine (l'oxyde le plus stable) lors du frittage induit une concentration en chrome dans la matrice inférieure à celle du HR120 (*Tableau II.5*). Une phase riche en chrome est aussi détectée, principalement aux joints de grains du matériau fritté. Des calculs thermodynamiques effectuées avec le logiciel Thermocalc ont confirmé la présence d'une phase riche en chrome. En rapprochant ces résultats avec les spécifications des alliages commerciaux présentés ci-avant, cette phase peut être identifiée comme la phase fragilisante σ . Le piégeage du chrome dans cette phase entraîne l'augmentation de la concentration en nickel et en fer dans la matrice environnante. Une synthèse des phases détectées est présentée dans le *Tableau II.6*. Malgré les différents traitements d'homogénéisation, la composition en nickel, fer ou chrome n'est pas totalement homogène sur tout l'échantillon. Des différences pouvant atteindre plusieurs %at sont mesurées. Enfin du carbone du moule a pu diffuser dans ce dernier.



Figure II.8 : Images MEB en électrons rétrodiffusés des coupes à cœur des alliages (a) SPS NiFeCr et (b) SPS NiFeCr+Cu

Tableau II.5 : Récapitulatif des compositions de la matrice des alliages SPS, obtenues par EDS (%at)

Alliage	Essai	Ni	Fe	Cr	Cu
SPS NiFeCr	Р.А. Н.Р.	35,3	40,8	23,9	-
SPS NiFeCr+Cu	H.P.	29,2	36,0	26,5	8,3

Alliage	Expérience	Matrice	Précipités
SPS NiFeCr	P.A.	γ-(Fe <i>,</i> Ni)	σ-Cr
	H.P.	γ-(Fe,Ni) α-Cr ₂ O ₃ γ-(Cu,Ni) γ-(Cu,Ni)	
			γ-(Cu,Ni)
SPS NiFeCr+Cu	H.P.	γ-(Fe <i>,</i> Ni)	σ-Cr
			α -Cr ₂ O ₃

Tableau II.6 : Phases identifiées dans les différents alliages SPS

L'alliage SPS NiFeCr+Cu présente, en plus des phases de l'alliage de référence, une fine précipitation riche en cuivre (**Figure II.8.b.**). Celle-ci s'explique du fait de la faible solubilité du cuivre dans les alliages Ni-Fe. En effet, au-delà de la limite de solubilité, une décomposition spinodale donne naissance à deux phases austénitiques : une phase riche en nickel et en fer et une phase riche en cuivre [180, 181]. La phase observée à température ambiante est bien la même que celle formée à haute température (**Figure II.9**).

	Equilibre	e à 600°C	Composition des phases (%mass)						
Base utilisee	Phases	%mass	Ni	Fe	Cr	Cu			
	(Ni,Fe)	82,5	37,9	41,2	18,0	2,9			
TTNi8	(Cr)	8,4	0,3	11,8	87,9	-			
	(Cu)	9,1	5,1	Fe Cr Cu 41,2 18,0 2,9 11,8 87,9 - 0,2 0,01 94,7 41,4 15,2 4,6 12,5 87,2 - 0,2 0,02 95,6	94,7				
	(Ni,Fe)	81,0	38,8	41,4	15,2	4,6			
TCFe7	(Cu)	11,4	0,3	12,5	87,2	-			
	(Cr)	7,6	4,2	0,2	0,02	95,6			

<u>Tableau II.7 :</u> Calculs d'équilibre de phases à l'aide du logiciel Thermocalc pour un alliage 36Ni-30Fe-24Cr-11Cu (%mass) à 600°C en utilisant les bases de données TTNi8 et TCFe7



Figure II.9 : Diagramme d'équilibre Ni-Fe-Cu à 20°C, d'après [180] et 550°C, d'après [181]. Le disque rouge représente la composition de la matrice mesurée par EDS en considérant Fe+Cr et non seulement Fe, les deux éléments purs stabilisant dans la même phase cristalline.

Il est visible sur la Figure II.10 que la décomposition spinodale s'est faite en deux étapes. La décomposition spinodale à haute température s'est faite aux joints de grains et est caractérisée par une zone appauvrie en cuivre à proximité des joints de grains, tandis que la précipitation secondaire, ayant lieu durant le refroidissement, est intragranulaire. La solubilité du cuivre dans la phase y étant plus faible à température ambiante qu'à haute température (Figure II.9), il est logique de retrouver une précipitation de la phase γ_2 durant le refroidissement. Des calculs thermodynamiques effectués avec le logiciel Thermocalc ont été réalisés par Emmanuel Schall et Nicolas David à l'IJL de Nancy. Ces calculs ont permis de déterminer que la phase riche en cuivre représente entre 9,1% mass et 7,6% mass de l'alliage à 600°C (obtenus respectivement en utilisant la base de données TTNi8 et TCFe7), température du dernier recuit, proche de la température des expériences de metal dusting. Cette phase contient alors entre 7,3% mass et 8,6% mass du cuivre de l'alliage. Il ne reste alors que quelques %mass de cuivre dans la matrice. Du fait de la très fine précipitation, il n'est pas possible de déterminer par EDS la composition exacte des deux phases austénitiques. La composition annoncée dans le Tableau II.6 représente ainsi une moyenne de la zone d'analyse contenant phase austénitique riche en nickel et fer et phase austénitique riche en cuivre.



Figure II.10 : Image MEB en mode BSE et cartographie élémentaire associée de la coupe de l'échantillon de référence SPS NiFeCr+Cu

III Essais de metal dusting

Les matériaux présentés ci-avant sont testés dans deux conditions de metal dusting différentes. Ainsi, par l'étude du comportement de chaque alliage dans chaque condition, il sera possible de définir les paramètres important du matériau, mais aussi de l'atmosphère.

III.1 Présentation des pilotes

III.1.1 Pilote pour les essais sous haute pression

Le premier banc utilisé pour réaliser les essais de metal dusting est un banc de corrosion du centre R&D Paris-Saclay du groupe Air Liquide, supervisé par Sébastien Doublet. Il permet de travailler sous haute pression et sous vitesse de gaz élevée et dans un environnement complexe CO-H₂-CO₂-CH₄-H₂O (**Figure II.11**). Le mélange gazeux sous pression est réalisé grâce à des débits-mètres massiques reliés à chaque ligne de gaz pur. Le mélange sec est ensuite humidifié par une brumisation d'eau via une pompe du type de celles utilisées pour la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP, mais l'acronyme anglais HPLC est communément utilisé). Le mélange gazeux humidifié est homogénéisé et préchauffé en traversant une mousse céramique située à l'entrée du four vertical dans lequel l'atmosphère est injectée. La quantité d'eau injectée est contrôlée par une purge régulière d'un condensateur placé en fin de circuit.



Figure II.11 : *a)* Schéma du pilote de metal dusting du centre de recherche Paris-Saclay d'Air Liquide. Porteéchantillon (b) avant et (c) en cours d'essai. (d) Vue en coupe du porte-échantillon dans le pilote

III.1.2 Pilote pour les essais sous pression atmosphérique

La seconde expérience est réalisée sous pression atmosphérique et à faible vitesse de gaz dans un environnement CO-H₂-H₂O dans le banc du laboratoire ICA (Albi). Un mélange gazeux 50%CO-50%H₂ à 60°C est enrichi en vapeur d'eau par barbotage, avant d'être introduit dans le four horizontal (**Figure II.12**). La température du barboteur est fixée 35°C, ce qui permet d'humidifier le mélange gazeux à 5,5%vol de vapeur d'eau, en considérant que celui-ci est enrichi en vapeur d'eau jusqu'à la pression de vapeur saturante.



Figure II.12 : a) Schéma du pilote de metal dusting du laboratoire ICA d'Albi. Zone utile du porte-échantillon (b) avant et (c) en cours d'essai. (d) Vue en coupe du porte-échantillon et (e) photographie du porte échantillon et schéma de son extrémité à l'entrée du gaz dans le pilote

III.2 Conditions expérimentales

L'essai de metal dusting effectué dans le pilote haute pression (H.P.) est réalisé avec un mélange 49,1%H₂-12,8%CO-3,1%CO₂-1,6%CH₄-33,4%H₂O à 570°C sous 21 bars de pression. L'environnement ainsi défini correspond alors à des conditions industrielles. L'activité en carbone (a_c=32) et la pression partielle en dioxygène (P_{O2}=7,1.10⁻²⁶ bar) correspondantes (voir *Tableau II.8*) sont calculées via les constantes d'équilibre définies pour les réactions (I.1) et (I.8) (voir Chapitre I, Partie II.A.).

L'expérience de metal dusting sous pression atmosphérique (P.A.) est effectuée à 570°C en utilisant une atmosphère 47,35%CO-47,35%H₂-5,5%H₂O. Cette atmosphère a été choisie pour que l'activité en carbone et la pression partielle en oxygène définies pour cette expérience soient très proches de celles du test sous haute pression (*Tableau II.8*). La comparaison des données obtenues sur les deux bancs sera ainsi possible. Elle devrait permettre d'évaluer si la température et les activités en carbone et en oxygène contrôlent

seules le phénomène de metal dusting. De plus, les activités en oxygène proches permettent de s'assurer, en première approche, que les différences qui pourraient être observées quant à la morphologie ou la composition de la couche d'oxyde ne sont pas dues à des Po₂ très différentes.

Il faut cependant noter la différence importante des vitesses des gaz entre les deux tests de corrosion. En effet, les gaz s'écoulent environ cent fois plus rapidement lors du test à haute pression qu'à pression atmosphérique (*Tableau II.8*). En représentant ces données en débit disponible par centimètre carré d'échantillon ce rapport est d'environ quarante.

	Composition du mélange gazeux (%vol)				Température (°C)	Pression (bar)	Vitesse du gaz	Débit de gaz (mL/mn/cm²	a _c	Po ₂ (bar)	
	СО	H ₂	CO2	CH₄	H ₂ O	()	(bar)	(mm/s)	ďéch.)	(bar)	
Exp. H.P.	12,8	49,1	3,1	1,6	33,4	Γ70	21	2,8	530	32	7,1.10 ⁻²⁶
Exp. P.A.	47,25	47,25	-	_	5,5	570	1	0,018	13,4	33	2,1.10 ⁻²⁷

Tableau II.8 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales pour les deux expériences

III.3 Protocole expérimental

Suite à une étude bibliographique et une concertation entre Air Liquide et le CIRIMAT, un protocole expérimental commun a été écrit, permettant un suivi unique et donc une comparaision possible entre les deux expériences. Ce protocole est aussi destiné à être proposé pour une norme ISO du groupe « High temperature corrosion of metals » TC156-WG13.

III.3.1 Préparation des échantillons

Tout d'abord, les échantillons sont polis au papier SiC P600, afin d'obtenir un Ra de 0,18 μ m environ. Les bords sont chanfreinés par polissage afin de minimiser les effets de bords, lieux préférentiels d'attaque. Avant leur introduction dans le four les échantillons sont pesés trois fois et lavés sous ultrasons à l'acétone puis à l'éthanol.

III.3.2 Géométrie et positionnement des échantillons

Les échantillons destinés à l'expérimentation sous haute pression sont circulaires, présentent un diamètre de l'ordre de 14 mm et une épaisseur de 1 mm, 1,5 mm et 2 mm pour le HR120, le 690 et les autres alliages, respectivement. Ils sont insérés sur des tiges en alumine (**Figure II.11.d.**) placées en quinconces pour limiter les risques de contact entre les échantillons et les produits de corrosion des échantillons voisins (**Figure II.11.c.**). La face des échantillons située du côté du porte-échantillons est dénommée face interne. Celle faisant face aux parois du four est dénommée face externe.

La géométrie du porte-échantillons de l'expérience sous pression atmosphérique est telle que les échantillons n'ont pas besoin d'être percés, ce qui permet de minimiser les effets de bord et d'étudier des matériaux revêtus. Ils sont posés sur une gouttière en alumine du porte-échantillons et sont en appui sur l'axe central de celui-ci (**Figure II.12.c.** et **d.**). Une réglette de soutien est placée à quelques mm de la face opposée des échantillons, pour empêcher tout basculement. Les échantillons testés sur ce banc sont rectangulaires, de dimension 10x20x1 mm et 10x20x2 mm pour le HR120 et pour les autres alliages, respectivement.

III.3.3 Suivi de l'expérience et caractérisations en cours d'essai

La montée en température jusqu'à 570°C se fait sous argon lors des tests sous H.P. et sous vide après balayage d'azote pour l'expérience sous P.A. Le mélange réactif n'est introduit qu'une fois la température de consigne atteinte. Ainsi, l'influence de la rampe de montée en température est minimisée, et la variation de réactivité qui se produirait si le mélange réactif était introduit avant l'obtention de la température de consigne est empêchée. Cela permet aussi d'empêcher la précipitation de carbone puisque son activité augmente énormément avec l'abaissement de la température. Pour les mêmes raisons, un balayage à l'argon (sous H.P.) ou à l'azote (sous P.A.) est mis en place dès le début du refroidissement. Ce balayage permet aussi d'évacuer les gaz dangereux (H₂ et CO). Ce procédé est répété sur les deux pilotes lors de chaque arrêt intermédiaire toutes les 500 h environ.

Un suivi des échantillons et de leur dégradation est alors effectué lors des différents arrêts. A chaque retrait, les échantillons sont photographiés en sortie de four puis une macrophotographie de chaque face des échantillons est prise après nettoyage à la brosse et à l'éthanol sous ultrasons. Les échantillons nettoyés sont ensuite pesés trois fois avant d'être de nouveau lavés à l'éthanol puis réinsérés dans le pilote.

Spécifiquement à l'essai sous pression atmosphérique, un échantillon de chaque alliage est analysé par diffraction des rayons X (DRX) et par spectrométrie Raman couplée à un microscope confocal (Raman) tous les deux retraits, soit toutes les 1 000 h.

Une fois les échantillons définitivement retirés, leur surface est analysée par DRX et par spectroscopie Raman et observées au Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La coupe des échantillons est étudiée en microscopie optique, par MEB et par spectroscopie Raman.

III.4 Essais de corrosion préliminaires

Deux autres tests de corrosion ont été préalablement effectués sous pression atmosphérique sur le banc de corrosion de l'ICA par Pascal Lamesle. Le suivi de ces expériences a été réalisé par Florian Kerguen, en partenariat avec Air Liquide, et Elodie Cabrol durant leurs stages respectifs. Les caractérisations effectuées pour ces essais étant moins poussées, ils ne seront utilisés ici qu'à titre de comparaison avec les expériences décrites précédemment. Les conditions opératoires de ces deux expériences sont résumées dans le *Tableau II.9*. De multiples matériaux sont testés sur ces pilotes et ne seront pas caractérisés ici. Les matériaux dont la composition se rapproche de celle des matériaux testés lors des deux essais principaux (P.A. et H.P.) sont rassemblés dans le *Tableau II.10*. Les compositions nominales de ces différents alliages sont regroupées dans l'Annexe 2.

III.4.1 Essais de corrosion de metal dusting à plus faible activité en carbone

Un essai de corrosion par metal dusting a été effectué à 570°C. Ce test est réalisé dans une atmosphère 47%CO-47%H₂-6%H₂O. La pression partielle en oxygène et l'activité en carbone
obtenues sont respectivement 2,5.10⁻²⁷ bar et 30. Elles sont proches des deux expériences de metal dusting principales.

III.4.2 Essais d'oxydation sous faible pression partielle d'oxygène et faible activité en carbone

Un essai d'oxydation sous faible pression partielle d'oxygène et faible activité en carbone a aussi été réalisé. Cette expérience est effectuée à 700°C dans une atmosphère 9%CO-19%H₂-2%CO₂-70%H₂O, très riche en vapeur d'eau. La pression partielle d'oxygène et l'activité en carbone sont respectivement de 7,4.10⁻²⁴ bar et 0,02. Cet essai peut donc en première approximation considéré comme un essai d'oxydation sous faible pression partielle d'oxygène, même si une carburation peut avoir lieu.

Tableau II.9 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales pour les deux expériences prélim	inaires
---	---------

	Composition du mélange gazeux (%vol)				Température	Pression	ac	Po ₂
_	СО	H ₂	CO ₂	H ₂ O	(C)	(Dai)		(bar)
Essai de metal dusting	47	47	-	6	570	1	30	2,5.10 ⁻²⁷
Essai d'oxydation	9	19	2	70	700		0,02	7,4.10 ⁻²⁴

Tableau II 10 ·	Matériaux	testés	lors de	es deux	expériences	préliminaires
Tubicau II.10.	Matchaux	icsics	1015 00	cs ucur	experiences	preminunes

		Expérience					
	Alliage	Essai de metal dusting	Essai d'oxydation				
ase	800	Х	Х				
à ba fer	800HT	Х					
ages de	AC66	Х					
Alli	H230	Х	Х				
	600	Х	Х				
nicke	601	Х	Х				
der	601H	Х	Х				
base	602CA	Х	Х				
es à l	718	Х					
lliag	625	Х	X				
A	690	X	X				

IV Méthodes de caractérisation utilisées

IV.1 Macrophotographie optique

A chaque retrait des échantillons de l'expérience haute pression les macrophotographies optiques sont réalisées à l'aide d'un stéréomicroscope Zeiss Stemi 2000-C. Les images obtenues ont une résolution de 7µm/pixel et font 2 560x1 920 pixels.

Les macrographies optiques des échantillons testés sous pression atmosphérique sont réalisées avec un microscope numérique Keyence VHX-1000E. La résolution obtenue est de 4μ m/pixel. Leur taille est de 4 800x3 600 pixels.

IV.2 Topologie de surface

Le rugosimètre AltiSurf520 du laboratoire ICA est utilisé pour déterminer la topographie des piqûres formées après l'essai réalisé à pression atmosphérique. Les analyses sont effectuées avec un capteur confocal chromatique ayant une résolution axiale de 10nm en utilisant un pas latéral de 2µm.

IV.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Un Seifert XRD 3000TT est utilisé pour déterminer les produits de corrosion. L'analyse est effectuée en configuration rasante afin de limiter la réponse de l'alliage. L'anticathode est en cuivre ($K_{\alpha 1} = 1,54056$ Å et $K_{\alpha 2} = 1,54439$ Å). L'incidence est fixée à 2°. L'analyse est effectuée entre 10° et 140°. Un pas angulaire de 0,04° est utilisé, avec un temps d'acquisition de 6 s par pas. La dégradation d'alliages se faisant localement sous forme de piqûres, l'analyse par DRX n'est donc pas adaptée pour les échantillons dégradés.

IV.4 Microscopie optique et attaque chimique

Les observations optiques en coupe des échantillons après essai sont effectuées sur un Nikon Eclipse MA200.

Une attaque électrochimique par l'acide oxalique (5%vol, 5V) a permis de mesurer la taille de grains des alliages à leur état métallurgique de référence (Figure II.13.a.) et après corrosion. L'attaque par l'acide oxalique permet aussi de mettre en évidence les carbures, sans toutefois les discriminer.

Une attaque chimique de Murakami (1g $K_3Fe(CN)_6$, 1g KOH, 10mL H_2O) est effectuée pour révéler les carbures des échantillons de référence et après exposition à des conditions de metal dusting. Cette attaque dissout les carbures $M_{23}C_6$ et oxyde les carbures M_7C_3 , permettant ainsi leur différenciation [182] (**Figure II.13.b.**).



Figure II.13 : (a) microstructure d'un alliage 690 révélée par une attaque électrochimique à l'acide oxalique et (b) carbures M_7C_3 (rouge) et $M_{23}C_6$ (noir) révélés après attaque chimique de Murakami d'un alliage 800HT corrodé

IV.5 Spectroscopie Raman couplée à un microscope confocal (Raman)

Les spectrogrammes Raman sont obtenus sur un appareil Labram HR 800 Yvon Jobin équipé d'un microscope confocal (grossissements 10×, 50× and 100×) en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 514 nm. La résolution spatiale de l'appareil est de 0,8 µm. La diffusion Raman est inélastique. Elle résulte de l'excitation d'une molécule depuis son état fondamental vers un état d'énergie transitoire virtuel. La désexcitation de la molécule se fait par l'émission d'un photon. L'alliage excité se relaxe majoritairement en retournant à son état initial, le rayonnement émis est alors de même longueur d'onde que le rayonnement incident. Toutefois, il arrive que cette désexcitation se fasse sur un sous-niveau vibratoire différent : c'est la diffusion Raman. La longueur d'onde du photon réémis lors de la désexcitation sera donc différente du niveau incident. C'est cette différence d'énergie qui est mesurée par spectroscopie Raman. L'énergie du sous-niveau vibratoire sur lequel l'alliage se relaxe peut être inférieure (effet Stokes) ou supérieure (effet anti-Stokes) au sous-niveau vibratoire initial. La spectroscopie Raman mesurant la réponse des liaisons chimiques, il est nécessaire que son mode de vibration soit actif. Les liaisons iono-covalentes, comme dans les matériaux céramiques, peuvent présenter des modes de vibration actifs en Raman. Les métaux ne donnent pas de réponse en Raman du fait de la nature de la liaison métallique. Selon la structure cristallographique et l'environnement chimique, l'énergie des sous-niveaux vibratoires, ainsi que l'occurrence de la désexcitation sur chacun d'eux, peut être modifiée. La spectroscopie Raman permet donc de détecter la phase en présence, et d'avoir des informations sur la composition et les contraintes du matériau. Toutefois, lorsque plusieurs paramètres modifient l'énergie du rayonnement réémis, il n'est pas possible de décorréler chacun d'eux. Le couplage de la spectroscopie Raman avec un microscope confocal permet une analyse locale des molécules en présence. La spectroscopie Raman n'est pas quantitative, mais permet tout de même de faire une quantification relative.

IV.6 Microscopie électronique à balayage (MEB) et sonde ionique focalisée (FIB)

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) sont effectuées sur un LEO 435 VP en mode électrons secondaires (SE^{*}) et rétrodiffusés (BSE^{*}), en utilisant une tension

^{*} Les acronymes en anglais sont donnés lorsque ce sont les seuls utilisés

d'accélération de 15keV. Les analyses EDS^{*} semi-quantitatives sont effectuées à l'aide d'un système IMIX de PGT en utilisant des standards réels.

Pour atteindre des grandissements plus importants, certains échantillons sont observés par Yannick Thébault à l'aide d'un MEB-FEG^{*} (Field Effect Gun) JEOL JSM 6700 F situé au centre de microcaractérisation Raimond Castaing. Des tensions d'accélération de 5keV et 10keV sont utilisées.

Un MEB/FIB^{*} (Focused Ion Beam) HELIOS 600i de FEI couplé à un analyseur EDX^{*} Aztec Advanced équipé d'un détecteur SSD^{*} (Silicon Strip Detector) est utilisé pour observer les fronts de corrosion en surface et en fond de piqûres. Cet appareil est situé au centre de microcaractérisation Raimond Castaing. Les observations ont été effectuées par Claudie Josse et Teresa Hungria. L'intérêt de l'ablation par le faisceau ionique réside dans l'absence d'endommagement ou de beurrage de la surface étudiée durant l'érosion (comme après polissage abrasif). Cela permet d'obtenir une surface très peu modifiée par la préparation. Les analyses sont effectuées avec une tension d'accélération de 5keV. Le FIB^{*} est aussi utilisé pour le prélèvement d'une lame en fond de piqûre d'environ 9 µm²pour observation au MET.

IV.7 Microscopie électronique à transmission (MET)

Un MET JEOL JSM 2100 est utilisé pour déterminer avec précision les espèces présentes en fond de piqûre. Ce MET est muni d'une source à émission de champ et est équipé d'un détecteur EDX^{*} SDD^{*} (Silicon Drift detector, détecteur à dérive au silicium) Brücker associé à l'analyseur EDX^{*} Aztec Advanced. La tension d'accélération de cet appareil est fixée à 200 keV. Cet appareil est lui aussi localisé au centre de microcaractérisation Raimond Castaing. Les observations ont été faites par Marie-Christine Lafont.

^{*} Les acronymes en anglais sont donnés lorsque ce sont les seuls utilisés

Chapitre III : Oxydation et résistance à la dégradation par metal dusting

Sommaire

I INTRODUCTION	109
II VARIATION DE MASSE NETTE DES ECHANTILLONS	109
III OXYDATION DES ALLIAGES SOUS FAIBLE PRESSION PARTIELLE EN OXYGENE	111
III.1 Cinétique d'oxydation	
III.2 Evolution de la couche d'oxyde protectrice III.2.1 Evolution de la proportion de chromine dans la couche d'oxyde	115 115
III.2.2 Evolution de la proportion de graphite dans la couche d'oxyde	119
IV CARACTERISATION DES SUPERALLIAGES 625, 690 ET 693 APRES ESSAIS DE METAL	DUSTING 122
IV.1 Analyses de surface	
IV.2 Analyses en coupe	126
IV.3 Caractérisation des défauts de surface observés sous H.P.	
IV.4 Conclusions sur le comportement des superalliages commerciaux	136
V ALLIAGE SPS NIFECR+CU	137
VI CONCLUSIONS DE CE CHAPITRE	

I Introduction

Dans ce chapitre la variation de masse nette des échantillons au cours du temps est utilisée pour comparer les cinétiques de dégradation des différents matériaux. Il s'agit d'une méthode usuelle mais qui sera critiquée dans le chapitre suivant. Dans un premier temps cette technique permettra le classement des différents matériaux. Les données obtenues avant l'initiation de la dégradation par metal dusting seront utilisées pour déterminer les constantes paraboliques d'oxydation. Les alliages démontrant une bonne résistance au metal dusting seront ensuite caractérisés plus finement pour identifier les facteurs responsables de leur bon comportement.

Il Variation de masse nette des échantillons

Les variations de masse nette (c'est-à-dire sans les produits de corrosion non adhérents) en fonction du temps des alliages commerciaux et modèles testés lors des expériences de metal dusting à 1 bar (expérience sous P.A.) et à 21 bar (expérience sous H.P.) sont regroupées dans la **Figure III.1**. Pour rappel, ces deux expériences sont réalisées à 570°C et la composition de l'atmosphère de metal dusting sous P.A. est ajustée pour avoir des activités en carbone et en oxygène proches malgré des pressions totales différentes.



Figure III.1 : Variation de masse nette des alliages commerciaux 800HT, HR120, 625, 690 et 693 durant les tests de metal dusting (a) à pression atmosphérique et (b) sous haute pression. Variation de masse nette des alliages SPS NiFeCr et SPS NiFeCr+Cu (b) sous haute pression

Des comportements similaires sont observés au cours des deux expériences. En effet, quel que soit l'essai de corrosion les échantillons de HR120 et de 800HT présentent la dégradation la plus rapide et sévère, et le 800HT est moins attaqué que le HR120. Les échantillons de 800HT prélevés dans le sens longitudinal sont moins dégradés que les échantillons prélevés dans le sens transverse lors du test sous P.A. Les alliages 625, 690 et 693 ne présentent pas de variation de masse significative sur la durée totale des essais, soit 6 500 h sous P.A. et plus de 14 000 h sous H.P.

Les échantillons SPS NiFeCr testés sous haute pression présentent un comportement proche de celui du HR120 et du 800HT. La composition de l'alliage SPS NiFeCr étant basé sur celle du HR120, ce résultat est attendu. L'enrichissement en cuivre de cet alliage modèle conduit à un comportement comparable à celui des alliages 625, 690 et 693, c'est-à-dire à aucune attaque notable à cette échelle d'observation.

Malgré des tendances identiques entre les deux bancs, la cinétique de dégradation des échantillons est plus élevée sur le banc à haute pression. Ceci permet une meilleure discrimination des alliages 800HT et HR120 et un classement des différents alliages commerciaux selon leur résistance à la corrosion :

HR120 < 800HT transverse < 800HT longitudinal < 625/690/693 (III.1)

De même, le temps d'incubation avant la perte de masse catastrophique est plus court sur le banc haute pression. Le temps d'incubation d'un matériau capable de former un oxyde protecteur dépend de sa capacité à former et reformer cette couche d'oxyde protectrice, il est donc intéressant d'étudier le comportement en oxydation des différents alliages. La composition de la couche d'oxyde donne une bonne indication de la capacité d'un matériau à se protéger, de même que les constantes paraboliques d'oxydation. Ces données ont été collectées et sont maintenant discutées.

III Oxydation des alliages sous faible pression partielle en oxygène

III.1 Cinétique d'oxydation

Seules les portions initiales relatives à une prise de masse des différents alliages ont été considérées pour la détermination de la cinétique d'oxydation. L'atmosphère étant carburante, une partie de cette prise de masse provient de la carburation. Il est toutefois possible, en négligeant cette dernière, de déterminer la constante parabolique d'oxydation k_p . Pour ce faire, il a été considéré que la prise de masse observée après la période transitoire correspondait à la formation du seul oxyde protecteur (**Figure III.2**).



Figure III.2 : Représentation schématique d'une courbe de variation de masse lors d'un essai de metal dusting La constante parabolique d'oxydation peut donc être exprimée ainsi [183] :

$$k_{p} = \left(\left(\frac{\Delta m_{f}}{S}\right)^{2} - \left(\frac{\Delta m_{i}}{S}\right)^{2}\right) \frac{1}{t_{f} - t_{i}}$$
(III.2)

avec t_f et t_i les temps d'exposition finaux et initiaux pris en compte pour le calcul de k_p , S la surface de l'échantillon et Δm_f et Δm_i les variations de masse de l'échantillon à t_f et t_i . Les valeurs de k_p déterminées par cette méthode sont regroupées dans l'Annexe 3.

La constante parabolique d'oxydation peut également être déterminée par une analyse locale, en mesurant l'épaisseur de la couche d'oxyde. La comparaison de ces deux valeurs de k_p permet de s'assurer qu'il est bien correct de négliger la prise de masse liée à la carburation. Les mesures d'épaisseur ont été effectuées après ablation au FIB, dont quelques images sont présentées sur la **Figure III.3**.



Figure III.3 : Image MEB en mode SE de la couche d'oxyde formée en surface des échantillons (a) 800HT trans. 1 après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. et des échantillons (b) 625 2 et (c) 693 2 après 7 966 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous H.P., après ablation au FIB

La composition de l'oxyde n'est pas connue, mais les analyses DRX et Raman ont mis en évidence que les deux principaux constituants sont la chromine et un spinelle. Les épaisseurs d'oxyde maximale et minimale ont alors été mesurées afin de calculer un intervalle de $k_{\rm p}$, considérant une couche constituée uniquement de chromine, plus dense, pour l'épaisseur maximale et une couche composée uniquement du spinelle FeCr₂O₄ moins dense, pour l'épaisseur la plus fine. Le spinelle MnCr₂O₄ n'a pas été considéré car les cartographies élémentaires réalisées par EDS ne révèlent pas d'enrichissement en manganèse, et ce pour tous les matériaux étudiés. Comme il est visible sur la Figure III.4, les kp obtenues en considérant l'épaisseur de l'oxyde sont plus importantes que celles mesurées par suivi de la masse. Ceci est à l'inverse du résultat attendu puisque la variation de masse n'est pas seulement due à l'oxydation mais aussi à la carburation. Ces différences peuvent être expliquées par une erreur d'évaluation du k_p par mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde. En effet, si celle-ci contient des pores ou des inclusions de matière peu dense, comme du graphite, la densité globale de la couche d'oxyde est inférieure à celle de l'espèce considérée dans ces calculs. Les valeurs de k_p réelles sont alors plus faibles que les k_p déterminées ici. De plus, l'ablation par FIB est une méthode locale. Les maxima et minima d'épaisseur sont mesurés sur une zone d'environ 50 µm de long. Les zones analysées, très petites devant la taille de l'échantillon, ne sont probablement pas parfaitement représentatives de ce dernier. L'écart obtenu entre les deux méthodes peut aussi s'expliquer par une erreur sur la mesure de prise de masse. En effet, les très faibles variations de masse mesurées lors des expériences à 570°C engendrent une erreur relative assez importante (jusqu'à 20% de variation relative d'une mesure à l'autre pour les données les moins précises). Il est aussi envisageable que l'alliage subisse un début de dégradation, non encore visible par macrophotographie, qui diminue alors la prise de masse observée, et donc la constante parabolique d'oxydation. Enfin, la différence observée entre les deux méthodes de mesure peut s'expliquer par la non-prise en compte de l'étape transitoire lors de la détermination par suivi de la masse, tandis que cette étape est incluse lors de la mesure d'épaisseur.



Figure III.4 : Constantes paraboliques d'oxydation déterminées à partir de la variation de masse (symboles) et de la mesure d'épaisseur de la couche d'oxyde (intervalles) pour l'alliage 800HT après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. et les alliages 625, 693 et SPS NiFeCr+Cu après 7 966 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

Il est intéressant de remarquer que les k_p apparentes pour les alliages testés ici se situent tous dans les intervalles de k_p apparentes d'alliages chromino- et alumino-formeurs après extrapolation des données réunies par Hindam et Whittle [184] (**Figure III.5**). Ces intervalles ayant été déterminés sous air, il peut être conclu en première approximation que la formation de chromine à basse température dépend peu de la PO₂. Des études spécifiques à la chromine n'ont toutefois pas réussi à déterminer de manière certaine l'influence de la pression partielle en oxygène (une discussion de ces différents résultats est disponible dans la réf. [2]). Il peut aussi être noté que la constante d'oxydation parabolique de l'alliage 693 est proche de celle obtenue pour l'alumine de transition θ extrapolée à 570°C [86].



b)

Figure III.5 : (a) Constantes paraboliques d'oxydation apparentes déterminées à partir de la variation de masse des différents échantillons des alliages HR120, 800HT, 625, 690, 693 et SPS NiFeCr+Cu obtenus pour les tests de corrosion par metal dusting sous H.P. et sous P.A. Les domaines noirs Al₂O₃ et Cr₂O₃ proviennent des travaux de Hindam et Whittle [184]. Les droites grises relatives aux différentes alumines sont issues des données de Brumm et Grabke [86]. (b) Grandissement à 570°C. Les deux jeux de données ont été séparés pour une meilleure lecture.

L'adéquation des résultats d'oxydation actuels avec les domaines définis par Hindam et Whittle [184] est confirmée en comparant les valeurs de k_p à celles obtenues par suivi de la variation de masse pour l'expérience d'oxydation à basse pression en oxygène à 700°C et pour le test de metal dusting à 570°C à plus basse activité en carbone (voir Annexe 4), pour des alliages identiques ou proches de ceux testés ici (**Figure III.6**). En effet, toutes les mesures de k_p se situent dans l'intervalle délimité par les données recueillies par Hindam et Whittle [184], exceptées celles de l'alliage 600. De plus le classement des matériaux selon leurs constantes paraboliques d'oxydation à 700°C est en accord avec celui obtenu à 570°C dans des conditions de metal dusting (par exemple $k_p^{800} > k_p^{718} > k_p^{690} > k_p^{602}$). L'alliage 600 présente des constantes d'oxydation à 700°C plus grandes que celles des autres matériaux. Son oxyde est donc moins protecteur. Ceci peut s'expliquer par le faible taux de chrome de l'alliage 600. Ceci est cohérent avec son mauvais comportement fréquemment observé dans des conditions de metal dusting [58, 185].



Figure III.6 : Constantes paraboliques d'oxydation apparentes de différents alliages commerciaux obtenus pour les tests de corrosion par metal dusting à 570°C sous H.P. et sous P.A. pour l'essai d'oxydation sous faible P_{O_2} à 700°C et de metal dusting à 570°C sous faible a_c et sous P.A. Les données pour Al_2O_3 et Cr_2O_3 proviennent des travaux regroupés par Hindam et Whittle (noir) [184] et Brumm et Grabke (gris) [86]. Les exposants a, b et c représentent les expériences de metal dusting préliminaire, sous P.A. et sous H.P.

Une autre donnée intéressante de cette étude est la faible différence de k_p qui existe entre l'étude de metal dusting effectuée sous H.P. et celle sous P.A. (voir Annexe 3). En effet, les données sont du même ordre de grandeur. La pression partielle en vapeur d'eau beaucoup plus importante lors de l'expérience sous H.P. n'a donc pas de rôle majeur quant à la cinétique d'oxydation. Ceci est en désaccord avec les études sur l'influence de la vapeur d'eau effectuées dans des milieux beaucoup plus oxydants (voir Chapitre I).

III.2 Evolution de la couche d'oxyde protectrice

III.2.1 Evolution de la proportion de chromine dans la couche d'oxyde

Les alliages 800HT et HR120 présentent une dégradation par metal dusting sous P.A. et sous H.P., à l'inverse des alliages 625, 690 et 693 qui sont toujours dans leur période d'incubation après le temps maximal d'exposition (6 500 h sous P.A. et plus de 14 000 h sous H.P.). Plus l'oxyde formé par les alliages eux-mêmes est protecteur, plus l'attaque sera retardée. Il est donc intéressant de déterminer la nature et la composition des couches d'oxyde formées. La DRX ne permet pas d'observer l'évolution de la couche d'oxyde avant dégradation. Cette dernière est trop fine par rapport à la rugosité de l'échantillon, et même en incidence faible avec des acquisitions très longues il est difficile d'obtenir un bon signal (un exemple est donné

sur la **Figure III.7**). L'analyse par DRX, couplée à des analyses EDS et Raman, a toutefois permis d'identifier comme constituants principaux de la couche d'oxyde de tous les alliages testés sur les bancs sous P.A. et sous H.P. la chromine et le spinelle (Fe,Cr)₃O₄.



Figure III.7 : Diffractogramme des RX après 55h d'acquisition en incidence rasante de la surface de l'échantillon 2 de l'alliage 690 après 6000 h d'exposition dans l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

Pour pouvoir tout de même suivre l'évolution de l'oxydation, la surface des échantillons est analysée par spectroscopie Raman, méthode d'analyse locale. Les composés détectés lors de l'analyse de la couche d'oxyde sont principalement la chromine, le spinelle (Fe,Cr)₃O₄ et du carbone. Un exemple de spectre est présenté **Figure III.8**. Le carbone présente deux pics distincts. Le pic situé vers 1360 cm⁻¹ correspond à la bande D et est attribué au graphite vitreux [186]. Le pic situé vers 1580 cm⁻¹ correspond à la bande G, qui est attribuée au carbone ordonné, c'est-à-dire le graphite [187-189]. L'épaulement vers 1620 cm⁻¹ correspond à la bande D' [190]. Cette bande est aussi assimilée au graphite désordonné, et se comporte donc comme la bande D. Le pic principal de la chromine se situe vers 555 cm⁻¹. La bande principale du spinelle est détectée vers 680 cm⁻¹. La position des pics d'une espèce variant du fait de sa composition et des contraintes mécaniques induisant une déformation, toutes deux inconnues dans cette étude pour les oxydes étudiés, la position exacte des pics ne sera pas mentionnée.



Figure III.8 : Spectre Raman d'une couche d'oxyde formée sur l'alliage 800HT après 1987 h de test de metal dusting dans les conditions H.P.

L'intensité relative d'une famille de pics varie selon la proportion de l'espèce qu'elle caractérise dans le volume analysé. Bien que la relation de proportionnalité entre l'intensité relative et la proportion de chaque phase ne soit pas connue, la comparaison des rapports d'intensités entre deux espèces permet une comparaison qualitative de la nature des couches d'oxyde.

L'analyse des spectres Raman obtenus après analyse de la surface non attaquée à l'échelle macroscopique (une dizaine de spectres par échantillon environ) montre que la proportion de chaque oxyde ne semble pas évoluer avec la durée d'exposition pour les alliages 800HT transverse et HR120 quel que soit le banc d'essai (Figure III.9). Ceci montre bien que l'initiation de la corrosion par metal dusting de ces alliages n'est pas liée à la perte de la capacité protectrice de la couche d'oxyde formée (ce qui se traduirait par une augmentation de la proportion de spinelle dans la couche). L'initiation de la dégradation peut donc être liée à un défaut local dans celle-ci (pores, fissures, micro-canaux, inclusions de graphite...). Il est intéressant de remarquer que la proportion de chromine contenue dans la couche d'oxyde du matériau 800HT longitudinal testé dans la condition sous P.A. augmente avec le temps d'exposition. Ceci signifierait que l'oxyde formé sur cet alliage est de plus en plus protecteur. Toutefois, cet alliage étant lui aussi attaqué, il pourrait sembler plus logique d'interpréter cela comme le suivi de la croissance de la couche d'oxyde, qui serait alors plus lente sur cet alliage. Ainsi, aux premiers instants de l'oxydation, le spinelle (Fe,Cr)₃O₄ se forme, des nodules de chromine germent en deçà. Lorsque la couche de chromine devient continue la diffusion du fer pour former le spinelle est limitée. La couche interne de chromine croît alors en épaisseur et la proportion de chromine dans la couche d'oxyde augmente avec le temps d'exposition.



Figure III.9 : Rapports d'intensité Raman I_{Cr2O3}/I_{spinelle} obtenus sur la surface non attaquée pour les alliages 800HT et HR120 testés (a) sous P.A. et (b) sous H.P. pour différentes durées d'exposition. Les flèches indiquent les tendances observées.

L'orientation cristalline des grains d'alliage influe aussi sur la formation de la couche d'oxyde en modifiant notamment la quantité de graphite piégé dans la couche, d'après Röhnert *et al.* [52]. Selon ces auteurs, cela se traduit par des teintes différentes de couches d'oxyde. De telles variations de couleur sont également observées dans cette étude (**Figure III.10**) malgré des rapports chromine/spinelle constants sur la surface non attaquée. Ce paramètre n'est alors pas prépondérant, les défauts jouant un rôle majeur dans l'initiation de la dégradation. Chapitre III : Oxydation et résistance à la dégradation par metal dusting



Figure III.10 : Micrographie optique de la surface d'échantillons de 800HT prélevés dans le sens (a) transverse et (b) longitudinal après 4 000 h d'essai de metal dusting sous P.A.

Les alliages 625, 690 et 693 présentent globalement une proportion de chromine plus importante que les alliages 800HT et HR120 (**Figure III.11**). Toutefois cette différence n'est pas très marquée tandis que ces matériaux font preuve d'un très bon comportement, ce qui confirme que la proportion de chaque oxyde en présence n'est pas un paramètre primordial de l'initiation de la dégradation. De même, le rapport d'intensité $Cr_2O_3/(Fe,Cr)_3O_4$ des alliages 693 et 625 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P diminue en fonction du temps d'exposition, ce qui suggérerait que ces alliages subissent une dégradation. Ceux-ci présentant un très bon comportement, la concentration en défauts est donc un paramètre plus important que la composition de la couche d'oxyde quant à la tenue d'un matériau. Il est donc intéressant de comparer la quantité de défauts dans la couche d'oxyde de la surface qui n'est pas encore attaquée. Pour ce faire, la proportion de graphite détectée lors de l'analyse de l'oxyde par spectroscopie Raman est maintenant étudiée, en considérant que tout le graphite détecté est inclus dans la couche d'oxyde.



Figure III.11 : Rapports d'intensité Raman I_{Cr203}/I_{spinelle} obtenus sur la surface non attaquée pour les alliages 625, 690 et 693 testés (a) sous P.A. et (b) sous H.P. pour différentes durées d'exposition. Les flèches indiquent les tendances observées.

III.2.2 Evolution de la proportion de graphite dans la couche d'oxyde

Pour rechercher s'il y a une corrélation entre la quantité de graphite incluse dans la couche d'oxyde et la résistance au metal dusting, l'évolution du rapport d'intensité entre le pic majeur de la chromine et la bande G du carbone a été considérée pour les cinq alliages commerciaux. Bien que la couche d'oxyde contienne aussi du spinelle (Fe,Cr)₃O₄, celui-ci n'est pas pris en compte, car considéré comme non protecteur. Bien qu'une partie du carbone détecté par spectroscopie Raman provienne de la pollution par le coke de l'échantillon ou d'un échantillon proche, cela ne devrait que peu influencer le rapport l_{Cr2O3}/I_{graphite}, le carbone du coke étant un composé très majoritairement amorphe [41].

Quel que soit l'alliage analysé, la proportion de graphite détecté dans la couche d'oxyde est systématiquement plus importante après essai sous H.P. (**Figure III.12** et **Figure III.13**). Ceci s'explique aisément par les pressions partielles beaucoup plus importantes de CO et de H₂ sous H.P., engendrant alors une formation de graphite beaucoup plus rapide (voir Chapitre I). Ceci explique les temps d'incubation plus courts lors de cet essai, le flux de carbone dans l'alliage étant alors plus important.



Figure III.12 : Rapports d'intensité Raman I_{Cr2O3}/I_{graphite} obtenus sur la surface non attaquée pour les alliages 800HT et HR120 testés (a) sous P.A. et (b) sous H.P. pour différentes durées d'exposition. Les flèches indiquent les tendances observées.



Figure III.13 : Rapports d'intensité Raman I_{Cr2O3}/I_{graphite} obtenus sur la surface non attaquée pour les alliages 625, 690 et 693 testés (a) sous P.A. et (b) sous H.P. pour différentes durées d'exposition. Les flèches représentent les tendances observées.

La variation du rapport $I_{Cr2O3}/I_{graphite}$ des alliages 800HT et HR120 testés sous P.A. semble corrélée au début de la dégradation (**Figure III.12.a.**). Toutefois, il n'est pas possible d'établir de lien entre l'évolution de ce rapport et le début de la perte de masse des échantillons. En effet, l'augmentation du rapport Cr_2O_3 /graphite lors du début de l'exposition peut s'expliquer de deux manières. La croissance initiale de l'oxyde piège du graphite jusqu'à ce qu'une couche d'oxyde continue soit formée, ou bien la quantité de graphite augmente dans des proportions moindres que l'oxyde. Dans tous les cas, les inclusions de graphite permettraient le transfert du carbone de l'atmosphère dans l'alliage, comme proposé par Röhnert *et al.* [52]. La diminution du rapport Cr_2O_3 /graphite observé à partir de 4 000 h peut être analysée de deux manières. Il est possible que la couche d'oxyde perde son caractère protecteur du fait de l'incorporation supplémentaire de graphite, accélérant alors la dégradation de l'alliage. L'augmentation de la proportion de graphite, c'est-à-dire de carbone cristallin peut aussi être interprétée comme l'initiation locale de la dégradation par metal dusting, mais à une échelle trop fine pour être observée en microscopie optique. Zeng et Natesan [41] ont montré lors de la dégradation par metal dusting du nickel pur que la cristallinité du carbone formé est liée au lieu où celui-ci est formé [41]. Ainsi, le carbone formé sans catalyse est désordonné, celui formé en surface est peu-cristallin et celui formé dans l'alliage est bien cristallisé.

L'analyse des échantillons en 625, 690 et 693 testés lors de l'expérience sous P.A. montre une évolution différente du rapport I_{Cr2O3}/I_{graphite}. En effet, pour ces matériaux, la proportion de graphite détectée lors de l'analyse de la couche d'oxyde est moins importante pour de plus longues durées d'exposition (**Figure III.13.a.**). Ceci peut être interprété de la même manière que ce qui a été proposé pour les alliages 800HT et HR120 sous P.A. avant le début de la dégradation. La compétition initiale entre oxydation et carburation entraîne l'inclusion de particules de graphite lors de la formation de la couche d'oxyde, qui continue de croître sans inclusion de graphite supplémentaire, ou une augmentation moindre de la quantité de graphite incorporé par rapport à la croissance de la couche d'oxyde.

Une faible variation de la proportion de graphite détectée dans la couche d'oxyde est visible pour les échantillons exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. (Figure III.13.b.). Le rapport est beaucoup plus faible que sous P.A., et il diminue avec le temps d'exposition, à l'inverse de ce qui est observé sous P.A. Il peut donc être envisagé que les étapes précédant l'initiation de la dégradation sont à un stade plus avancé pour les échantillons testés sur le banc H.P., et donc que le temps d'incubation de ceux-ci sera inférieur à celui qui sera observé sous P.A.

L'oxydation des différents matériaux commerciaux met en évidence la formation d'une couche d'oxyde protectrice. En effet, les constantes paraboliques d'oxydation se situent dans l'intervalle déterminé par Hindam et Whittle pour les alliages chromino-formeurs [184] lorsque celui-ci est extrapolé à 570°C. La proportion de chromine dans la couche d'oxyde, c'est-à-dire, en première approximation, les capacités protectrices de celle-ci, est légèrement plus importante pour les superalliages 625, 690 et 693, non-attaqués, que pour les alliages 800HT et HR120, dégradés. Toutefois, cette différence ne semble pas être assez marquée pour expliquer de telles différences de comportement. L'étude de la quantité de graphite détectée, assimilée à des inclusions de graphite dans la couche d'oxyde, et donc des défauts, semble montrer une corrélation entre la dégradation et la concentration de défauts pour les échantillons testés sous P.A., sans pour autant permettre d'en tirer des conclusions certaines. En effet, les superalliages exposés à l'atmosphère sous H.P. présentent une proportion de graphite plus importante, sans pour autant être dégradés en ce qui concerne les superalliages. Pour expliquer l'origine du bon comportement de ces derniers une analyse plus fine de ces échantillons est nécessaire.

IV Caractérisation des superalliages 625, 690 et 693 après essais de metal dusting

Le comportement des différents échantillons d'un même superalliage étant identique lors des deux essais et quelles que soient les durées d'exposition, seuls les systèmes corrodés 7 966 h dans l'atmosphère de metal dusting sous H.P. seront décrits dans cette partie.

IV.1 Analyses de surface

Les trois systèmes ne présentent aucun signe de dégradation à l'échelle macroscopique (**Figure III.14**). L'alliage 693 présente une teinte d'oxyde bleutée, différente de celle des deux autres matériaux (**Figure III.14.e.** et **f.**).



Figure III.14 : Macrophotographies optiques des faces externe et interne des superalliages (a et b) 625, (c et d) 690 et (e et f) 693 après 7 966 h d'exposition dans l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

L'analyse par DRX des échantillons de l'alliage 625 montre l'apparition de la phase γ'' -Ni₃(Nb,Mo) (**Figure III.15.a.**), non présente dans le matériau initial. De la chromine et des carbures sont détectés pour l'alliage 693 (**Figure III.15.c.**), celui-ci étant un dérivé enrichi en aluminium de l'alliage 690, alliage pour lequel seuls de la chromine et du spinelle sont détectés (**Figure III.15.b.**). Le graphite détecté après 14 177 h pour les alliages 625 et 690 est

probablement dû à une pollution de surface issue de la dégradation des autres alliages environnants, ces échantillons ne montrant aucun signe d'attaque.



Figure III.15 : Diffractogrammes DRX des échantillons des superalliages (a) 625, (b) 690 et (c) 693 exposés 1 987 h, 7 966 h et 14 177 h dans l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

Les échantillons de 625 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. présentent une couche d'oxyde qui n'est pas d'épaisseur uniforme (Figure III.16.a. et b.). En effet, la couche d'oxyde formée est plus fine autour de carbonitrures (Ti,Nb)(C,N) oxydés, du TiO₂ et du carbone y étant détectés. Bien que les épaisseurs d'oxyde varient d'un échantillon à l'autre, la morphologie de l'oxyde semble elle ne pas évoluer. Le superalliage 690 présente une oxydation formant une couche d'oxyde continue contenant des nodules de chromine plus épais (Figure III.16.c. et d.). Son dérivé, le 693, forme une couche d'oxyde qui est globalement proche de celle observée sur l'alliage 690, mais celle-ci présente des zones riches en aluminium et contenant du carbone (Figure III.16.e. et f.). Pour une meilleure caractérisation une observation à plus fort grandissement est effectuée.



Figure III.16 : Images MEB en mode BSE de la surface des superalliages (a et b) 625, (c et d) 690 et (e et f) 693 exposés 7 966 h à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

L'oxyde à la surface de l'alliage 625 présente des aiguilles et des plaquettes en surface de grains équiaxes formant une couche continue, ainsi que des grains équiaxes facettés de plus grande taille (Figure III.17.a.). La morphologie équiaxe peut correspondre à la chromine, tandis que la morphologie en aiguilles et plaquettes se retrouve lors de la croissance

d'alumines de transition. La couche d'oxyde étant très fine, il est possible que ces aiguilles soient de l'alumine de transition. Le fait de n'avoir pas détecté précédemment l'alumine peut s'expliquer par une très faible quantité de celle-ci, l'alliage 625 en contenant peu. Toutefois, la morphologie de l'oxyde formé à ces basses températures n'ayant pas été étudiée, il n'est pas possible de déterminer de manière certaine la nature de ces aiguilles.

La couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage 690 est constituée de très fins grains facettés (**Figure III.17.b.**).

La morphologie en plaquettes observée pour l'alliage 693 (**Figure III.17.c.**) n'est pas en accord avec les résultats obtenus par DRX mais est consistante avec sa composition riche en aluminium (environ 7%at), cette morphologie étant retrouvée pour les alumines de transition, comme expliqué précédemment. La présence d'alumine de transition est appuyée par la détermination des constantes paraboliques d'oxydation, les valeurs déterminées correspondant avec l'extrapolation de la constante parabolique d'oxydation de l'alumine Al_2O_3 - θ . De plus, par spectroscopie Raman, l'alumine α n'est pas détectée après 1 987 h sous H.P., est difficilement détectée après 7 966 h puis est aisément détectée après 14 177 h d'exposition sur la totalité de la surface. Ainsi, il est possible de conclure que l'alliage 693 forme une couche continue d'alumine α . Une analyse MET sur des coupes métal/oxyde aurait été nécessaire pour le confirmer.



Figure III.17 : Images MEB en mode BSE de la surface des superalliages (a) 625, (b) 690 et (c) 693 exposés 7 966 h à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

IV.2 Analyses en coupe

L'analyse en coupe des échantillons du superalliage 625 montre la formation d'aiguilles riches en niobium sur quelques microns sous la couche d'oxyde (**Figure III.18.a.**).



Figure III.18 : Image MEB en mode BSE en coupe de la sub-surface des superalliages (a) 625, (b) 690 et (c) 693 exposés 7 966 h à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

Cette précipitation forme même localement une couche continue à l'interface métal/oxyde après 14 177 h d'exposition. La profondeur jusqu'à laquelle ces aiguilles se retrouve est plus importante sur la face externe. La précipitation d'une phase δ -Ni₃Nb a déjà été observée auparavant lors d'essais d'oxydation effectués au-delà de 700°C [178, 191-193]. Entre 900°C et 1000°C, la formation de cette phase à l'interface alliage/oxyde s'accompagne de l'apparition d'une zone sans cette précipitation [178]. L'absence de précipité est expliquée, par les auteurs, comme le résultat de la diminution de l'activité du niobium, du fait de l'appauvrissement en chrome consommé pour former la couche d'oxyde, le chrome augmentant l'activité du niobium dans une solution de nickel. La diminution de l'activité en niobium provoque la diffusion du niobium vers la surface puis la précipitation à la surface entraîne la dissolution des précipités de la phase δ dans la zone appauvrie en chrome. La phase δ est alors formée à l'interface alliage/oxyde. Pour les expériences pratiquées entre 700°C et 800°C cette zone sans précipité n'est pas observée [191-193]. La présence d'aiguilles

de γ'' et non d'une couche continue s'explique par une température d'essai plus faible, 570°C A cette température, la phase δ ne se forme pas (**Figure III.19**) [194] et la diffusion est plus lente. Ce mécanisme peut d'ailleurs expliquer les épaisseurs de précipitation différentes pour les deux faces des échantillons, l'écoulement des gaz étant différent sur les faces externe et interne des échantillons, ce qui peut affecter les cinétiques d'oxydation.



Figure III.19 : Diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) de l'alliage 625, d'après [194]

En effet, les cinétiques de diffusion à 570°C sont beaucoup plus faibles qu'aux températures des autres études. Il est possible de représenter cette différence par la distance moyenne de diffusion du niobium :

$$d = \sqrt{Dt} \tag{11.3}$$

avec d la distance de diffusion de l'élément après un temps t pour un coefficient de diffusion D.

Les distances de diffusion ont été calculées en extrapolant à plus faible température les données de diffusion du niobium dans le nickel pur déterminées par Patil *et al.* [195] (*Tableau III.1*). Il ressort de ces calculs que le niobium diffuse sur des distances beaucoup plus grandes pour les études effectuées à plus haute température, et forme donc une couche continue assez rapidement, tandis qu'à 570°C il faut plus de 14 000 h pour commencer à voir apparaître ce phénomène. La distance de diffusion plus faible donne naissance à la morphologie en aiguilles observée dans cette étude et n'engendre pas la dissolution des précipités riches en niobium, (Ni_{0,6}Cr_{0,3}Si_{0,1})₃(Mo_{0,5}Nb_{0,5}), présents initialement dans le matériaux.

Chirkin *et al.* [178] supposent que la formation de la phase δ à l'interface alliage/oxyde a une influence sur l'oxydation, la formation de cette couche pouvant modifier le flux de chrome vers la surface. La diffusion du chrome dans le niobium étant plus lente que dans les alliages austénitiques [112], ceci peut ici aussi influer sur le flux de chrome, bien qu'il n'y ait pas de formation d'une couche continue à l'interface alliage/oxyde dans cette étude. Il est aussi envisageable que les précipités modifient les flux de carbone et d'oxygène vers le cœur du matériau, le carbone pouvant par ailleurs former un carbure très stable avec le niobium.

Température de travail (°C)	Durée d'exposition (h)	Distance de diffusion (nm)	Origine des données	
	1 987	14		
570	7 966	29	Cette étude	
	14 177	39		
700	10,000	223	[102]	
750	10 000	411	[193]	
760	8 760 (1 an)	432	[191]	
800	1 000	227	[193]	
900	300	327	[178]	
1 000	1 000	1 349		

<u>Tableau III.1 :</u> Distancs de diffusion caractéristique du niobium dans le nickel pur pour différentes études effectuées sur l'oxydation du 625, en extrapolant les données de diffusion de Patil *et al.* [195]

Les échantillons de l'alliage 690 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. présentent des carbures de chrome sous la couche d'oxyde pour toute leur surface (**Figure III.18.b.**). Tandis que la carburation semble plus importante après 7 966 h qu'après 1 987 h, celle-ci est moins prononcée après 14 177 h. La carburation n'ayant pas progressé entre 1 987 h et 14 177 h, il semble donc qu'elle soit due majoritairement aux premiers temps de l'oxydation, durant la compétition entre oxydation et carburation. Ceci démontre bien le caractère protecteur de la couche d'oxyde formée à la surface de ce matériau. Toutefois, en surface de l'échantillon exposé 14 177 h à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. des initiations de piqûres sont visibles.

L'alliage 693 présente à l'inverse une carburation extrêmement importante (**Figure III.18.c.**), en accord avec l'analyse par DRX. Celle-ci évolue d'environ 8 μ m à 1 987 h et 12 μ m à 7 966 h, jusqu'à 20 μ m après 14 177 h d'exposition. Certains grains présentent une carburation intragranulaire prononcée, la précipitation se faisant sous forme d'aiguilles (**Figure III.18.c.**). Bien que ce phénomène soit observé plus fréquemment en surface, cette morphologie se retrouve sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

L'analyse des cartographies élémentaires permet de comprendre le très bon comportement de l'alliage 625 et, à l'inverse, d'expliquer le comportement de l'alliage 693, très inférieur à celui du 690, bien moins carburé.

Ainsi pour le superalliage 625, il est bien confirmé que la formation des aiguilles de niobium est une conséquence de l'appauvrissement en chrome sous la surface faisant suite à la formation de la couche d'oxyde (**Figure III.20**) composée de chromine et de spinelle. Bien que d'autres auteurs aient détecté la présence du spinelle MnCr₂O₄ [178, 193], les observations effectuées ici ne mettent pas en évidence un enrichissement en manganèse. Le rapport signal/bruit très faible de la cartographie élémentaire ne permet pas d'identifier de manière certaine les autres phases en présence. Des précipités riches en silicium sont détectés dans la zone où les aiguilles de γ'' -Ni₃Nb précipitent, de même que des précipités riches en Cr. L'étude effectuée sur l'oxydation du 625 à 700°C et 800°C par Garcia-Fresnillo *et*

al. [193] permet de supposer que les précipités riches en Si sont des précipités de silice, tandis que les précipités riches en Cr sont des carbures. La présence de ces carbures dans les échantillons exposés aux atmosphères sous H.P. et sous P.A. n'est toutefois pas attendue d'un point de vue thermodynamique, les carbures de niobium étant bien plus stables que les carbures de chrome, considérant du niobium et du chrome purs. Cette analyse est donc à nuancer selon les activités en chrome et en niobium dans l'alliage testé ici. La présence de fins précipités internes d'Al₂O₃ sous la surface est aussi visible sur la cartographie (**Figure III.20**). Cela a déjà été observé pour cet alliage durant les tests d'oxydation [178, 191]. L'alumine sous forme de précipités internes ne participe donc pas à la protection du matériau.

Pt déposé avant ablation



Figure III.20 : Image MEB en mode SE et cartographies élémentaires associées de la coupe de l'échantillon de 625 exposé à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. durant 7 966 h

La cartographie élémentaire effectuée pour l'alliage 693 met en évidence que la couche d'oxyde est fine et riche en aluminium et en chrome. Elle contient aussi localement du carbone, comme observé en surface (Figure III.16.e. et f.). Bien que du spinelle et de la chromine soient détectés par spectroscopie Raman, celles-ci ne se retrouvent pas sur l'analyse par EDS du fait de la finesse de ces couches et de la concentration en chrome dans l'oxyde, proche de celle dans la matrice. La précipitation interne est composée de carbures de chrome (Figure III.21), comme identifiés par DRX (Figure III.15.c.). La détection d'oxygène au niveau des carbures est due à la faible tension d'accélération utilisée lors de l'analyse, 5 keV, les raies L du chrome et K de l'oxygène étant très proches pour ces conditions d'analyse. Il en est de même pour le titane, sa raie L étant elle aussi proche de la raie K de l'oxygène. Un enrichissement en aluminium est par ailleurs visible à proximité des précipités de carbures de

chrome. Cet enrichissement est vu comme la conséquence de la consommation du chrome et non comme une migration de l'aluminium.

Il a été proposé précédemment que l'alliage 693 forme une couche d'alumine de transition, probablement l'alumine θ , laquelle évolue en alumine α avec le temps d'exposition. Cette transformation allotropique s'accompagnant d'une contraction [196], la couche d'oxyde se retrouve en traction. Celle-ci peut alors localement se fissurer au niveau d'îlots d'alumine α , ce qui permet l'accès direct de l'atmosphère à l'alliage [197]. Toutefois, l'aluminium et le chrome sont localisés dans la même couche d'oxyde, et non dans deux couches distinctes. Il est également possible que la décomposition spinodale de la solution solide (Cr,Al)₂O₃ riche en aluminium en chromine et en alumine [198] ait lieu, engendrant là aussi une diminution du volume molaire, ce qui peut fissurer la couche d'oxyde et ainsi permettre là aussi un accès direct de l'atmosphère à l'alliage métallique. Il résulte de cet accès direct une carburation très importante pour ce matériau, malgré la formation d'un oxyde usuellement considéré comme offrant une meilleure protection que la chromine. Cette carburation piège le chrome qui n'est plus disponible pour former une couche d'oxyde protectrice aux défauts de la couche d'alumine. Il faut noter que l'évolution de la profondeur de carburation entre 1 987 h et 14 177 h ne suit pas une loi parabolique, la rupture de la couche d'oxyde ne se fait donc pas après un temps d'incubation commun pour tous les échantillons. Le fait que cet alliage ne présente pas encore de corrosion catastrophique peut s'expliquer par sa très grande concentration en chrome, piégeant alors le carbone qui ne forme donc pas de graphite, mais aussi par la faible température d'essai (570°C), température à laquelle les mécanismes proposés doivent être très lents. La concentration importante en aluminium de l'alliage 693 n'est donc pas bénéfique, comme attendu, mais délétère.



Figure III.21 : Image MEB en mode SE et cartographies élémentaires associées de la coupe de l'échantillon de 693 exposé à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. durant 7 966 h à plus fort grandissement

IV.3 Caractérisation des défauts de surface observés sous H.P.

Comme il a été dit précédemment, la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage 625 à proximité des précipités de (Nb,Ti)(C,N) est plus fine que sur le reste de la surface. Ceci est bien démontré par l'observation après ablation au FIB (**Figure III.22**). La cartographie EDS tend par ailleurs à montrer que la couche d'oxyde est composée d'une couche continue d'alumine en deçà d'une couche de chromine, peu visible mais détectée par spectroscopie Raman. La croissance globale de la couche d'oxyde est alors limitée par la diffusion à travers l'alumine, ce qui explique pourquoi la couche d'oxyde est plus fine à proximité des précipités. La formation d'une couche continue d'alumine, tandis que cette dernière n'est pas détectée par fluorescence, est en accord avec la morphologie en aiguilles et plaquettes vue ci-avant, l'alumine formée étant alors une alumine de transition.



Figure III.22 : Image MEB en mode SE et cartographies élémentaires associées de la coupe de l'échantillon de 625 exposé à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. durant 7 966 h

Sur la cartographie élémentaire il est visible que l'oxydation du précipité de (Nb,Ti)(C,N) donne naissance à un ou des oxydes contenant du niobium, du titane, ou bien les deux éléments. Le diagramme ternaire niobium-titane-oxygène montre la présence d'une solution solide (Nb,Ti)O₂ pouvant contenir jusqu'à 30% de niobium, mais à 1 500°C [199]. De plus, l'oxyde NbO₂ présente un signal Raman proche de celui du rutile [200]. Il est ainsi possible qu'il ne s'agisse non pas de TiO₂ comme supposé précédemment mais d'une solution solide (Nb,Ti)O₂, des deux oxydes TiO₂ et NbO₂ ou même uniquement NbO₂.

Il est possible que l'oxydation du précipité de (Ti,Nb)(C,N) rejette en solution solide du niobium ou du titane dans la matrice métallique à proximité. Or il a été observé que le niobium, de même que le titane, favorise la résistance au phénomène de breakaway en retardant la formation d'oxydes riches en fer [201]. Le niobium et le titane pouvant piéger le carbone, mais aussi l'oxygène, ils favorisent la formation d'une couche continue, l'aluminium pouvant migrer à la surface du matériau et former une couche continue, et non des précipités internes comme sur le reste du matériau. Bien que pour des temps courts ce phénomène soit positif, la formation d'une alumine de transition devrait conduire aux mêmes phénomènes que ceux observés pour l'alliage 693, pour des durées d'exposition plus longues.
La surface de l'alliage 693 présente d'ailleurs de très nombreux sites d'initiation de piqûre (**Figure III.23**), qui sont situés au centre des zones de la surface ou une quantité importante d'aluminium et de carbone est détectée (voir **Figure III.16**).



Figure III.23 : Images MEB (a) en mode SE et (b) en mode BSE d'une initiation de piqûre à la surface de l'alliage 693 exposé 7 966 h à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

Les deux principales informations qui peuvent être retirées de l'analyse en coupe d'une initiation de piqure sur l'alliage 693 sont la présence de précipités internes d'alumine très gros vis-à-vis de l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi que l'absence de précipités riches en chrome sous l'initiation de la piqure, absence associée à un appauvrissement en chrome plus important dans cette même zone (particulièrement visible par l'analyse des cartographies du nickel et du fer) (Figure III.24). L'initiation de la dégradation n'est donc pas liée à une carburation importante en-deçà de la couche d'oxyde. Celle-ci semble plutôt être précédée d'une dissolution des carbures de chrome, ce qui rappelle le mécanisme de corrosion proposé par Szàkalos et al. [66] (voir Chapitre I, Partie IV.3.3). Ce mécanisme se base sur la migration du chrome vers la surface sous l'effet de son gradient de potentiel, entraînant la dissolution des carbures de chrome. Le chrome libéré par la dissolution des carbures aurait donc migré à la surface pour former un oxyde peu protecteur et plus épais, visible au fond du germe sur la Figure III.24. Dans ces mêmes zones un dépôt de carbone est visible, signe d'une catalyse, et donc d'un contact avec l'alliage métallique. L'appauvrissement très important en chrome ici, qui n'est pas associé à un spinelle très épais, peut être relié à la procédure expérimentale. En effet, pour le banc sous H.P., la chauffe se fait sous argon, contenant quelques ppm d'oxygène. La pression partielle en dioxygène (estimée à 10⁻⁶ bar) est donc beaucoup plus importante que celle obtenue une fois le mélange gazeux injecté. Au fond du défaut de l'oxyde, où l'alliage métallique est en contact direct avec l'atmosphère, le spinelle et d'autres oxydes de chrome peuvent se former du fait de cette pression partielle en dioxygène. La consommation du chrome est donc importante. Une fois le gaz réactif injecté, certains oxydes formés sont hors équilibre, ils sont réduits et libèrent du métal qui est alors corrodé. Le nettoyage des échantillons après retrait enlève ces espèces, seul l'oxyde formé sous atmosphère de metal dusting est visible. L'épaisseur pour laquelle une dissolution des carbures de chrome est visible, de l'ordre de 5 µm, est toutefois trop importante par rapport à ce qui est prévu à partir de la diffusion du chrome à 570°C. En effet, la longueur de diffusion caractéristique du chrome dans un alliage 71Ni-29Cr [202] à 570°C est d'environ 105 nm en 7 966 h. L'atmosphère du refroidissement ne contenant pas de carbone, le gradient d'activité en carbone entraîne la décarburation de l'alliage. Le calcul de la longueur caractéristique de diffusion du carbone, effectué en extrapolant les données de diffusion de cet élément dans le nickel pur de Bose et Grabke [73], et en considérant un refroidissement de 10°C/mn, indique une valeur d'environ 8 µm. Une décarburation semble être une origine possible pour la dissolution des carbures de chrome observée ici.



Figure III.24 : Image MEB en mode SE et cartographies élémentaires associées de la coupe de l'échantillon de 693 exposé à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. durant 7 966 h à plus fort grandissement

Un appauvrissement significatif en aluminium est aussi visible à proximité de la couche d'oxyde, ce qui n'est pas le cas pour les zones ne montrant aucune dégradation (voir **Figure III.21**). L'hypothèse pour expliquer la consommation importante du chrome par l'oxydation peut évidemment être proposée pour l'aluminium. Des précipités internes d'alumine de taille supérieure à l'épaisseur de la couche d'oxyde sus-jacente sont visibles en-deçà de cette dernière. Leur taille peut s'expliquer par une croissance contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la matrice métallique (celui-ci s'y dissolvant à la surface du métal, au niveau des fissures issues de la transformation allotropique). La diffusion des éléments dans le métal étant plus rapide que celle à travers la couche d'oxyde (qui dirige la croissance de cette dernière), il est logique d'observer des précipités de taille importante. Les différentes informations tirées de cette dernière étude permettent d'envisager un mécanisme d'initiation de piqûre, bien que celui-ci ne puisse expliquer la localisation des germes.

Lors des premiers instants de l'exposition, une couche de chromine riche en aluminium se forme. Une couche d'alumine de transition peut aussi se former. La transformation allotropique de cette alumine de transition en alumine α , ou bien la décomposition spinodale de la solution solide (Cr,Al)₂O₃ en chromine et en alumine, entraîne une diminution du volume molaire. La couche d'oxyde se fissure alors et l'atmosphère entre en contact direct avec l'alliage, entraînant la carburation de ce dernier. Les échantillons sont

retirés toutes les 500 h pour caractérisation. Le refroidissement et la montée en température lors du retrait et lors de la réinsertion des échantillons, respectivement, est effectuée dans une atmosphère oxydante et décarburante. Des oxydes moins stables, comme des spinelles, peuvent se former, consommant de manière importante le chrome et l'aluminium. La concentration en chrome proche de la surface devient suffisamment basse pour déstabiliser les carbures de chrome et entraîner leur dissolution. Cette étape est assimilable à ce qui est proposé par Szàkalos et al. [66], la diffusion des éléments n'étant toutefois pas accélérée par la présence de graphite dans cette étude. Le carbone diffusant bien plus rapidement que le chrome, la profondeur de dissolution des carbures peut s'expliquer plus aisément par une décarburation de l'alliage au niveau des défauts de la couche d'oxyde. Ce phénomène est toutefois complémentaire de la consommation du chrome par l'oxydation, un appauvrissement en chrome étant tout de même visible au niveau de ces défauts. L'injection du mélange gazeux de metal dusting entraîne la re-carburation de l'alliage et la réduction des oxydes les moins stables formés durant la montée en température. L'atmosphère a donc de nouveau accès au fond du défaut.

Les flux de chrome et d'aluminium n'étant plus suffisamment importants pour reformer une couche externe, l'alliage est en contact direct avec l'atmosphère et le dépôt de carbone est favorisé. Cependant, l'alliage étant très riche en chrome, l'initiation de piqûre est rapidement inhibée.

Bien qu'un mécanisme d'initiation de la piqûration soit proposé et qu'une localisation de la fissuration au centre des îlots d'alumine α ait déjà été observée [197], l'échantillon de 693 ayant la plus grande durée d'exposition ne présente aucun site d'initiation de la corrosion par metal dusting, malgré une carburation plus sévère que les deux autres échantillons. Il est possible que l'initiation de la piqûration soit liée à un état de surface différent de cet échantillon, la préparation de surface influençant la cinétique de transformation allotropique de l'alumine ainsi que la densité de germes d'alumine α [197].

IV.4 Conclusions sur le comportement des superalliages commerciaux

Les trois superalliages étudiés ici présentent une très bonne résistance au metal dusting par rapport aux alliages austénitiques plus riches en fer. Les trois superalliages tiennent leur bonne tenue à leur capacité à former une couche d'oxyde protectrice, mais la formation et l'évolution de cette dernière est influencée par des mécanismes différents.

L'alliage 625 est riche en niobium et molybdène, qui sont des éléments carburigènes. Le piégeage du carbone par ces éléments empêche ainsi l'immobilisation du chrome dans des carbures, facilitant alors la formation et le renouvellement d'une couche continue de chromine. De plus, le carbone réagissant avec le niobium et le molybdène, la formation de graphite en surface de l'alliage est réduite, il en est alors de même pour la quantité de graphite inclue dans la couche d'oxyde, diminuant alors la concentration en défauts dans cette dernière. De plus, l'appauvrissement en chrome résultant de la formation de la couche d'oxyde entraîne la diffusion du niobium vers la surface, améliorant d'autant plus la capacité du matériau à piéger le carbone. En parallèle, l'oxydation de carbonitrures riches en titane et en niobium pourrait remettre remet en solution une fraction de ces deux éléments. Ceci favoriserait alors la formation d'une couche continue de chromine et d'alumine à proximité de ces précipités, offrant ainsi une protection localement améliorée.

Le superalliage 690 tient son très bon comportement majoritairement de sa teneur élevée en chrome qui lui permet de former et maintenir une couche de chromine protectrice. Cet alliage présente une carburation qui n'évolue pas avec le temps d'exposition. Cette carburation est donc le résultat de la compétition initiale entre oxydation et carburation, et non pas d'une perméabilité au carbone importante de la couche d'oxyde.

Bien que le superalliage 693 offre supposément un comportement supérieur au 690 du fait de son enrichissement en aluminium, ceci n'est pas observé ici. En effet, la protection de cet alliage résulte de la formation d'une couche de chromine riche en aluminium. Mais la formation d'alumine α , issue de la décomposition spinodale de la chromine ou bien de la transformation allotropique d'une couche d'alumine de transition, entraîne la fissuration de la couche d'oxyde et ainsi un accès direct de l'atmosphère à l'alliage. Le matériau est alors fortement carburé. La présence de quelques défauts majeurs lors de la montée en température sous argon entraîne localement une consommation accrue en chrome et en aluminium. La consommation du chrome entraîne la dissolution des carbures, phénomène accéléré par la décarburation, à proximité des sites d'initiation. Il peut alors résulter de ce phénomène une germination locale de graphite au niveau de ces défauts, engendrant un défaut de protection et donc un accès plus aisé des espèces à l'alliage, initiant la piqûration. La concentration importante en chrome et en aluminium permet toutefois de fortement limiter la propagation de celle-ci.

Le bon comportement des alliages 625, 690 et 693 s'explique en partie par leur composition qui favorise la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Les alliages 800HT et HR120, ainsi que le SPS NiFeCr, riches en fer, sont fortement attaqués. Toutefois, le matériau SPS NiFeCr+Cu testé sous H.P. ne présente pas de dégradation, malgré une teneur en fer très importante. Il est donc intéressant de l'étudier.

V Alliage SPS NiFeCr+Cu

Comme il a été vu dans le Chapitre II, l'alliage riche en cuivre présente une précipitation primaire intergranulaire et secondaire intragranulaire du fait d'une décomposition spinodale. D'après les résultats présentés dans la première partie de ce chapitre, la présence de cuivre améliore drastiquement le comportement du matériau exposé sous H.P. (Figure III.1). En effet, les échantillons d'alliage SPS NiFeCr présentent une piqûration importante (Figure III.25.a. et b.), à l'inverse des échantillons SPS NiFeCr+Cu (Figure III.25.c. et d.). L'attaque a lieu préférentiellement aux bords des échantillons SPS NiFeCr. Ceci s'explique à la fois par les effets de bords dus à la géométrie des échantillons et au procédé de fabrication, les échantillons ayant été prélevés dans le sens transverse d'un barreau fritté dans un moule en graphite dont le carbone diffuse dans l'échantillon durant le frittage.



Figure III.25 : Macrophotographies optiques des faces interne et externe des alliages (a et b) SPS NiFeCr exposé 6 071 h et (c et d) SPS NiFeCr+Cu exposés 7 966 h à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. N.B. : la teinte bleutée de l'échantillon de SPS NIFeCr exposé 6 071 h est due à un mauvais réglage des blancs

L'analyse par spectroscopie Raman de la composition de la couche d'oxyde montre une proportion plus importante de chromine dans l'oxyde formé sur le matériau enrichi en cuivre (Figure III.26), la plus importante de tous les matériaux étudiés (voir Figure III.9 et Figure III.11). Ce n'est pas le cas pour la proportion de graphite. Celle-ci est beaucoup plus faible après 1 987 h d'exposition pour le matériau riche en cuivre que pour l'alliage ternaire (Figure III.27), mais du même ordre de grandeur que ce dernier pour des temps d'exposition plus importants. Or l'alliage riche en cuivre ne présente toujours pas de signe de dégradation. La meilleure résistance du matériau riche en cuivre pourrait alors provenir de la composition de l'oxyde et non de la densité de défauts dans la couche. Cependant, il a été vu précédemment que la proportion de chaque oxyde n'est pas un facteur déterminant quant à l'initiation de la dégradation par metal dusting.



Figure III.26 : Rapport d'intensité Raman I_{Cr203}/I_{spinelle} obtenu pour différentes durées d'exposition sous H.P pour les alliages SPS NiFeCr et SPS NiFeCr+Cu



Figure III.27 : Rapport d'intensité Raman I_{Cr203}/I_{graphite} obtenu pour différentes durées d'exposition sous H.P pour les alliages SPS NiFeCr et SPS NiFeCr+Cu

L'observation au MEB de la couche d'oxyde formée sur les deux matériaux ne met pas en évidence de différences manifestes quant à la protection offerte par la couche (Figure III.28).



Figure III.28 : Images MEB de la couche d'oxyde formée en surface d'un échantillon des alliages (a) SPS NiFeCr exposé 6 071 h et (b) SPS NiFeCr+Cu exposé 7 966 h à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

Afin de bien comprendre le rôle du cuivre, l'échantillon exposé 7 966 h à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. est analysé par FIB. La cartographie élémentaire du chrome et de l'oxygène met bien en évidence la présence en surface d'une couche continue de chromine

en-deçà de laquelle se trouve une zone appauvrie en chrome (particulièrement visible par l'analyse des cartographies du nickel et du fer) (**Figure III.29**). De même, des précipités de la phase riche en chrome (identifiée comme la phase fragile σ dans le Chapitre II) sont visibles, ainsi que des précipités de chromine dues au procédé de fabrication (SPS). Ces deux cartographies élémentaires mettent particulièrement bien en avant les problèmes de mise en évidence de la chromine pour les alliages utilisés ici. Comme précisé précédemment, les concentrations en chrome des alliages sont proches de celles dans la chromine et les raies L du chrome et K de l'oxygène sont difficiles à décorréler.



Figure III.29 : Image MEB en mode SE et cartographies élémentaires associées de la coupe de l'échantillon de SPS NiFeCr+Cu exposé à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. durant 7 966 h

Il est intéressant de noter, sur la cartographie élémentaire associée au cuivre, que la morphologie obtenue par décomposition spinodale n'évolue pas à cœur durant l'exposition (voir la **Figure II.10** Dans le Chapitre II, Partie II.2.3). De gros précipités de cuivre sont toutefois visibles à proximité de la chromine interne. Il est difficile de déterminer si ceux-ci sont propres à l'échantillon ou si ceux-ci sont induits par l'exposition à 570°C durant 7 966 h, l'interface chromine/matrice étant alors une interface favorable à la précipitation de la phase riche en cuivre.

La diminution de la concentration en chrome semble grandement influencer la précipitation du cuivre. En effet, dans la zone appauvrie en chrome la densité de précipités

est beaucoup plus faible et ceux présents ont une taille bien supérieure à celle de la précipitation initiale. Il s'agit ainsi d'un procédé de coalescence.

De plus, la précipitation de la phase riche en cuivre est très importante à l'interface alliage/oxyde. Il peut être envisagé que cela pourrait continuer jusqu'à la formation d'une couche continue. La morphologie obtenue est ainsi très proche de ce qui a été observé pour le niobium lors de l'oxydation du superalliage 625 dans des études précédentes [178, 191-193] mais aussi dans ce travail. Une étude thermodynamique effectuée avec Thermocalc pour différentes concentrations en chrome permet de mettre en évidence que, tout comme ce qui a été observé pour le niobium, la diminution de la concentration en chrome entraîne une diminution de l'activité du cuivre (Annexe 5). Le fait d'observer une couche presque continue de cuivre à l'interface alliage/oxyde, et non pas des aiguilles comme lors de l'exposition du superalliage 625, peut aisément s'expliquer par la diffusion plus rapide du cuivre (*Tableau III.2*) par rapport à celle du niobium (*Tableau III.1*) dans le nickel. Il faut noter que ce même phénomène pourrait également se produire du fait de la carburation, comme il est décrit dans l'Annexe 5.

<u>Tableau III.2 :</u> Distance de diffusion caractéristique du cuivre dans le nickel pur pour différentes études effectuées sur l'oxydation du 625, en extrapolant les données de diffusion de d'Anand *et al.* [203]

Température de travail (°C)	Durée d'exposition (h)	Distance de diffusion (nm)
	1 987	386
570	7 966	773
	14 177	1 031

La présence de cuivre à l'interface alliage/oxyde explique le très bon comportement du matériau. En effet, comme il a été vu dans le Chapitre I, le cuivre n'a pas d'effet catalytique et le carbone y diffuse très lentement.

De plus, en considérant la couche comme du cuivre pur, celle-ci ne devrait, à 570°C, que peut influer sur l'oxydation, la diffusion du chrome dans le cuivre pur étant plus rapide (en extrapolant à basse température les données de Hoshino *et al.* [204]) que dans l'alliage 800 (d'après les données calculées par Paul *et al.* [205]). Toutefois, la très faible solubilité du chrome dans le cuivre à cette température [206] peut fortement limiter le flux de ce dernier à vers la surface. Des études complémentaires sont donc nécessaires. L'activité du chrome dans le cuivre est aussi un élément déterminant pour s'assurer de la formation d'un oxyde protecteur, comme cela a été proposé dans le cas du niobium [178]. En effet, une activité élevée en chrome dans le cuivre favorise certes la formation de chromine mais fais aussi apparaître un gradient d'activité en chrome entre la couche de cuivre et l'alliage sous-jacent, entraînant une diffusion de l'élément vers le cœur du matériau.

VI Conclusions de ce chapitre

Les alliages présentant un bon comportement dans les conditions de metal dusting forment une couche d'oxyde continue protectrice. L'alliage 625 et le matériau SPS NiFeCr+Cu forment une couche d'oxyde protectrice malgré une concentration en chrome équivalente à celle des alliages attaqués. Leur très bon comportement s'explique par la présence en forte concentration d'éléments empêchant le transfert du carbone depuis l'atmosphère à la matrice métallique. En effet, l'alliage 625 est riche en élément carburigènes, notamment le niobium, et le matériau SPS NiFeCr+Cu est riche en cuivre, non catalytique. Du fait de la consommation du chrome, ces deux alliages présentent une précipitation d'une phase riche en niobium ou en cuivre du fait de la diminution de leur activité suite à la consommation du chrome. La présence en forte concentration de ces éléments à la surface favorise d'autant plus la formation et le renouvellement d'une couche de chromine protectrice contenant peu de défauts. L'oxydation de carbonitrures riches en niobium et en titane entraînerait une remise en solution de ces éléments qui favoriseraient localement la formation d'une couche continue d'alumine, améliorant d'autant plus la protection à proximité des précipités.

Les alliages 690 et 693 ne sont pas dégradés par metal dusting mais présentent une carburation, particulièrement sévère pour l'alliage 693. La carburation de l'alliage 690 est issue de la compétition initiale entre oxydation et carburation, et non d'un défaut de protection. Celle de l'alliage 693 est au contraire due à un endommagement de la couche d'oxyde protectrice. En effet, ce matériau forme une couche de chromine riche en aluminium, et potentiellement une couche d'alumine de transition en deçà de la couche de chromine, l'ensemble étant très fin. La transformation de l'alumine de transition, ou la décomposition spinodale de la chromine riche en aluminium, entraîne la fissuration de la couche, et donc un accès direct de l'atmosphère, entraînant une carburation très importante de ce matériau. La concentration importante en éléments oxydables de cet alliage permet de fortement limiter l'endommagement, et ainsi obtenir un bon comportement à l'échelle macroscopique. Une consommation accrue de chrome et d'aluminium à des défauts majeurs, où ils diffusent pour former des oxydes peu stables, comme des spinelles, durant la mise en température et le refroidissement, entraîne la dissolution des carbures de chrome, cette dernière étant accélérée par une décarburation parallèle. La concentration en aluminium et en chrome et leur flux sont alors trop faibles pour former une couche externe protectrice, des précipités internes d'alumine se forment et l'alliage est graphitisé au niveau de ces défauts, initiant la piquration. Là aussi la concentration très importante en chrome et en aluminium limite fortement ce phénomène.

Chapitre IV : Modélisation de la cinétique de piqûration

Sommaire

I GLOSSAIRE	
II INTRODUCTION	150
III PIQURATION DE L'ALLIAGE 800HT EXPOSE A L'ATMOSPHERE DE METAL DUSTING	SOUS H.P.
III 1 Caractérisation de la pigûration	150
III.1.1 Analyse de surface	
III.1.2 Analyse en coupe	
III.2 Modélisation de la piqûration III.2.1 Surface	154 154
III.2.1.1 Théorie	
III.2.1.2 Application du modèle à la piqûration par metal dusting III.2.2 Croissance des piqûres en volume	156 159
III.2.3 Modèles volumiques de la piqûration	159
III.2.3.1 Modèle I : Croissance de N $_0$ piqûres par unité de surface ayant ur calotte sphérique	ne forme de 160
III.2.3.2 Modèle II : Coalescence en surface de piqûres ayant une forme sphérique	e de calotte 162
III.2.3.3 Modèle III : Coalescence en surface des piqûres ayant une forme	de cylindre
droit III.2.3.4 Modèle IV : Modèle conservatif pour des piqûres ayant une forme droit	
III.2.3.5 Modele complet : prise en compte de l'evolution de la coalescence	en surface
III.2.3.6 Intérêt industriel	
III.3 Conclusions sur la modélisation de l'essai sous H.P	
IV PIQURATION DE L'ALLIAGE 800HT EXPOSE A L'ATMOSPHERE DE METAL DUSTING	SOUS P.A. 168
IV.1 Données expérimentales IV.1.1 Modélisation de la pigûration	
IV.1.1.1 Surface	
IV.1.1.2 Volume	
IV.2 Conclusions sur la modélisation de l'essai sous P.A	
V CONCLUSIONS DE CE CHAPITRE	176

I Glossaire

Symbole	Notation		
В	Paramètre de prise en compte de la fraction de surface insensible à la		
	corrosion par metal dsuting		
d	Diamètre de piqûre (m)		
F	Rapport profondeur/diamètre de piqûre		
F _f	Facteur de forme d'une piqûre		
γ	Fréquence de germination (/m²/s)		
F ^s _{piq}	Fraction de surface piquée		
k _d	Vitesse de croissance latérale de piqûre (m/s)		
k _{prof}	Vitesse de croissance en profondeur de piqûre (m/s)		
Ng	Nombre de germes par unité de volume (#/m³)		
Ng	Nombre de germes par unité de surface (#/m²)		
Np	Densité de piqûres (#/m²)		
N ₀	Densité de piqûres (lors d'une germination initiale à t_0) (#/m ²)		
N ₀ ^{eq}	Densité de piqûres équivalente (#/m²)		
р	Profondeur de piqûre (m)		
D	Fraction de surface piquée en prenant en compte une fraction de surface		
•	passive pour la durée de l'analyse		
ρ _{alloy}	Masse volumique de l'alliage (kg/m ³)		
R _v	Ratio de volume piqûre/cylindre, (IV.15)		
S	Aire de la surface étudiée (m ²)		
Sg	Aire d'un germe (m²)		
Sp	Aire d'une piqûre (m²)		
S ^{eq} _p	Aire d'une piqûre équivalente (m²)		
S _{p_i}	Aire d'une piqûre donnée au temps t (m²)		
t	Temps (s)		
t ₀	Temps d'incubation (s)		
θ	Fraction de surface de phase transformée		
V	Fraction volumique de phase transformée		
V _C	Volume corrodé (m ³)		
V _C ^{tot}	Volume corrodé total (m ³)		
V _e	Fraction volumique de phase transformée en considérant qu'il n'y a pas		
	de recouvrement entre les germes		
Vg	Volume d'un germe (m ³)		
Vp	Volume de la piqûre (m ³)		
V _p ^{eq}	Volume d'une piqûre équivalente (m³)		
х	Profondeur de la couche analysée dans les modèles de Mampel et de Johnson-Mehl (m)		

II Introduction

Comme il a été montré dans le Chapitre III, les échantillons des alliages HR120, 800HT et SPS NiFeCr présentent une forte perte de masse. Ces échantillons sont des matériaux chromino-formeurs, et devraient donc être dégradés par piqûration aux défauts de la couche d'oxyde protectrice.

L'étude de la piqûration est intéressante dans le sens où celle-ci est responsable de la perte de masse des échantillons, mais surtout parce qu'elle constitue une attaque localisée, source de concentration de contraintes pouvant conduire à l'initiation de fissures et par conséquent à la ruine d'une installation industrielle sous pression. La corrosion par piqûration peut-être caractérisée par plusieurs paramètres. Le premier est le temps auquel sont observées les premières piqûres en surface de l'échantillon. Il s'agit du temps d'incubation de la piqûration. Le deuxième paramètre est la densité de piqûres par unité de surface, qui quantifie l'attaque globale de l'échantillon. Il est aussi intéressant de suivre un troisième paramètre qui est la cinétique de croissance de chaque piqûre. Finalement, le dernier paramètre à prendre en compte est la morphologie des piqûres. En effet, un échantillon présentant un nombre élevé de piqûres caractérisées par une croissance latérale rapide, peut ne perdre que peu de masse si les piqûres sont peu profondes.

Ce chapitre se concentre sur la modélisation cinétique de la piqûration de l'alliage 800HT sous H.P., les échantillons testés sur le banc d'essai haute pression étant plus fortement dégradés, puis sous P.A. Les mécanismes de corrosion par piqûration seront discutés dans le chapitre suivant.

III Piqûration de l'alliage 800HT exposé à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

III.1 Caractérisation de la piqûration

III.1.1 Analyse de surface

Trois échantillons de 800HT testés dans l'atmosphère de metal dusting sous H.P. sont dégradés par piqûration, comme illustré sur la **Figure IV.1**. Les premières piqûres sont observées pour tous les échantillons au deuxième retrait, soit après 1 147 h d'exposition. Le nombre de piqûres est plus important sur la face externe (orientée vers le tube du four) que sur la face interne (orientée vers l'axe central du porte-échantillon). Les piqûres sont circulaires et ne semblent pas réparties aléatoirement sur la surface, certaines zones ne contenant aucune piqûre.



Figure IV.1 : Macrophotographies optiques des faces (a) externe et (b) interne d'un échantillon de 800HT après 4 966 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. après nettoyage

Une analyse d'image est effectuée en utilisant le logiciel ImageJ sur chacune des macrophotographies prises à chaque retrait, et ce pour les deux faces. De manière à représenter au mieux l'influence du matériau sur la piqûration, et non l'effet de la géométrie des échantillons sur cette dernière, l'analyse de la piqûration décrite ci-après est effectuée sur la surface de l'échantillon située à plus d'un millimètre des bords de celui-ci.

La densité de piqûres sur la face externe est plus importante que sur la face interne quel que soit l'échantillon (**Figure IV.2**). De plus, quasiment toutes les piqûres observées sur les échantillons ont germé dans le même intervalle de temps : la piqûration suit donc une loi de germination initiale, caractérisée par une densité de piqûres N_0 qui sera ensuite indépendante du temps d'exposition. Ce phénomène de germination instantanée a déjà été observée par Nishiyama et al. [57] dans une atmosphère 60CO-26H₂-11,5CO₂-2,5H₂O sous 1 bar à 650°C et par Natesan et Zeng [58] dans une atmosphère 18,4CO-53,4H₂-5,7CO₂-22,5H₂O sous 14,3 bar à 593°C.



Figure IV.2 : Evolution de la densité de piqûres en fonction du temps d'exposition pour les échantillons de 800HT exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. et retirés définitivement après 1 987 h (1), 3 472 h (2) et 4 966 h (3)

Pour chaque face des trois échantillons, la croissance d'une quinzaine de piqûres est suivie. Les piqûres étant circulaires, leur cinétique de croissance est déterminée par un suivi du diamètre.

L'évolution du diamètre en fonction du temps d'exposition, tracée sur la **Figure IV.3**, démontre que la croissance latérale des piqûres suit une loi linéaire. Ceci est cohérent avec de précédentes études sur la cinétique de corrosion par metal dusting, qui présentent des lois linéaires (voir Chapitre I), la piqûration n'étant que l'occurrence de ce phénomène à une

échelle locale. De plus les piqûres suivent une loi de croissance quasiment identique, les courbes étant presque parfaitement parallèles. Un plateau correspondant à un diamètre de piqûre d'environ 0,1 mm est visible pour l'échantillon retiré définitivement après 3 472 h (échantillon 2) et sur la face interne de l'échantillon retiré définitivement après 4 966 h (échantillon 3). Ce plateau s'explique par une période transitoire suivant l'initiation de la piqûre, le temps que le germe croisse pour atteindre une forme circulaire. La cinétique de croissance latérale des piqûres linéaire peut s'exprimer comme :

$$d(t, t_0) = k_d(t - t_0)$$
(IV.1)

avec *d* le diamètre de la piqûre, *t* le temps d'exposition, t_0 le temps d'incubation de la piqûre et k_d la vitesse de croissance latéral de la piqûre.



Figure IV.3 : Evolution du diamètre des piqûres en fonction du temps d'exposition pour les échantillons de 800HT exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. et retirés définitivement après 1 987 h (1), 3 472 h (2) et 4 966 h (3)

La détermination de la vitesse de croissance latérale de piqûre de l'échantillon 1 est moins précise que celle de l'échantillon 2, elle-même moins précise que celle de l'échantillon 3, du fait des temps d'exposition plus courts. Toutefois, les valeurs pour ces trois échantillons sont

très proches. Ceci démontre que la cinétique de croissance latérale des piqûres ne dépend pas de l'échantillon. De plus, l'interpolation de la courbe d'évolution du diamètre permet d'estimer facilement le temps d'incubation de chaque piqûre. Par conséquent, l'analyse d'images et le tracé de l'évolution du diamètre en fonction du temps permettent de déterminer : la densité de piqûres N_0 , le temps d'incubation t_0 et la vitesse de croissance latérale de piqûre k_d . Les données obtenues pour ces trois paramètres sont regroupées dans le *Tableau IV.1*.

<u>Tableau IV.1 :</u> Tableau récapitulatif des densités de piqûres, vitesse de croissance et temps d'incubation moyens relatifs à la piqûration des faces interne et externe des échantillons de 800HT exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

Echantillon de 800HT	Face	Densité de piqûre № après 1147 h (/cm²)	Vitesse de croissance latérale de piqûre k _d (μm/h)	Temps d'incubation moyen t _o (h)
1	Externe	219,4	0,38 ± 0,03	$600 + \frac{400}{50}$
	Interne	22,0	0,39 <u>+</u> 0,03	$600 + \frac{400}{50}$
2	Externe	172,5	0,48 ± 0,01	$1\ 200\ ^{+\ 200}_{-\ 400}$
	Interne	91,6	0,43 <u>+</u> 0,03	$800 \stackrel{+}{_{-100}} \stackrel{200}{_{-100}}$
3	Externe	171,1	0,31 ± 0,01	$1\ 600\ ^{+\ 200}_{-\ 200}$
	Interne	51,1	0,28 ± 0,01	$1\ 000\ ^{+\ 200}_{-\ 300}$

L'évolution de la fraction de surface piquée en fonction de la durée d'exposition semble suivre une courbe en S pour l'échantillon 3 (**Figure IV.4**). La même tendance se dessine pour les échantillons 1 et 2, mais les durées d'exposition sont trop courtes pour l'affirmer avec certitude.



Figure IV.4 : Evolution de la fraction de surface piquée en fonction du temps d'exposition pour les faces interne et externe des échantillons de 800HT 1, 2 et 3 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

Les principales caractéristiques de surface de la piqûration ont pu être déterminées. Toutefois, une analyse en coupe est nécessaire pour identifier la morphologie des piqûres afin d'évaluer le volume de celles-ci, et donc la cinétique de perte de masse.

III.1.2 Analyse en coupe

L'observation en coupe des échantillons montre que les piqûres isolées ont une forme de segment de disque (comme illustré sur la **Figure IV.5.a.**). Le rapport profondeur/diamètre, nommé *F* et calculé sur l'ensemble des piqûres isolées a, comme valeur $0,19\pm0,03, 0,20\pm0,03$ et $0,20\pm0,06$ pour les échantillons 1, 2 et 3, respectivement. La profondeur est donc égale au cinquième du diamètre :

$$F = \frac{p}{d} \cong \frac{1}{5} \tag{IV.2}$$

Cette valeur est proche de celle déterminée par Natesan et Zeng [58] sur des alliages dégradés par metal dusting après 9 700 h (alliages 602CA, 617, 45TM) à 593°C dans une atmosphère 18,4CO-53,4H2-5,7CO-22,5H2O sous 14,3 bar de pression.

Avec l'ajout du temps d'exposition, les piqûres coalescent. Plus la coalescence est importante, plus le fond de la morphologie obtenue s'aplatit, jusqu'à atteindre une forme rectangulaire en coupe (Figure IV.5).



Figure IV.5 : Micrographies optiques en coupe des échantillons de 800HT (a) 1 après 1 987 h dans l'atmosphère de metal dusting sous H.P. et (b) 3 après 4 941 h dans l'atmosphère de metal dusting sous H.P. présentant une forte coalescence des piqûres

Les paramètres surfaciques et volumiques de la piqûration maintenant connus, il est possible de les relier à la perte de masse. Pour ce faire, un modèle de germination-croissance sera utilisé pour modéliser la piqûration à la surface du matériau. Puis celui-ci sera étendu au volume afin de tenter de relier la cinétique de croissance des piqûres à la perte de masse observée.

III.2 Modélisation de la piqûration

III.2.1 Surface

III.2.1.1 Théorie

Le premier modèle statistique utilisé pour représenter la probabilité d'occurrence d'un événement dans un espace défini est le modèle de Poisson [207]. Le modèle statistique le plus communément employé pour décrire le processus de germination et de croissance lors d'une transformation de phase est le modèle phénoménologique de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [208-213]. Ce modèle est utilisé depuis plus de 70 ans du fait de son efficacité et de sa relative simplicité, comme en atteste sa formule :

$$V(t) = 1 - e^{-V_e(t)}$$
 (IV.3)

avec V la fraction volumique de phase transformée, t le temps et V_e la fraction volumique de phase transformée en considérant qu'il n'y a pas de recouvrement entre les germes.

Si le phénomène étudié n'est observé qu'à partir d'un temps t_0 supérieur à 0, cela peut être pris en compte dans la formule (IV.3) en injectant simplement $(t - t_0)$ à la place de t. La puissance du modèle de JMAK tient dans le fait que celui-ci ne dépend que du nombre de germes par unité de volume, N_g , et du volume du germe, V_g . La loi s'écrit alors :

$$V(t, t_0) = 1 - e^{-N_g(t, t_0)V_g(t, t_0)}$$
(IV.4)

La principale limitation de ce modèle réside dans les deux hypothèses sur lequel celui-ci est basé : la germination et la croissance sont supposées isotropes. Cela implique que ce modèle ne peut pas s'appliquer lorsque la germination prend place exclusivement à la surface d'un matériau. Ce problème a été résolu séparément par Johnson et Mehl [209] et par Mampel [212] en considérant une germination en surface suivie d'une croissance isotrope ou quasiisotrope. Le volume de matériau étudié peut ainsi être coupé en couches d'épaisseur dx(**Figure IV.6**), la fraction de surface de phase transformée à la profondeur x, θ , s'exprime alors :

$$\theta(\mathbf{x}, \mathbf{t}, \mathbf{t}_0) = 1 - e^{-N_g^s(\mathbf{x}, \mathbf{t}, \mathbf{t}_0)S_g(\mathbf{x}, \mathbf{t}, \mathbf{t}_0)}$$
(IV.5)

avec N_g^s et S_g le nombre de germes par unité de surface et la surface d'un germe, respectivement. Il est possible d'en déduire le volume représenté par les piqûres en sommant les tranches.



Figure IV.6 : Schéma en coupe représentant le modèle de Mampel, d'après [214]. Sur la Figure sont décrites les situations où plusieurs germinations ont lieu pour des temps d'incubation différents. t représente la durée d'exposition, k_i la constante de croissance (isotrope) des germes (hémisphériques), τ₀, τ₁ et τ₂ les temps d'incubation des germes G₀, G₁ et G₂, x le rayon du germe le plus jeune (G₂) et e₀ la demi-épaisseur de la plaque étudiée.

Les sommes effectuées dans ce modèle ne menant pas à une expression mathématique mais seulement à une solution numérique, et les piqûres ayant une croissance anisotrope dans cette étude (F=0,2), ce modèle ne sera pas utilisé. Un modèle plus simple qui permet de faire des approximations et pouvant s'appliquer à la corrosion par metal dusting sera utilisé : celui d'Evans.

En 1945, Evans [215] a démontré mathématiquement que la fraction de surface recouverte par un film, représentée comme la croissance de disques ayant germé aléatoirement sur la surface, répond à un cas particulier du modèle cinétique de JMAK :

$$\theta(t, t_0) = 1 - e^{-N_g^S(t, t_0)S_g(t, t_0)}$$
(IV.6)

La loi cinétique d'Evans correspond en effet au modèle de Johnson et Mehl [209] et de Mampel [212] uniquement à la surface de l'alliage (c'est-à-dire pour x = 0), ce n'est pas un modèle en volume. Le modèle d'Evans, très simple, représente initialement la possibilité pour

qu'un point *P* ne se retrouve pas à l'intérieur d'un germe au temps *t* c'est-à-dire la probabilité qu'un germe G ne se forme pas à l'intérieur d'un disque P' (**Figure IV.7**). Il a déjà démontré son efficacité pour la modélisation de la cinétique d'oxydation par « breakaway » d'alliages modèles FeNiCr [216].



Figure IV.7 : Représentation de la probabilité de non-recouvrement du point P, d'après [214]

III.2.1.2 Application du modèle à la piqûration par metal dusting

Comme il a été précisé précédemment, nous avons observé que la germination des piqûres peut être considérée comme instantanée une fois le temps d'incubation atteint. Une fois le temps d'incubation passé le nombre de piqûres reste quasiment constant. La densité de piqûres, N_p , peut donc s'exprimer comme :

$$N_{p}(t, t_{0}) = \begin{cases} 0 \text{ pour } t < t_{0} \\ N_{0} \text{ pour } t \ge t_{0} \end{cases}$$
(IV.7)

avec N_0 la densité de piqûres germant une fois le temps d'incubation t_0 atteint.

Comme expliqué précédemment la croissance latérale des piqures se fait à vitesse constante, et l'évolution du diamètre est donc caractérisée par une vitesse de croissance latérale de piqure $k_{\rm d}$. La surface d'une piqure, $S_{\rm p}$, peut donc s'exprimer :

$$S_{p}(t, t_{0}) = \pi \left[\frac{k_{d}}{2}(t - t_{0})\right]^{2}$$
 (IV.8)

Les équations (IV.7) et (IV.8) peuvent être injectées dans l'équation (IV.6) pour $t > t_0$, qui représente alors la fraction de surface piquée F_{pig}^s :

$$F_{\text{piq}}^{s}(t, t_{0}) = 1 - e^{-N_{0}\pi \left[\frac{k_{d}}{2}(t-t_{0})\right]^{2}}$$
(IV.9)

L'application de ce modèle à la piqûration par metal dusting ne peut être réalisée qu'en effectuant plusieurs hypothèses, qui doivent être discutées en fonction des données expérimentales. Premièrement, pour obtenir la formule ci-dessus il est considéré que toutes les piqûres germent à la surface au temps t_0 . Ceci est en accord avec nos observations (**Figure IV.2**). La seconde hypothèse réside dans le fait que les piqûres doivent être circulaires, ce qui est bien le cas dans notre étude (**Figure IV.1**), et que la croissance latérale des piqûres suit une loi cinétique linéaire. Ceci aussi est confirmé par nos observations (**Figure IV.3** et *Tableau IV.1*). La dernière hypothèse sur laquelle est basé ce modèle est la distribution aléatoire des germes sur la surface étudiée. Comme il est bien visible sur la **Figure IV.1**, ceci n'est pas le cas dans notre étude. Certaines parties de la surface ne sont pas attaquées, tandis que les bords des échantillons semblent plus sensibles à la corrosion. Ce dernier point peut donc être une source d'erreur dans notre modèle. Toutefois, comme il a été précisé auparavant, l'étude de la piqûration est effectuée en excluant les bords de l'échantillon pour déterminer la

piqûration du matériau, et non de l'échantillon. Ceci devrait limiter l'erreur due à l'attaque préférentielle des bords.

Le modèle représenté par l'équation (IV.9) a alors été appliqué aux trois échantillons de 800HT en utilisant les données regroupées dans le *Tableau IV.1*. Les résultats de cette modélisation sont visibles sur la **Figure IV.8**. Tandis que le modèle représente bien la fraction de surface piquée expérimentale de l'échantillon 2, la fraction de surface piquée modélisée pour l'échantillon 1 et, de manière bien plus évidente, pour l'échantillon 3, évolue plus rapidement que les données mesurées.



Figure IV.8 : Fractions de surface piquée expérimentale (symboles) et simulée (courbes) des échantillons de 800HT (a et b) 1, (c et d) 2 et (e et f) 3 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. pour les faces externe (losanges verts) et interne (carrés oranges)

Pour mieux représenter les données expérimentales, un nouveau paramètre, *B*, est injecté dans l'équation (IV.9) :

$$P(t, t_0) = B.F_{piq}^{s}(t, t_0) = B\left(1 - e^{-\pi N_0 \left(\frac{k_d}{2}\right)^2 (t - t_0)^2}\right)$$
(IV.10)

Ce paramètre prend en compte la possibilité qu'une partie de la surface ne soit pas sensible à la corrosion par metal dusting durant la durée de l'expérience, comme il est observé dans cette étude (Figure IV.1). Il peut être considéré comme une variable d'ajustement choisie pour obtenir la meilleure représentation des données pour les deux faces des échantillons 1 et 3. Ce paramètre a un sens physique, puisqu'il s'agit de la fraction de surface maximale attaquée par metal dusting. Il pourrait être directement observé si les expériences étaient suffisamment longues.

L'ajustement de ce paramètre permet de mettre en évidence que 85 % de la surface est sensible à la corrosion par metal dusting pour les deux échantillons (**Figure IV.9**). La très bonne correspondance entre les données expérimentales et le modèle d'Evans indique que l'hypothèse des germes répartis aléatoirement est vérifiée lorsqu'appliquée à la surface réactive, c'est-à-dire 85-100% de la surface étudiée selon l'échantillon. Cela démontre bien que les paramètres de piqûration sont liés au matériau corrodé et non à l'échantillon.



Figure IV.9 : Fractions de surface piquée expérimentale (symboles) et simulée (courbes) des échantillons de 800HT (a et b) 1 et (c et d) 3 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. pour les faces externe (losanges verts) et interne (carrés oranges) en considérant une fraction de surface piquée maximale de 85%

Pour résumer, il a été démontré qu'une modélisation simple de la piqûration en surface est possible en ne connaissant que quelques paramètres aisément mesurables, que sont la densité de piqûres N_0 , et la vitesse de croissance latérale de piqûre k_d . La variable d'ajustement *B* permet de prendre en compte la possibilité que toute la surface étudiée ne soit pas réactive. Le temps d'incubation t_0 est également une variable d'ajustement permettant de décaler l'application du modèle même si la piqûration ne débute pas immédiatement.

Pour pouvoir relier la piqûration à la dégradation des échantillons (pertes de masse expérimentales), il est nécessaire d'étendre le modèle actuel au volume des piqûres. de plus,

les matériaux structuraux corrodés par metal dusting devant résister à de fortes contraintes mécaniques en service, Il est très intéressant de relier la fraction de surface corrodée à une profondeur d'attaque p'dans le cas d'un tuyau sous pression).

III.2.2 Croissance des piqûres en volume

L'évaluation de la perte de masse d'un matériau peut être modélisée en considérant différentes hypothèses. Comme il a été vu dans la Partie III.1.2, la profondeur d'une piqûre est proportionnelle à son diamètre, Ce rapport de proportionnalité est identique pour les trois échantillons, et par conséquent constant au cours du temps. En combinant les équations (IV.1) et (IV.2), la profondeur de piqûre en fonction du temps d'exposition s'exprime :

$$p(t, t_0) = F.d(t, t_0) = F.k_d(t - t_0)$$
(IV.11)

Pour déterminer le volume d'une piqûre, il est nécessaire de connaître la relation entre sa surface et son volume. Les piqûres observées en surface sont circulaires tandis qu'en coupe celles-ci forment des segments de disque. La représentation en volume des piqûres peut donc être considérée comme une calotte sphérique. Le volume d'une piqûre, V_p , peut alors s'exprimer :

$$V_{p}(t, t_{0}) = \frac{\pi p(t, t_{0})}{6} \left[3 \left(\frac{d(t, t_{0})}{2} \right)^{2} + \left(d(t, t_{0}) \right)^{2} \right]$$
(IV.12)

Le rapport volume/surface d'une piqure peut être calculé avec les équations (IV.12) et (IV.8) :

$$\frac{V_{p}(t,t_{0})}{S_{p}(t,t_{0})} = p(t,t_{0}) \left[\frac{1}{2} + \frac{2}{3} \left(\frac{p(t,t_{0})}{d(t,t_{0})}\right)^{2}\right]$$
(IV.13)

Cette relation peut être simplifiée en remplaçant $p(t, t_0)$ par son expression (équation (IV.11)) :

$$\frac{V_{p}(t,t_{0})}{S_{p}(t,t_{0})} = F_{f} \cdot k_{d}(t-t_{0})$$
(IV.14)

avec F_f le facteur de forme de la piqûre. Ce paramètre dépend du rapport profondeur/diamètre de la piqûre, F, et du rapport entre le volume d'une piqûre et celui d'un cylindre R_V , (c'est-à-dire le volume maximal d'une piqûre) :

$$F_f = F. R_V \tag{IV.15}$$

Pour une morphologie en cylindre R_V est égal à 1 et par conséquent F_f vaut F. Pour une morphologie de piqûre en forme de calotte sphérique, le rapport des volumes R_V s'exprime comme :

$$R_{V} = \frac{V_{p}}{pS_{p}} = \frac{1}{2} + \frac{2}{3}F^{2}$$
(IV.16)

III.2.3 Modèles volumiques de la piqûration

Différents modèles peuvent être utilisés pour calculer le volume total des piqûres, selon leur morphologie. Différents modèles géométriques, résumés sur la **Figure IV.10**, sont considérés afin d'identifier celui qui représente au mieux les données expérimentales.



Figure IV.10 : Résumé des différents modèles cinétiques pour la piqûration de surface et leur extension au volume

III.2.3.1 Modèle I : Croissance de N₀ piqûres par unité de surface ayant une forme de calotte sphérique

Comme il a été vu, les piqûres isolées ont une forme de calotte sphérique (**Figure IV.5**) et la piqûration est caractérisée par la germination initiale de N_0 piqûres par unité de surface au temps t_0 . La manière la plus simple de modéliser la perte de masse consiste à considérer la croissance isolée de ces piqûres, en négligeant la coalescence (Modèle I sur la **Figure IV.10**). La fraction de surface piquée, θ , s'exprime alors comme la somme de la surface de chaque piqûre, $S_{p i}$:

$$\theta(t, t_0) = \sum_{i=1}^{N_0} \frac{S_{p,i}(t, t_0)}{S}$$
(IV.17)

avec S la surface étudiée. $S_{p i}$ étant donnée par l'équation (IV.8), il en découle :

$$\theta(t, t_0) = N_0 \pi \left(\frac{k_d}{2} (t - t_0)\right)^2$$
(IV.18)

Connaissant la vitesse de croissance latérale des piqûres k_d , le temps d'incubation t_0 et la morphologie des piqûres (équation (IV.15)), le volume corrodé par unité de surface, V_c/S , peut s'exprimer :

$$\frac{V_{\rm C}}{\rm s}(t,t_0) = \theta(t,t_0)F_{\rm f}k_{\rm d}(t-t_0) = \frac{1}{4}\pi N_0F_{\rm f}[k_{\rm d}(t-t_0)]^3 \tag{IV.19}$$

Pour obtenir le volume corrodé total par unité de surface, $V_{\rm C}^{\rm tot}/s$, il faut prendre en compte les deux faces de l'échantillon, les paramètres de piqûration étant différents (*Tableau IV.1*) :

$$\frac{\mathbf{V}_{C}^{\text{tot}}}{S}\left(\mathbf{t}, \mathbf{t}_{0}^{\text{ext}}, \mathbf{t}_{0}^{\text{int}}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{\mathbf{V}_{C}^{\text{ext}}}{S}\left(\mathbf{t}, \mathbf{t}_{0}^{\text{ext}}\right) + \frac{\mathbf{V}_{C}^{\text{int}}}{S}\left(\mathbf{t}, \mathbf{t}_{0}^{\text{int}}\right)\right)$$
(IV.20)

avec t_0^{ext} et t_0^{int} les temps d'incubation de la piqûration sur les face externe et interne, respectivement. En injectant l'équation (IV.19) dans l'équation (IV.20), le volume corrodé total, V_C^{tot}/S , s'exprime :

$$\frac{v_{c}^{\text{tot}}}{s}(t, t_{0}^{\text{ext}}, t_{0}^{\text{int}}) = \frac{1}{8}\pi F_{f} \left[N_{0}^{\text{ext}} \left(k_{d}^{\text{ext}}(t - t_{0}^{\text{ext}}) \right)^{3} + N_{0}^{\text{int}} \left(k_{d}^{\text{int}}(t - t_{0}^{\text{int}}) \right)^{3} \right]$$
(IV.21)

et il est aisément possible d'exprimer la perte de masse par unité de surface de l'échantillon, $\Delta m/S$:

$$\frac{\Delta m}{S}(t, t_0^{\text{ext}}, t_0^{\text{int}}) = -\rho_{\text{all}} \frac{V_C^{\text{tot}}}{S}(t, t_0^{\text{ext}}, t_0^{\text{int}})$$
(IV.22)

avec ρ_{all} la densité de l'alliage corrodé. En combinant les équations (IV.21) et (IV.22), la perte de masse peut aussi s'exprimer sous la forme :

$$\frac{\Delta m}{S} \left(t, t_0^{ext}, t_0^{int} \right) = -\frac{1}{8} \rho_{all} \pi F_f \left[N_0^{ext} \left(k_d^{ext} (t - t_0^{ext}) \right)^3 + N_0^{int} \left(k_d^{int} \left(t - t_0^{int} \right) \right)^3 \right]$$
(IV.23)

En comparant les pertes de masse modélisées et expérimentales, **Figure IV.11**, il est bien visible que les cinétiques de perte de masse calculées représentent bien les données expérimentales aux premiers instants de la dégradation mais divergent de l'expérience pour des durées plus importantes. Ce résultat est attendu puisque le Modèle I ne prend pas en compte la coalescence des piqûres tandis que celle-ci devient de plus en plus importante avec le temps (**Figure IV.1**).



Figure IV.11 : Variation de masse expérimentale (symboles) et perte de masse simulée avec le Modèle I (courbe) pour les échantillons de 800HT (a) 1, (b) 2 et (c) 3 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

III.2.3.2 <u>Modèle II : Coalescence en surface de piqûres ayant une forme de calotte</u> <u>sphérique</u>

La prise en compte dans les trois dimensions de la coalescence des piqûres complexifie les expressions mathématiques. Pour tout de même prendre en compte la coalescence de surface sans nécessiter de calculs complexes, le Modèle II est proposé (voir Figure IV.10). Dans ce modèle les piqûres sont considérées en volume comme des calottes sphériques isolées, sans coalescences, mais pour une fraction de surface qui elle prend en compte la coalescence, P, est rapportée à une densité de piqûres équivalente par unité de surface piquée et la même profondeur de piqûre qu'un modèle qui prendrait en compte la coalescence en volume. N_0^{eq} est donc plus petit que N_0 (c'est-à-dire quand la coalescence n'est pas prise en compte). Toutefois, comme le Modèle II néglige la coalescence en volume, le volume des piqûres est

sous-estimé par la modélisation. La surface d'une piqûre équivalente, $S_{\rm p}^{\rm eq}$, est aisément calculée via :

$$S_{p}^{eq}(P, t, t_{0}) = \frac{P(t, t_{0})}{N_{0}^{eq}(P, t, t_{0})}$$
(IV.24)

Connaissant la morphologie des piqûres et leur profondeur, le volume équivalent moyen d'une piqûre, V_p^{eq} , peut être exprimé comme :

$$V_{p}^{eq}(P,t,t_{0}) = S_{p}^{eq}(P,t,t_{0}).F_{f}.k_{d}(t-t_{0}) = \frac{P(t,t_{0})}{N_{0}^{eq}(P,t,t_{0})}F_{f}.k_{d}(t-t_{0})$$
(IV.25)

Le volume corrodé total équivalent par unité de surface, $V_{\rm C}^{\rm eq_tot}/S$, est la somme de tous ces volumes divisée par la surface analysée :

$$\frac{v_{c}^{eq_tot}}{s}(t,t_{0}) = N_{0}^{eq}(P,t,t_{0})V_{c}^{eq}(P,t,t_{0})$$

$$= N_{0}^{eq}(P,t,t_{0})\frac{P(t,t_{0})}{N_{0}^{eq}(P,t,t_{0})}F_{f} \cdot k_{d}(t-t_{0}) = P(t,t_{0})F_{f} \cdot k_{d}(t-t_{0})$$
(IV.26)

En injectant l'équation (IV.26) dans l'équation (IV.22), il est possible d'exprimer la perte de masse sans considérer explicitement la coalescence des piqûres :

$$\frac{\Delta m}{s} (t, t_0^{ext}, t_0^{int}) = -\rho_{all} \frac{V_c^{eq_tot}}{s} (t, t_0^{ext}, t_0^{int})$$

$$= -\frac{1}{2} \rho_{all} F_f \Big[P^{ext}(t, t_0^{ext}) \cdot k_d^{ext} \cdot (t - t_0^{ext}) + P^{int}(t, t_0^{int}) \cdot k_d^{int} \cdot (t - t_0^{int}) \Big]$$

$$(IV.27)$$

La Figure IV.12 montre que la perte de masse calculée avec le Modèle II augmente moins rapidement qu'avec le Modèle I (Figure IV.11). Cela est attendu puisque le Modèle II prend en compte la coalescence de surface. Bien que la coalescence en volume ait été négligée, le Modèle II représente les données expérimentales avec une bonne précision. Ceci montre que l'effet de la coalescence en volume sur la perte de masse est négligeable pour les fractions de surface piquée obtenue pour ces échantillons.



Figure IV.12 : Variation de masse expérimentale (symboles) et perte de masse simulée avec le Modèle II (courbe) pour les échantillons de 800HT (a et b) 1, (c et d) 2 et (e et f) 3 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

III.2.3.3 <u>Modèle III : Coalescence en surface des piqûres ayant une forme de</u> cylindre droit

Comme il peut être observé sur la micrographie en coupe de l'échantillon 1 (**Figure IV.5.b.**), la morphologie des piqûres coalescées s'éloigne de la calotte sphérique. En effet, lorsque les piqûres coalescent, le fond de celles-ci s'aplatit. La forme résultante peut être approximée par celle d'un cylindre. La morphologie en cylindre^{*} ne dépend pas de la forme de la piqûre en surface et est caractérisée par un ratio volumique R_V de 1 et donc par un facteur de forme F_f égal à *F* (Modèle III sur la **Figure IV.10**). Pour une surface entièrement attaquée, la géométrie des piqûres se confond avec celle d'un cylindre droit. En considérant que cette morphologie est présente dès la germination, il est possible d'exprimer le volume corrodé total par unité de surface en utilisant la fraction de surface obtenue via l'équation (IV.10) :

^{*} Un cylindre n'a pas forcément un cercle comme courbe directrice

$$\frac{V_{C}^{\text{tot}}}{S}(t,t_{0}) = \frac{1}{2} F_{f} \Big[P^{\text{ext}}(t,t_{0}^{\text{ext}}) \cdot k_{d}^{\text{ext}}(t-t_{0}^{\text{ext}}) + P^{\text{int}}(t,t_{0}^{\text{int}}) \cdot k_{d}^{\text{int}}(t-t_{0}^{\text{int}}) \Big]$$
(IV.28)

La perte de masse de l'échantillon peut ainsi être obtenue en injectant l'équation (IV.28) dans l'équation (IV.22) :

$$\frac{\Delta m}{S} (t, t_0^{ext}, t_0^{int}) = -\rho_{all} \frac{V_C^{tot}(t, t_0^{ext}, t_0^{int})}{S}$$

$$= -\frac{1}{2} \rho_{all} F_f [P^{ext}(t, t_0^{ext}) \cdot k_d^{ext}(t - t_0^{ext}) + P^{int}(t, t_0^{int}) \cdot k_d^{int}(t - t_0^{int})]$$

$$(IV.29)$$

Ce modèle prenant en compte une coalescence en volume complète et immédiate, la perte de masse modélisée est bien plus rapide que la variation de masse expérimentale en début d'expérience (Figure IV.13).

III.2.3.4 <u>Modèle IV : Modèle conservatif pour des piqûres ayant une forme de</u> cylindre droit

Pour le dimensionnement de structures, il peut être intéressant d'anticiper le pire scénario, c'est-à-dire lorsque le matériau ne peut plus maintenir une couche d'oxyde protectrice après le temps d'incubation. L'alliage est alors dégradé par une corrosion généralisée (Modèle IV sur la **Figure IV.10**). Ce scénario peut être modélisé en exprimant la fraction de surface piquée comme une fonction échelon pour chacune des deux faces :

$$P^{\text{ext}}(t, t_0^{\text{ext}}) = \begin{cases} 0 \text{ pour } t < t_0^{\text{ext}} \\ 1 \text{ pour } t > t_0^{\text{ext}} \end{cases} \text{ et } P^{\text{int}}(t, t_0^{\text{int}}) = \begin{cases} 0 \text{ pour } t < t_0^{\text{int}} \\ 1 \text{ pour } t > t_0^{\text{int}} \end{cases}$$
(IV.30)

La variation de masse résultante peut alors être exprimée en injectant l'équation (IV.30) dans l'équation (IV.22) :

$$\frac{\Delta m}{S}(t, t_0^{ext}, t_0^{int}) = \begin{cases} -\frac{1}{2}\rho_{all}F_f\left[P^{\min(t_0^{ext}, t_0^{int})}\left(t, t_0^{\min(t_0^{ext}, t_0^{int})}\right).k_d^{\min(t_0^{ext}, t_0^{int})}\left(t - t_0^{\min(t_0^{ext}, t_0^{int})}\right)\right] \\ pour \min(t_0^{ext}, t_0^{int}) < t < \max(t_0^{ext}, t_0^{int}) \\ -\frac{1}{2}\rho_{all}F_f\left[P^{ext}(t, t_0^{ext}).k_d^{ext}(t - t_0^{ext}) + P^{int}(t, t_0^{int}).k_d^{int}(t - t_0^{int})\right] \\ pour t > \max(t_0^{ext}, t_0^{int}) \end{cases}$$
(IV.31)

Comme il est visible sur la **Figure IV.13**, la perte de masse calculée avec le Modèle IV évolue beaucoup plus rapidement que les données expérimentales pour des temps d'exposition courts. Toutefois, la variation de masse expérimentale devrait rejoindre la courbe modélisée lorsque la surface sera entièrement attaquée. Aucune donnée expérimentale n'étant disponible pour de si longues durées ce qui ne permet pas de le vérifier. Cependant, le Modèle III rejoint le modèle IV pour de longs temps d'exposition. La jonction entre les deux modèles (point J sur la **Figure IV.13**) représente donc la durée nécessaire pour obtenir une fraction de surface piquée de 100%. Ceci valide l'intérêt de ce dernier modèle, très simple, pour les extrapolations à des temps très longs et pour la prévision de durée de vie.



Figure IV.13 : Variation de masse expérimentale (symboles) et perte de masse simulée avec le Modèle III (courbe pleine) et le modèle IV (courbe pointillée) pour les échantillons de 800HT (a et b) 1, (c et d) 2 et (e et f) 3 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

III.2.3.5 <u>Modèle complet : prise en compte de l'évolution de la coalescence en</u> surface et en volume

Bien que l'utilisation d'un modèle complet prenant en compte l'évolution de la coalescence n'ait pas été développé ici du fait du manque de données, les temps d'exposition n'ayant pas été suffisants, il est important de préciser que le développement d'un modèle complet est idéal. Il peut toutefois être remarqué que les Modèles II et III préfigurent ce modèle complet. En effet, le Modèle II représente les données expérimentales lorsque la coalescence en volume est négligeable, tandis que le Modèle III représente la borne inverse, lorsque toutes les piqûres coalescent (**Figure IV.14**). Le modèle complet ne représenterait donc que l'évolution du Modèle II au Modèle III, c'est-à-dire toute l'évolution du facteur de forme $F_{\rm f}$ de la valeur de la calotte sphérique $\left({\rm F_f}={\rm F}\left[\frac{1}{2}+\frac{2}{3}{\rm F}^2\right]\right)$ à celle définissant le cylindre (${\rm F_f}={\rm F}$).



Figure IV.14 : Représentation du modèle complet (courbe pointillée verte) permettant de simuler l'évolution de la piqûration, depuis des piqûres non coalescées (Modèle II, courbe continue bleue) à des piqûres entièrement coalescées (Modèle III, courbe continue rouge). F_f est le facteur de forme des piqûres du modèle complet et F_f^{II} et F_f^{III} les facteurs de forme des modèles II et III

III.2.3.6 Intérêt industriel

L'intérêt d'une telle étude pour l'industrie réside en la détermination de la profondeur via une analyse de surface, c'est-à-dire le suivi de la dégradation par une caractérisation nondestructive. Il est alors possible, par cette simple étude de la surface, d'estimer globalement l'épaisseur résiduelle ou bien au niveau de la piqûre la plus avancée (**Figure IV.15**).

Pour ce faire, il faut déterminer les paramètres cinétiques (B, k_d , t_0 , N_0) à partir des données expérimentales pour des durées relativement courtes, en utilisant le Modèle II puisqu'il simule le mieux les temps courts. Ces données peuvent ensuite être utilisées dans le Modèle III ou le Modèle IV qui prédisent le mieux les temps longs, pour vérifier la précision et la stabilité des paramètres, et donc l'épaisseur résiduelle.



Figure IV.15 : Modèle d'abaque d'estimation de la durée de vie résiduelle par étude de la fraction de surface piquée

III.3 Conclusions sur la modélisation de l'essai sous H.P.

La dégradation par piquration des échantillons sous H.P. a pu être reliée à plusieurs paramètres clefs : la densité de piqures N_0 , la vitesse de croissance latérale de piqure k_d , le

temps d'incubation t_0 et le facteur de forme de la piqûre F_f . L'utilisation de ces paramètres a permis de mettre en place un modèle de germination-croissance prenant en compte la coalescence des piqûres en surface. Il a aussi été démontré que la coalescence en volume était négligeable pour les durées d'exposition de l'étude. La modélisation en volume a permis de modéliser les pertes de masse expérimentales dans le but d'anticiper l'évolution de la dégradation d'un matériau. Ce travail a par ailleurs démontré que la coalescence en volume des piqûres était négligeable dans cette étude, et ce même pour des fractions de surface piqué importantes. Un modèle complet, représentant la piqûration autant en surface qu'en volume est cependant nécessaire pour des durées d'exposition supérieures. Ce travail d'analyse de la piqûration a un intérêt scientifique, la piqûration étant le mode principal de dégradation des alliages étudiés. Mais cette analyse a aussi un intérêt industriel en permettant d'estimer le comportement la durée de vie résiduelle d'un matériau en service selon une méthode non destructive, réduisant ainsi les coûts de maintenance ainsi que la fréquence des incidents.

L'étude de la piqûration de l'alliage 800HT dans les conditions sous H.P. a parfaitement représenté les données expérimentales obtenues. Il est intéressant d'effectuer la même étude pour cet alliage lorsqu'il est exposé à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

IV Piqûration de l'alliage 800HT exposé à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

IV.1 Données expérimentales

L'alliage 800HT étudié dans l'atmosphère de metal dusting sous P.A. est testé selon les sens de prélèvement transverse et longitudinal dans le barreau. Deux échantillons de chaque direction sont introduits dans le banc d'essai. Ceux-ci sont également dégradés par piqûration, quel que soit le sens de prélèvement. Le nombre de piqûres est plus important sur la face interne (faisant face à l'axe central du porte-échantillon) que sur la face externe (faisant face au tube du four). Les piqûres sont aussi circulaires, et ne semblent pas non plus être réparties aléatoirement sur la surface, certaines zones ne contenant aucune piqûre (Figure IV.16). Les piqûres visibles sur l'échantillon prélevé dans le sens transverse ont de plus grands diamètres que celles qui apparaissent sur l'échantillon prélevé dans le sens transverse (Figure IV.17). En effet, les piqûres détectées sur les matériaux prélevés dans le sens transverse ont germé après 1 500 h à 2 500 h d'exposition, contre 1 700 h à 3 000 h pour les échantillons prélevés dans le sens longitudinal.



Figure IV.16 : Macrophotographies optiques des faces externe et interne des échantillons de 800HT (a et b) transverse 1 et (c et d) longitudinal 2 après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. après nettoyage

Bien que circulaires, la morphologie des piqûres est très différente de celle observée sur les échantillons exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P (Figure IV.1).En effet, celles-ci sont composées de multiples anneaux de corrosion. L'analyse topographique réalisée sur l'échantillon de 800HT transverse 1 (Figure IV.18) montre que certains anneaux de corrosion sont situés au-dessus de la surface initiale, tandis que d'autres anneaux croissent en profondeur. Les parties les plus profondes de la piqûre présentée sur la Figure IV.18 sont situées à 70 µm en deçà de la surface initiale.


Figure IV.17 : Evolution de la densité de piqûres en fonction du temps d'exposition pour les faces externes (courbes vertes) et internes (courbes oranges) des échantillons de 800HT prélevés dans les sens transverse (symboles pleins) et longitudinal (symboles vides) exposés à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

La densité de piqûres est souvent plus importante sur la face interne. De plus, contrairement aux résultats obtenus sous H.P., les piqûres ne germent pas toutes simultanément (Figure IV.17). Il s'agit donc ici non pas d'un processus de germination initiale comme pour les échantillons exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P., mais d'un processus de germination continue qui pourrait être représenté par une cinétique linéaire :

$$N_{p}(t, t_{0}) = \gamma. (t - t_{0})$$
(IV.32)

avec γ la fréquence de germination.

Cette germination continue, qui pourrait se ramener à une activation progressive des défauts de la couche d'oxyde, est plutôt à rapprocher à l'évolution de la proportion de graphite dans l'oxyde. En effet, sur la **Figure III.12** une augmentation de la quantité de graphite avec la durée d'exposition est visible. Cette proportion plus importante peut signifier une augmentation de la concentration de défauts dans la couche d'oxyde, l'inclusion de carbone pouvant être un défaut de protection à l'origine de la dégradation par metal dusting selon Röhnert et *al.* [52]. Il faut cependant remarquer, au regard de la densité de piqûres sur les faces internes des échantillons de 800HT transverse 1 et longitudinal 1, que la piqûration de ces faces semble présenter un comportement hybride (**Figure IV.17**).



Figure IV.18 : Images topographiques d'une piqûre sur la face interne de l'échantillon de 800HT transverse 1 après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

La croissance des piqûres a une fois de plus été suivie au cours du temps d'exposition pour chaque face des échantillons. La croissance latérale des piqûres formées dans l'atmosphère de metal dusting sous P.A. suit une loi linéaire, comme pour le test sous H.P., et obéit donc à la loi définie par l'équation (IV.1) (**Figure IV.19**). Les vitesses de croissance latérale de piqûre k_d et les temps d'incubation t_0 peuvent alors être déterminés. Toutefois, les échantillons prélevés dans le sens longitudinal étant moins attaqués, les valeurs obtenues peuvent conduire à d'une erreur importante, le nombre de piqûres étant plus réduit. De ce fait, la modélisation de la piqûration ne sera effectuée que pour le sens de prélèvement transverse. Comme pour les résultats obtenus lors du test sous H.P., un palier est présent sur l'évolution du diamètre en fonction du temps. Il ne sera pas pris en compte dans les mesures, comme lors du traitement des données sous H.P. Il faut également noter, sur la face externe de l'échantillon de 800HT transverse 2, que les premières piqûres ont arrêté de croître (**Figure IV.19.c.**), preuve de la capacité de l'alliage à reformer un oxyde protecteur.



Figure IV.19 : Evolution du diamètre des piqûres en fonction du temps d'exposition pour les échantillons de 800HT transverse (a et b) 1 et (c et d) 2 et longitudinal (e et f) 1 et (g et h) 2 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

Les différents paramètres cinétiques obtenus pour les échantillons prélevés dans le sens transverse sont regroupés dans le *Tableau IV.2*. Tandis que pour les échantillons exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. les paramètres de piqûration avaient des valeurs proches, les données des échantillons exposés à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

présentent une variation plus importante, ce qui augmente l'incertitude sur les valeurs moyennes.

<u>Tableau IV.2 :</u> Tableau récapitulatif des densités de piqûres, vitesse de croissance et temps d'incubation de la piqûration pour les faces interne et externe pour les échantillons de 800HT trans 1 et 2 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

Echantillon de 800HT	Face	Loi de germination	Vitesse de croissance latérale de piqûre kd (µm/h)	Temps d'incubation t ₀ (h)
trans 1	Externe	$\frac{\text{Germination continue :}}{\gamma=0,0081 \text{ (/cm}^2/\text{h)}}$	0,82 ± 0,02	1300 ± 100
	Interne	$\begin{tabular}{lllllllllllllllllllllllllllllllllll$	1,05 ± 0,04	1400 <u>+</u> 50
	Externe	<u>Germination continue :</u> γ=0,004 (/cm²/h)	0,58 ± 0,03	$1\ 600\ ^{+\ 200}_{-\ 100}$
trans 2	Interne	<u>Germination continue :</u> γ=0,008 (/cm²/h)	0,34 ± 0,06	$2\ 300\ ^{+\ 300}_{-\ 700}$

IV.1.1 Modélisation de la piqûration

IV.1.1.1 Surface

Dans le cas d'une germination continue, l'évolution de la fraction de surface piquée P (équation (IV.10)) s'exprime :

$$P(t, t_0) = B\left(1 - e^{-\gamma \cdot \pi \left(\frac{k_d}{2}\right)^2 (t - t_0)^3}\right)$$
(IV.33)

La face interne de l'échantillon transverse 1 présentant une germination suivant trois lois, l'expression de l'évolution de la fraction de surface piquée résulte de leur combinaison, chacune ayant son propre temps d'incubation. Au terme mathématique d'une première germination continue initiée à $t_{0_1} = 1400$ h se rajoute donc le terme de germination initiale à partir de $t_{0_2} = 2500$ h puis un second terme de germination continue à partie de $t_{0_3} = 3000$ h:

$$P(t, t_{0}) = B(1 - e^{-\pi G})$$
(IV.34)
avec $G = \gamma_{1} \left(\frac{k_{d}}{2}\right)^{2} (t - t_{0_{-}1})^{3}$ pour $t_{0_{-}1} < t < t_{0_{-}2}$
$$= \gamma_{1} \left(\frac{k_{d}}{2}\right)^{2} (t - t_{0_{-}1})^{3} + N_{0_{-}2} \left[\frac{k_{d}}{2}(t - t_{0_{-}2})\right]^{2} \text{ pour } t_{0_{-}2} < t < t_{0_{-}3}$$
$$= \gamma_{1} \left(\frac{k_{d}}{2}\right)^{2} (t - t_{0_{-}1})^{3} + N_{0_{-}2} \left[\frac{k_{d}}{2}(t - t_{0_{-}2})\right]^{2} + \gamma_{3} \left(\frac{k_{d}}{2}\right)^{2} (t - t_{0_{-}3})^{3} \text{ pour } t_{0_{-}3} < t$$

L'application à la surface du modèle de piqûration permet bien de représenter les données expérimentales pour les deux échantillons de 800HT transverse exposés à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. (Figure IV.20). La différence est assez marquée entre la fraction de surface piquée maximale (définie par le paramètre *B*) des deux faces de l'échantillon 1 de 800HT transverse, 35% de la face externe étant sensible au metal dusting pour les durées d'exposition mises en jeu contre 70% pour la face interne. A l'inverse, le comportement de l'échantillon 2 de 800HT transverse montre un comportement plus homogène, avec 50% de la face externe sensible au metal dusting pour la face interne, ce qui démontre bien l'influence du porte-échantillon sur la réactivité des surfaces.



Figure IV.20 : Fractions de surface piquée expérimentale (symbole) et simulée (courbes) pour les faces externe et interne des échantillons de 800HT transverse (a et b) 1 et (c et d) 2 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous *P.A.*

Le modèle de germination-croissance représentant bien la piqûration en surface même lors de processus de germination plus complexes, il ne reste plus qu'à étendre ce modèle au volume pour représenter la perte de masse.

IV.1.1.2 Volume

Les piqûres n'ont pas une morphologie avec un volume bien défini, la corrosion en profondeur étant localisée à quelques anneaux de corrosion (**Figure IV.18**). Le Modèle III considérant une morphologie cylindrique de piqûre est utilisé dans un souci de simplification, malgré un volume fortement surestimé (voir **Figure IV.13** pour les échantillons exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.).

La profondeur maximale des piqûres est connue à 4 000 h (**Figure IV.18**), de même que le temps d'incubation. En faisant l'hypothèse que la piqûre croît en profondeur dès la germination, la profondeur peut s'exprimer sous la forme :

$$p(t, t_0) = k_{prof}(t - t_0)$$
 (IV.35)

Ainsi, le volume corrodé total par unité de surface, considérant les piqûres comme cylindriques, s'exprime :

$$\frac{v_{c}^{\text{tot}}}{s}(t,t_{0}) = \frac{1}{2} \Big[P^{\text{ext}}(t,t_{0}^{\text{ext}}) k_{\text{prof}}^{\text{ext}}(t-t_{0}^{\text{ext}}) + P^{\text{int}}(t,t_{0}^{\text{int}}) k_{\text{prof}}^{\text{int}}(t-t_{0}^{\text{int}}) \Big]$$
(IV.36)

La perte de masse résultante peut alors être modélisée :

$$\frac{\Delta m}{S}\left(t, t_0^{ext}, t_0^{int}\right) = -\frac{1}{2}\rho_{all}\left[P^{ext}(t, t_0^{ext})k_{prof}^{ext}(t - t_0^{ext}) + P^{int}\left(t, t_0^{int}\right)k_{prof}^{int}\left(t - t_0^{int}\right)\right]$$
(IV.37)

Malgré une surestimation du volume des piqûres, et donc de la perte de masse du fait de l'hypothèse de la forme en cylindre des piqûres, la perte de masse calculée est beaucoup plus faible que la variation de masse expérimentale (Figure IV.21). Cet écart très marqué s'explique par la zone d'analyse utilisée pour obtenir les données de piqûration. En effet, comme il a été dit précédemment, la surface située à moins d'un millimètre du bord n'est pas prise en compte. Or, il est évident que les échantillons sont majoritairement attaqués sur les bords (Figure IV.16). Il serait donc très intéressant de comparer les valeurs de perte de masse calculées à partir des modèles à des données expérimentales déterminées pour des échantillons ayant un rapport surface/volume très important, comme des tubes.



Figure IV.21 : Variation de masse expérimentale (symboles) et perte de masse modélisée avec le Modèle III (courbe pleine) des échantillons de 800HT transverse (a) 1 et (b) 2 exposés à l'atmosphère de metal dsuting sous *P.A.*

IV.2 Conclusions sur la modélisation de l'essai sous P.A.

Tandis que la modélisation de la piqûration s'attache à simuler l'attaque du matériau, le suivi de la variation de masse des échantillons est tributaire de la géométrie des échantillons. Ceci est particulièrement bien mis en évidence pour l'essai sous P.A., les échantillons étant majoritairement attaqués sur les bords.

Les échantillons exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. sont apparu moins sensibles à une attaque préférentielle des bords. Ceci peut s'expliquer par une atmosphère plus agressive donnant lieu à une attaque répartie de manière relativement uniforme sous H.P. Les bords sont des zones d'appauvrissement accéléré en chrome du fait du rapport surface/volume plus important. Ce sont également des zones qui subissent des sollicitations mécaniques plus importantes lors de la croissance de la couche d'oxyde et lors du cyclage thermique. Ceci y favorise l'initiation de la dégradation. Cette agressivité moindre de l'atmosphère de metal dusting sous P.A. se retrouve également au niveau des temps d'incubation qui sont beaucoup plus importantes que sous H.P. Cependant, les vitesses de croissance latérale de piqûre sont plus importantes sous P.A. Une étude approfondie est donc nécessaire. Elle sera présentée au chapitre suivant.

La variation de masse peut être utilisée pour classer des matériaux selon leur résistance au metal dusting, que ceux-ci subissent une corrosion généralisée ou non. Toutefois, dans le cas d'alliages capables de former une couche d'oxyde protectrice, c'est-àdire qui sont dégradés par piqûration, la détermination des paramètres de la piqûration permettra une analyse plus juste de la résistance au metal dusting des matériaux testés.

V Conclusions de ce chapitre

Dans ce chapitre, la cinétique de dégradation de la surface par piqûration des échantillons a pu être représentée par quelques paramètres clefs : la loi de germination des piqûres, initiale (N_0) ou continue (γ) , la vitesse de croissance latérale des piqûres (k_d) , le temps d'incubation (t_0) . Ces caractéristiques propres à la piqûration permettent de reproduire fidèlement

l'évolution de la fraction de surface piquée par un modèle simple de germination-croissance prenant en compte la coalescence des piqûres.

La connaissance du facteur de forme de la piqûre, *F*_f, permet d'étendre ce modèle surfacique à la profondeur d'attaque en fonction du temps. L'anticipation de la profondeur d'attaque s'avère être une donnée très utile pour des applications industrielles, l'analyse de la piqûration pouvant être effectuée par une méthode non destructrice.

Les études effectuées en laboratoire utilisent généralement l'évolution de la masse pour caractériser les cinétiques d'attaque des matériaux. Un lien a donc été cherché entre la modélisation de la piquration en surface et la perte de masse. Différentes géométries de piqûres ont été considérées, en s'appuyant sur des observations expérimentales, de manière à reproduire le plus fidèlement possible les variations de masse des échantillons. Avec ces modèles géométriques simples, sans prendre en compte l'évolution de la morphologie des piqures avec le temps, il a été possible de reproduire fidèlement la variation de masse des échantillons exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. Il a été pour cela nécessaire de considérer qu'une partie de la surface pouvait ne pas être sensible au metal dusting pour les durées d'exposition étudiées. A l'inverse, il a été observé que l'extension au volume du modèle de germination-croissance sous-évalue fortement la perte de masse des échantillons exposés à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. En effet, ceux-ci sont majoritairement attaqués aux bords, zones non prises en comptes lors de l'étude de la piquration. Ces résultats mettent en évidence la capacité de la variation de masse à représenter le comportement d'un échantillon, c'est-à-dire d'une géométrie, alors que l'étude de la piqûration permet de caractériser la résistance du matériau.

La convergence entre la variation de masse expérimentale et la perte de masse simulée sous atmosphère H.P. peut s'expliquer par une atmosphère très fortement agressive. Ceci est appuyé par la loi de germination initiale des piqûres qui montre une activation de tous les défauts de surface, indépendamment de la géométrie de l'échantillon. A l'inverse, la germination des piqûres sur les échantillons exposés à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. suit une loi de germination continue linéaire. Les échantillons sont attaqués préférentiellement aux bords. Ceci met en avant l'agressivité moindre de l'atmosphère de metal dusting sous P.A., celle-ci activant préférentiellement les défauts géométriques, et n'étant pas à même d'activer instantanément tous les défauts de surface.

Bien que les cinétiques de dégradation aient été étudiées dans le détail, les différences de comportement des différents échantillons dans les deux atmosphères n'ont pas encore été abordées. Le chapitre suivant s'attelle donc à étudier les mécanismes de corrosion par metal dusting mis en jeu pour les deux atmosphères dans le but d'expliquer les différences observées.

Chapitre V : Mécanismes de piqûration

Sommaire

I INTRODUCTION	185
II OXYDATION DU 800HT	185
III MECANISME DE CROISSANCE DES PIQURES SUR L'ALLIAGE 800HT DANS L'ATMOSPHER METAL DUSTING SOUS P.A.	RE DE 189
III.1 Analyse globale	189
III.2 Analyses locales par MEB couplé à un FIB III.2.1 Bord de piqûre : interface couche d'oxyde/ACE	192 192
III.2.2 Partie centrale de la piqûre : ACA et ACC	196
III.2.3 Apparition des anneaux de corrosion en profondeur : Sillon séparant l'ACD e	et l'ACE 198
III.2.4 Mécanisme de corrosion global	201
III.2.5 Conclusions	204
IV MECANISME DE CROISSANCE DES PIQURES SUR L'ALLIAGE 800HT DANS L'ATMOSPHER METAL DUSTING SOUS H.P.	≀E DE 205
IV.1 Observations	205
IV.2 Mécanisme de corrosion	208
V PIQURATION DE L'ALLIAGE HR120 SOUS P.A. ET SOUS H.P.	211
V.1 Initiation de la piqûration	211
V.2 Croissance des piqûres	214
VI CONCLUSIONS DE CE CHAPITRE	216

I Introduction

Dans les deux chapitres précédents il a été mis en évidence que les alliages 800HT et HR120 sont dégradés par piqûration lorsqu'exposés à des conditions de metal dusting. La piqûre s'initiant sur une surface oxydée, il est intéressant dans un premier temps d'étudier l'oxyde formé dans les deux conditions d'expérimentation. Des morphologies de piqûres très différentes sont observées selon l'atmosphère corrosive. Les piqûres formées sous H.P. ont une forme de calotte sphérique tandis que celles formées sous P.A. sont plates et possèdent quelques anneaux de corrosion plus profonds. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux mécanismes de corrosion donnant naissance à ces faciès de corrosion fort différents. Les faciès de corrosion complexes à l'origine de la morphologie des piqûres formées sous P.A. sur l'alliage 800HT seront dans un premier temps étudiés, avant d'étendre l'analyse aux piqûres formées sous H.P. sur ce même matériau. La dégradation plus importante du HR120 sera ensuite discutée.

II Oxydation du 800HT

La couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage 800HT présente une morphologie très différente selon le banc d'essai (**Figure V.1**). En effet, la couche ayant crû sous pression atmosphérique présente une croissance exclusivement externe, des pores étant par ailleurs visibles à l'interface alliage/oxyde. Elle est composée de deux sous-couches, la couche interne étant très fine. Au contraire, la couche d'oxyde formée sous H.P. a cru vers l'interface alliage/oxyde.



b)

Figure V.1 : Image MEB en mode SE de la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage 800HT transverse (a) après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. et (b) 4 966 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

L'alliage sous la couche d'oxyde présente une très fine recristallisation sur environ un micron d'épaisseur dans les deux conditions. L'analyse élémentaire après ablation au FIB de la couche d'oxyde formée sous P.A. montre que cette zone recristallisée correspond à la zone appauvrie en chrome (visible par l'analyse des cartographies du nickel et du fer). La couche d'oxyde est composée d'une couche externe d'oxyde de chrome et du spinelle (Fe,Cr)₃O₄ d'après les analyses par DRX et par spectroscopie Raman (voir Chapitre III, Partie III.2.1) en deçà de laquelle une couche quasi-continue d'oxyde d'aluminium est visible (Figure V.2). A l'interface alliage/oxyde une couche quasi continue d'oxyde de silicium est aussi détectée. Du fait des très faibles pressions partielles en dioxygène lors des expériences de metal dusting, il est attendu que ces deux couches soient composées d'alumine et de silice. Enfin, les inclusions de graphite dans la couche d'oxyde, supposées dans le Chapitre III, sont ici bien visibles (voir Figure V.1.a.). Ces inclusions favorisent la diffusion des éléments à travers la couche d'oxyde [52] et constituent par conséquent des défauts. Il est donc possible que l'initiation de la dégradation de l'alliage exposé à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. soit liée à ces inclusions, d'autant plus qu'une corrélation entre la quantité de graphite détectée et la densité de germes a été remarquée dans le Chapitre III.

Oxydation du 800HT



Figure V.2 : Image MEB en mode SE et cartographies élémentaires associées de la coupe de l'oxyde de l'échantillon de 800HT transverse 1 exposé à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. durant 4 000 h

La même étude effectuée sur le matériau exposé à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. montre que la zone recristallisée correspond là aussi à la zone déchromée (visible par l'analyse des cartographies du nickel et du fer). La couche d'oxyde continue est ici constituée de chromine et de spinelle (voir Chapitre III, Partie III.2.1) (Figure V.3). Un oxyde d'aluminium et un oxyde de silicium, là encore très probablement de l'alumine et de la silice, sont aussi détectés mais ne forment que quelques précipités internes.

En observant les deux morphologies de la couche d'oxyde riche en chrome, il peut être supposé, la couche d'oxyde étant principalement constituée de chromine, que celle formée sous P.A. a cru par un mécanisme cationique, tandis que la couche qui s'est développée sous H.P. a cru par un mécanisme mixte, c'est-à-dire en grande partie par un mécanisme anionique pour la sous-couche interne et cationique pour la sous-couche externe. Cette différence de mécanisme pourrait être due à la concentration beaucoup plus importante en vapeur d'eau sous H.P. En effet, la vapeur d'eau permet le transport rapide de l'oxygène par voie gazeuse dans les pores de la couche d'oxyde [137]. La couche formée sous H.P. est plus dense et pourrait être plus adhérente [136, 137]. Elle est aussi supposée avoir une microstructure plus fine car la vapeur d'eau favoriserait la germination de nouveaux grains [136, 137]. La concentration en courts-circuits de diffusion serait alors plus importante, mais ceci n'est pas forcément impactant, comme il a été vu dans des conditions de nitruration sous atmosphère humide [139]. A l'inverse du matériau corrodé sous P.A., le carbone forme ici un dépôt en surface de la couche d'oxyde et non des inclusions (voir **Figure V.1.b.**). Ceci explique l'absence de corrélation observée au Chapitre III (Partie III.2.2) entre la quantité de graphite détectée et la dégradation, le graphite n'étant alors pas un défaut de la couche d'oxyde. La dégradation plus importante du matériau sous H.P. pourrait être reliée au fait que ce dernier ne forme pas une couche continue d'alumine et de silice en-deçà de la couche de chromine, ou bien à l'effet de la vapeur d'eau sur la chromine et le spinelle.



Figure V.3 : Image MEB en mode SE et cartographies élémentaires associées de la coupe de l'oxyde de l'échantillon de 800HT 3 exposé à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. durant 4 966 h

Les différents mécanismes d'oxydation peuvent en partie expliquer les différences de densité de piqûres observées entre les deux atmosphères. Mais la densité de piqûres à elle seule ne peut expliquer la dégradation d'un matériau. Il faut donc s'intéresser aux mécanismes de piqûration pour comprendre le comportement de l'alliage 800HT.

III Mécanisme de croissance des piqûres sur l'alliage 800HT dans l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

III.1 Analyse globale

Comme il a été vu dans le Chapitre IV, la morphologie des piqûres formées sous P.A. est caractérisée par la présence d'anneaux de corrosion concentriques, dont certains croissent en profondeur. Le suivi de la croissance d'une piqûre (présentée au Chapitre IV (**Figure IV.18**)) montre l'apparition successive de ces anneaux de corrosion (**Figure V.4**), notés ACA à ACE (pour Anneau de Corrosion A à E).



Figure V.4 : Suivi de la croissance d'une piqûre par micrographie optique d'une piqûre sur la face interne de l'échantillon de 800HT transverse 1 exposé (a) 2 000 h, (b) 2 500 h, (c) 3 500 h et (d) 4 000 h à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

L'ACA est visible après 2 000 h d'exposition. Les ACB et ACC, respectivement au centre et autour de l'ACA, apparaissent entre 2 000 h et 2 500 h d'exposition. L'étude effectuée sur d'autres piqûres révèle que l'ACB apparaît lorsque l'ACA atteint un rayon d'environ 250 µm. L'ACB peut se présenter sous forme d'un disque central qui peut être creux (**Figure V.5.a.**) ou bien plat mais de contour creux (**Figure V.5.b**.). L'origine de cette différence sera expliquée plus loin. L'ACC apparaît quant à lui lorsque l'ACA résiduel (c'est-à-dire une fois que l'ACB est apparu) atteint à nouveau une largeur d'environ 250 µm (**Figure V.6**).



Figure V.5 : Micrographies optiques de piqûres ayant germé à la surface de l'échantillon de 800HT (a) longitudinal 3 après 2 000 h et (b) transverse 2 après 6 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.



Figure V.6 : Micrographies optiques de piqûres ayant germé à la surface de l'échantillon de 800HT (a) transverse 1 après 4 000 h et (b) transverse 2 après 6 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

L'ACD est aussi visible après 2 500 h d'exposition sur la **Figure V.4**, et correspond au disque le plus externe. Cet anneau de corrosion est en réalité la partie extérieure de l'ACA une fois l'ACC formé. Après 4 000 h d'exposition l'ACE est visible autour de l'ACD (**Figure V.4**). Ces deux anneaux de corrosion sont séparés par un fin sillon qui se situe à environ 150 μ m du bord de la piqûre et environ 100 μ m de l'ACC, et ce quelle que soit la piqûre où est présent l'ACE (un exemple est donné sur la **Figure V.7**).



Figure V.7 : Micrographie optique d'une piqûre ayant germé à la surface de l'échantillon de 800HT transverse 1 après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

L'analyse topographique de la piqûre réalisée et présentée au Chapitre IV a mis en avant une différence d'altitude entre les différents anneaux (**Figure IV.18**). Les anneaux de corrosion D et E sont situés quelques microns au-dessus de la surface initiale tandis que les anneaux de corrosion B et C peuvent atteindre une profondeur d'environ 70 µm. Le fin sillon quant à lui, est situé au niveau de la surface initiale, quelques microns en-deçà des anneaux de corrosion voisins. L'analyse par spectroscopie Raman indique la présence de carbone et de spinelle en tout point de la piqûre, excepté sur l'ACA et l'ACB où seul du carbone est détecté. La circularité presque parfaite de la piqûre et des anneaux de corrosion la composant laisse supposer que la croissance des piqûres n'est que peu influencée par la microstructure de l'alliage.

L'analyse en coupe d'une piqûre montre que celle-ci est située au-dessus d'une zone où l'alliage est carburé (**Figure V.8**). Les travaux de Vander Voort [182] permettent de déterminer qu'il s'agit de carbures du type M₇C₃, caractérisés par le contraste rouge après attaque. La composition du matériau permet d'estimer qu'il s'agit de carbures (Fe,Cr)₇C₃. La carburation est plus importante au centre de la piqûre qu'aux bords.



Figure V.8 : Micrographie optique en coupe d'une piqûre ayant germé à la surface de l'échantillon de 800HT longitudinal 2 après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. après attaque de Murakami

Pour comprendre l'origine d'une telle morphologie, celle-ci est analysée en utilisant un MEB couplé à un FIB. Les observations sont effectuées en suivant l'ordre temporel d'apparition du phénomène. Les zones caractérisées sont précisées sur la **Figure V.9**.



Figure V.9 : Analyse topographique d'une piqûre ayant germé à la surface de l'échantillon de 800HT transverse 1 après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. La position des abrasions au FIB #1, #2 et #3 est précisée.

III.2 Analyses locales par MEB couplé à un FIB

III.2.1 Bord de piqûre : interface couche d'oxyde/ACE

Une fois la piqûre germée, elle croit latéralement à vitesse constante (voir Chapitre IV). Il est donc intéressant de commencer par étudier le phénomène à l'origine de la croissance de la piqûre.

L'analyse FIB et les cartographies élémentaires effectuées en bord de piqûre (#1 sur la **Figure V.9**) montrent qu'une oxydation interne prend place en-deçà de la zone appauvrie en chrome (mis en évidence sur les cartographies élémentaires du nickel et du fer), d'une épaisseur de l'ordre du micron (**Figure V.10**). Cet alliage appauvri en chrome est une conséquence de l'oxydation initiale. La piqûre croît donc par oxydation interne en-deçà de la couche d'oxyde protectrice, et non par transformation de la chromine en oxyde moins protecteur, comme ce qui est observé lors de la corrosion par « breakaway » par exemple.

Mécanisme de croissance des piqûres sur l'alliage 800HT dans l'atmosphère de metal dusting sous P.A.



Figure V.10 : Image MEB en mode SE et cartographies élémentaires associées de la coupe du bord d'une piqûre de l'échantillon de 800HT transverse 1 exposé à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. durant 4 000 h

L'oxydation interne est composée, d'après les résultats de la cartographie élémentaire et de la spectroscopie Raman, d'un spinelle du type $(Fe,Cr)_3O_4$. La zone d'oxydation interne peut être décrite comme un matériau composite à matrice appauvrie en chrome dans laquelle un spinelle est dispersé. En surface de la zone d'oxydation interne, un mélange spinelle/carbone est visible. L'alliage appauvri en chrome de la zone d'oxydation interne est donc graphitisé en surface. L'alliage appauvri en chrome issu de l'oxydation initiale et situé en bord de piqûre subit lui aussi une graphitisation. Il faut noter que la carburation de l'alliage est bien présente mais non visible sur ces images du fait de la résolution trop faible de l'imagerie et de l'analyse élémentaire ainsi que de la très petite taille des carbures. Ces observations sont résumées sur la **Figure V.11**.



Figure V.11 : Image MEB en mode SE du bord de la piqûre (zone #1 sur la Figure V.9) après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. annoté pour une meilleure lecture des morphologies en présence

L'oxydation interne observée ici se produit dans un alliage carburé. Il peut être conclu que celle-ci ne provient pas d'une oxydation de la matrice mais de l'oxydation des carbures. Le spinelle étant moins stable que la chromine, cette dernière devrait se retrouver en tant qu'oxyde interne. Le fait de détecter le spinelle (Fe,Cr)₃O₄ démontre ainsi que le fer et le chrome sont oxydés simultanément pour une raison cinétique. Cela s'explique en effet par l'oxydation des carbures internes (Fe,Cr)₇C₃, l'oxyde (Fe,Cr)₃O₄ formé ayant alors la composition du carbure oxydé. Pour que cet oxyde se transforme en chromine, il faudrait que le fer ait le temps de diffuser depuis l'oxyde vers la matrice. Le carbone libéré par l'oxydation des carbures diffuse alors vers le cœur du matériau pour former de nouveaux carbures, comme l'ont observé Meijering *et al.* [217] et de nombreux auteurs par la suite.

Sur la **Figure V.11** un soulèvement de l'oxyde protecteur est parfaitement visible au niveau de la zone d'oxydation interne. La carburation de l'alliage entraîne une expansion volumique globale de 5% par rapport à l'austénite en considérant que tout le chrome est piégé dans des carbures du type Cr₇C₃. Ainsi, bien que l'alliage soit préalablement carburé, l'expansion volumique due à cette dernière n'est pas suffisante pour entraîner de telles déformations. L'expansion volumique globale issue de l'oxydation des carbures est bien plus importante : 48% par rapport à l'austénite, en considérant que tout le chrome, réactif limitant, a formé l'oxyde considéré. Le soulèvement de la couche d'oxyde résulte donc de la forte expansion volumique lors de l'oxydation des carbures (+41%).

L'épaisseur d'oxydation interne est contrôlée par la diffusion de l'oxygène jusqu'à l'interface alliage carburé/zone d'oxydation interne, où l'oxydation de nouveaux carbures prend place. Dans le même temps, cette épaisseur diminue par la désintégration du matériau sus-jacent du fait de l'expansion volumique résultant de l'oxydation des carbures. Ce phénomène a lieu à l'interface triple entre la zone d'oxydation interne, l'alliage appauvri en chrome sous la couche d'oxyde, et enfin l'atmosphère. Cette interface triple est présente au bord de la piqûre, où les contraintes induites par l'expansion volumique sont maximales. Cette dégradation localisée entraîne la croissance latérale des piqûres. La combinaison de l'oxydation interne et de la dégradation de surface de l'alliage mène à la loi de vitesse suivante : Mécanisme de croissance des piqûres sur l'alliage 800HT dans l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

$$\frac{dx_{ox}}{dt} = \frac{k_{ox}}{x_{ox}} - k_d \tag{V.1}$$

avec x_{ox} l'épaisseur d'oxydation interne sous l'alliage appauvri en chrome, k_{ox} la constante parabolique d'oxydation interne et k_d la constante de croissance latérale de la piqûre. Cette équation montre que l'épaisseur x_{ox} augmente jusqu'à atteindre une valeur constante à l'état quasi-stationnaire, lorsque $dx_{ox}/dt=0$. Cette valeur constante est égale à :

$$x_{ox}^{\text{quasi stat.}} = \frac{k_{ox}}{k_{d}} \tag{V.2}$$

Dans cette étude l'épaisseur d'oxydation interne sous l'alliage appauvri en chrome est comprise entre 3 µm et 5 µm. En combinant les valeurs de $x_{ox}^{quasi\,stat.}$ et k_d (*Tableau IV.2*), la constante d'oxydation parabolique k_{ox} est déterminée. Celle-ci est comprise entre 2,8.10⁻¹² cm²/s et 1,5.10⁻¹¹ cm²/s.

Cette valeur est maintenant comparée à la valeur théorique qui est calculée en utilisant le modèle d'oxydation interne de Wagner (voir Chapitre I) [48, 49]. Pour ce faire il est considéré que la diffusion du chrome et du fer est lente par rapport à celle du carbone et de l'oxygène et que l'oxyde interne est le spinelle FeCr₂O₄. La constante parabolique d'oxydation interne est alors exprimée à l'aide de l'équation suivante :

$$k_{ox} = \epsilon \frac{3}{4} \frac{D_{O}^{eff} N_{O}^{s}}{\frac{1}{3} N_{Fe}^{6} + \frac{2}{3} N_{Cr}^{0}}$$
(V.3)

avec ε un facteur labyrinthique – considéré comme égal à 1 –, N_{Fe}^0 et N_{Cr}^0 les concentrations initiales en fer et en chrome de la matrice, respectivement. D_0^{eff} le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans le matériau et N_0^s la concentration en oxygène à l'interface zone d'oxydation interne/atmosphère. N_0^s est calculée en utilisant la loi de Sievert :

$$N_{O}^{s} = \sqrt{P_{O_2}} e^{-\frac{\Delta G_{O}^{dis}}{RT}}$$
(V.4)

avec R la constante des gaz parfaits, T la température, P_{O_2} la pression partielle en dioxygène et ΔG_O^{dis} l'enthalpie libre de dissolution de l'oxygène dans le matériau. Celle-ci est déterminée en utilisant une loi des mélanges entre les enthalpies libres de solubilisation de l'oxygène dans le nickel pur [218] et le fer austénitique pur [219] avec un rapport Fe/Ni correspondant à celui du 800HT. Une enthalpie libre de dissolution de l'oxygène de -129,5 kJ/mol est ainsi obtenue. Le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène, D_O^{eff} , est déterminé en utilisant la formule de Hart [220] :

$$D_{O}^{eff} = \left(1 - \frac{q}{L}\delta\right)D_{O}^{v} + \frac{q}{L}\delta D_{O}^{jdg}$$
(V.5)

où *q* est le facteur de forme des grains, considérés comme cubiques. La valeur de *q* est ainsi de 3. *L* est la taille de grains de l'alliage, de 500 µm en moyenne pour ce matériau (voir **Figure II.5**). δ est l'épaisseur des joints de grains, considérée comme égale à un nanomètre. D_0^v est le coefficient de diffusion de l'oxygène en volume dans le matériau. Celui-ci est déterminé là aussi via la même loi des mélanges entre le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel [218] et dans le fer austénitique pur [219]. Un coefficient de diffusion de 1,2.10⁻¹⁰ cm²/s est ainsi considéré. D_0^{jdg} est le coefficient de diffusion de l'oxygène aux joints de grains du

matériau. Celui-ci est estimé en supposant qu'il est plus élevé que D_0^v de cinq ordres de grandeur. Le coefficient de diffusion effectif obtenu est égal à 2,0.10⁻¹⁰ cm²/s. Il est alors environ deux fois plus grand que le coefficient de diffusion en volume.

La constante parabolique d'oxydation interne calculée en considérant la pression partielle du mélange gazeux (2,1.10⁻²⁷ bar) est de 2,3.10⁻¹¹ cm²/s. Cette valeur est plus élevée que les données expérimentales (entre 2,3.10⁻¹² cm²/s et 1,5.10⁻¹¹ cm²/s) mais peut tout de même être considérée comme cohérente avec celles-ci. En effet, plusieurs approximations ont été faites pour réaliser le calcul. Tout d'abord, la taille de grains utilisée pour l'estimation de D_0^{eff} correspond à la taille de grains initiale, tandis que la recristallisation de l'alliage appauvri en chrome sous l'oxyde peut fortement accélérer la diffusion. Ensuite, toujours visà-vis de la diffusion de l'oxygène, le manque de données de diffusion à basse température (particulièrement aux joints de grains) nécessite l'extrapolation de données obtenues à plus haute température, ce qui amène une erreur supplémentaire. L'utilisation d'une loi des mélanges linéaire pour l'estimation de N_0^{s} et de D_0^{v} est certainement une autre source d'erreur. Il ne faut pas non plus négliger le phénomène de graphitisation de l'alliage appauvri en chrome sous la couche d'oxyde qui prend place en même temps que l'oxydation interne, modifiant la constante de croissance latérale apparente des piqûres, plus élevée que si celleci était due uniquement à l'oxydation.

Le bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées permet donc de conclure, malgré ces différentes sources d'erreur, que la croissance latérale des piqûres est contrôlée par la cinétique d'oxydation des carbures en-deçà de l'alliage appauvri en chrome. Pour obtenir ce bon accord il a fallu faire l'hypothèse que le mélange gazeux avait évolué vers l'équilibre localement, dans la piqûre.

Il peut être noté que la constante parabolique calculée pour l'oxydation interne est proche de celles qui peuvent être observées dans des atmosphères bien plus riches en oxygène, lorsque l'alliage forme une couche d'oxyde externe continue. En effet, les pressions partielles en dioxygène typiques des conditions de metal dusting sont de l'ordre de grandeur des pressions partielles d'équilibre des oxydes. Par exemple, la pression partielle en dioxygène de cette expérience (2,1.10⁻²⁷ bar) est proche de la pression partielle d'équilibre de FeO, estimée via un diagramme d'Ellingham : $P_{O_2}^{Fe/FeO} \sim 10^{-26}$ bar. L'oxydation interne observée en-deçà d'une couche continue de cet oxyde serait alors très proche de celle calculée dans cette étude, considérant une matrice identique.

III.2.2 Partie centrale de la piqûre : ACA et ACC

Lorsque le rayon de la piqûre atteint une valeur de 250 μ m, l'ACB apparaît sous la forme d'un anneau ou d'un disque (**Figure V.5**). Quand l'ACA atteint de nouveau une largeur d'environ 250 μ m, l'ACC est observé (**Figure V.6**). Ces deux anneaux croissent en profondeur (**Figure V.9**). La caractérisation présentée maintenant porte sur la jonction entre l'ACA et l'ACC uniquement, le dépôt de carbone présent au fond de l'ACB étant trop épais pour observer le front de corrosion au FIB. Il est toutefois raisonnable de considérer les modes de croissance de l'ACB et de l'ACC comme identiques.

L'analyse au FIB de la région entre l'ACA et l'ACC (#2 sur la **Figure V.9**) montre que l'épaisseur d'oxydation interne de l'ACA atteint 8 µm. La morphologie observée, c'est-à-dire celle d'un alliage carburé au-dessus duquel se trouve une zone d'oxydation interne, surmontée d'une zone graphitisée (**Figure V.12**), est la même qu'en bord de piqûre (**Figure V.11**). Les épaisseurs plus importantes ici qu'en bord de piqûre peuvent s'expliquer par l'ancienneté de cette zone. L'oxydation interne et la graphitisation subséquente de la zone d'oxydation interne ont lieu depuis une plus longue période. Ceci s'explique aussi par la présence d'un dépôt de carbone adhérent en surface, qui diminue alors l'érosion de cette zone lors du nettoyage effectué à chaque retrait. Ce même dépôt explique d'ailleurs la hauteur de l'ACA, environ 20 µm au-dessus de la surface initiale, déterminée lors de l'analyse topographique **Figure V.9**.



Figure V.12 : Image MEB en mode SE après abrasion au FIB (a) de la région entre l'ACA et l'ACC après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. et grandissement au niveau b) de l'ACA et (c) de l'ACC

Tandis que la zone d'oxydation interne est continue pour l'ACA et l'ACE (en bord de piqûre, voir **Figure V.10**), tous deux situés à une hauteur plus élevée que la surface initiale, la zone d'oxydation interne de l'ACC est irrégulière et plus fine que celles des deux précédents anneaux (**Figure V.12.c.**). L'irrégularité de la zone d'oxydation interne permet localement un accès direct du carbone à l'alliage carburé (**Figure V.13**). Le faciès de corrosion observé pour cet anneau de corrosion est témoin d'un mécanisme de corrosion différent qui explique la croissance en profondeur beaucoup plus importante pour l'ACC et l'ACB.



Figure V.13 : Image MEB en mode SE du fond de l'ACC après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

Cette corrosion, localisée seulement dans les anneaux profonds, peut s'expliquer par le manque de renouvellement de l'atmosphère dans cette zone plus profonde. La consommation du dioxygène de l'atmosphère locale pour oxyder les carbures peut engendrer une diminution de la pression partielle en dioxygène à la surface de l'alliage. Le flux d'oxygène pour l'oxydation interne est alors réduit. Il en résulte une couche d'oxydation plus fine et irrégulière. L'oxydation interne n'a donc pas lieu pour toute la surface, la matrice appauvrie en chrome est ainsi exposée directement à l'atmosphère. Elle est alors graphitisée, tout comme celle de la zone d'oxydation interne. Du fait des équilibres dans le gaz, la consommation du dioxygène devrait s'accompagner d'une augmentation des pressions partielles en CO et en H₂, ce qui favoriserait d'autant plus la graphitisation par une meilleure disponibilité des précurseurs. Du fait des très faibles pressions en O₂ mises en jeu, cet augmentation devrait être minime. Cependant, cela pourrait faciliter l'adsorption des molécules de CO et de H₂ en surface.

III.2.3 Apparition des anneaux de corrosion en profondeur : Sillon séparant l'ACD et l'ACE

L'analyse au FIB du fin sillon entre l'ACD et l'ACE (#3 sur la **Figure V.9**) montre une morphologie similaire à celle observée pour l'ACC (**Figure V.14**). Comme précisé précédemment, ce sillon se trouve à environ 150 μ m du bord de la piqûre et 100 μ m de l'ACC. Celui-ci étant circulaire, cette morphologie ne dépend donc pas de la microstructure du matériau.

Mécanisme de croissance des piqûres sur l'alliage 800HT dans l'atmosphère de metal dusting sous P.A.



Figure V.14 : Image MEB en mode SE du sillon entre l'ACD et l'ACE après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

D'après les observations réalisées, ce fin sillon trouve son origine dans le cyclage thermique induit par le retrait des échantillons toutes les 500 h. Les coefficients de dilatation de l'alliage 800HT [221] et de la zone d'oxydation interne doivent être considérés. Ce dernier est calculé par une loi des mélanges entre les coefficients de dilatation du 800HT [221] et du spinelle FeCr₂O₄ [222]. Son évolution, ainsi que celle de celui du 800HT, sont reportées sur la **Figure V.15**.



Figure V.15 : Coefficients de dilatation de l'alliage 800HT (d'après [221]) et de la zone d'oxydation interne via une loi des mélanges entre le 800HT (d'après [221]) et le spinelle FeCr₂O₄ (d'après [222]) en fonction de la température

Il est très clair qu'au début du refroidissement le coefficient de dilatation de la zone d'oxydation interne est plus élevé que celui du 800HT. Le refroidissement génère alors des contraintes de traction dans la zone d'oxydation interne. Ces contraintes sont maximales à une température d'environ 370°C, lorsque les coefficients de dilatation du 800HT et de la zone d'oxydation interne sont égaux. Il en résulte une rupture localisée de la couche d'oxydation interne où les contraintes sont maximales ou bien où la couche est la plus fragile. Mais la circularité parfaite de la fissuration semble montrer qu'il s'agit plutôt de l'endroit où la contrainte est maximale. Ces contraintes de traction permettent d'initier une fissure à travers la zone d'oxydation lorsque la taille de l'ACD (c'est-à-dire la distance entre le bord de la piqûre et l'ACC) dépasse une valeur critique. D'après les observations faites, la fissuration

s'initierait à environ 150 μ m du bord de la piqûre. La fissuration sépare alors l'ACD en deux anneaux de corrosion : un anneau de corrosion interne (l'ACD) et un anneau de corrosion externe (l'ACE) (voir la **Figure V.4** après 4 000 h). Pour des températures inférieures à 370°C le coefficient de dilatation du 800HT est supérieur à celui de la zone d'oxydation interne.

Lorsque les échantillons sont de nouveau exposés à une atmosphère de metal dusting à 570°C, l'environnement a un accès direct à l'alliage carburé en fond de sillon, situé sous la zone d'oxydation interne, directement à l'atmosphère de metal dusting. Le phénomène de graphitisation accélérée expliqué pour l'ACC s'y produit alors. Ceci donne naissance à un nouvel anneau de corrosion en profondeur. Ceci est d'ailleurs confirmé par la morphologie de piqûres ayant subi une exposition de plus longue durée (**Figure V.16**). Il est par ailleurs bien visible sur la **Figure V.16.b.** et **c.** que les différents anneaux de corrosion en profondeur coalescent du fait de leur croissance latérale.

Il faut noter que le mécanisme à l'origine de la corrosion en profondeur défini ci-avant est valide uniquement pour une adhésion parfaite entre l'oxyde et l'alliage. Par ailleurs, l'oxydation interne menant à des contraintes de compression bien plus importantes que les contraintes de tension obtenues par le refroidissement des échantillons, une étude plus approfondie serait nécessaire. Mais il est raisonnable de penser que les contraintes de compression soient relaxées par fluage à haute température, à l'inverse des contraintes de tension qui se développent durant le refroidissement et qui n'ont donc pas le temps d'être relaxées.



Figure V.16 : Micrographies optiques de piqûres ayant germé à la surface de l'échantillon de 800HT transverse 2 exposé 6 000 h à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

Comme il a été remarqué précédemment, l'ACB apparaît lorsque l'ACA présente un rayon d'environ 250 μ m. Une fois que l'ACA (au milieu duquel se trouve déjà l'ACB) atteint de nouveau une largeur de 250 μ m, l'ACC est détecté. Enfin le sillon est détecté lorsque la distance entre le bord de piqûre et l'ACC (c'est-à-dire ACD+ACE) atteint lui aussi 250 μ m (voir **Figure V.4**). L'origine mécanique présentée pour le sillon semble donc également à l'origine de l'ACB et de l'ACC. Le fait que la distance caractéristique soit d'environ 250 μ m n'est pas lié à une taille critique lors du refroidissement mais à la croissance latérale de la piqûre durant les 500 h d'exposition (voir les vitesses de croissance latérale dans le *Tableau IV.2*).

Le mécanisme de graphitisation accélérée présenté auparavant explique la profondeur de l'ACB, de l'ACC et du sillon. Ces trois anneaux de corrosion représentent ainsi trois états

d'avancement du même mécanisme de dégradation. Ce mécanisme explique aussi la possibilité de retrouver l'ACB à la fois sous forme de disque central et sous forme d'anneau. En effet, selon le moment où la piqûre a germé, la taille de celle-ci est plus ou moins importante au moment du retrait. Les piqûres les plus petites donnent alors naissance à un disque (Figure V.5.a.) tandis que les plus grandes donnent naissance à un anneau (Figure V.5.b.), les contraintes n'étant probablement pas maximales au même endroit.

III.2.4 Mécanisme de corrosion global

Un mécanisme de corrosion global en quatre étapes peut être proposé pour relier toutes les observations et conclusions faites ci-avant.

Premièrement, le carbone diffuse à travers la couche d'oxyde. Il pénètre alors dans l'alliage et carbure celui-ci en-deçà de la zone appauvrie en chrome issue de la consommation du chrome durant la croissance de la couche d'oxyde. Il y a formation de carbures (Fe,Cr)₇C₃. Le chrome piégé dans les carbures ne participe plus à la croissance de la couche d'oxyde.

Une fois la concentration en chrome dans la matrice trop faible pour pérenniser l'oxydation externe, l'oxygène diffuse à travers la couche d'oxyde et pénètre à son tour dans l'alliage. L'oxydation des carbures internes a alors lieu [223]. Dans cette étude les carbures (Fe,Cr)₇C₃ sont oxydés en un spinelle du type (Fe,Cr)₃O₄ (**Figure V.17.a.**). L'expansion volumique locale désintègre la couche d'oxyde et l'alliage appauvri en chrome sus-jacents. Cette étape est considérée comme correspondant à la germination de la piqûre. La désintégration du matériau sus-jacent expose directement l'alliage appauvri en chrome de la zone d'oxydation interne à l'atmosphère de metal dusting, de même que celui situé sous la couche d'oxyde protectrice, au voisinage direct de la piqûre. La croissance latérale de la zone d'oxydation interne sous la couche d'oxyde protectrice induit la croissance latérale de la piqûre. La graphitisation de l'alliage appauvri en chrome situé sous la couche d'oxyde protectrice accélère la croissance latérale de la piqûre (**Figure V.17.b.**). En effet, la graphitisation induit une expansion volumique supplémentaire et réduit l'épaisseur de métal à travers laquelle l'oxygène doit diffuser pour atteindre le front d'oxydation interne.



Figure V.17 : Schéma du mécanisme de dégradation proposé : (a) oxydation des carbures (les flèches représentent la désintégration de la couche d'oxyde suite à l'expansion volumique résultant de l'oxydation interne), (b) graphitisation de l'alliage appauvri en chrome, (c) fissuration de la couche d'oxydation interne lors du refroidissement puis graphitisation accélérée de l'alliage carburé en fond de fissure (mécanisme détaillé dans le médaillon), (d) croissance latérale par oxydation interne et graphitisation, croissance en profondeur par graphitisation accélérée en fond de fissure. Les anneaux de corrosion A à E sont représentés pour permettre une comparaison aisée avec la piqûre de la Figure V.4

Durant le refroidissement effectué toutes les 500 h pour caractériser les échantillons, la zone d'oxydation interne peut se fissurer du fait de contraintes de traction. Cette fissure se forme uniquement si le diamètre de la piqûre est supérieur à une taille critique. L'alliage carburé situé en-deçà de la zone d'oxydation interne est alors directement exposé à l'atmosphère de metal dusting (**Figure V.17.c.**). Au fond de la fissure le mélange gazeux n'est pas renouvelé. La concentration en oxygène y diminue donc durant l'oxydation interne. L'oxydation interne formée est fine et inhomogène, exposant l'alliage appauvri en chrome de la zone d'oxydation interne et de l'alliage carburé directement à l'atmosphère locale. La matrice métallique est alors graphitisée. Dans le même temps, la consommation de l'oxygène engendre une augmentation des pressions partielles de CO et de H₂. La combinaison de ces deux phénomènes engendre une graphitisation accélérée, c'est-à-dire une croissance en profondeur plus rapide. Ce mécanisme local, détaillé dans le médaillon sur la **Figure V.17.c.**, mène à la formation de l'ACB au centre de l'ACA (voir **Figure V.4**).

Finalement, si la largeur de l'anneau externe est supérieure à la taille critique durant un nouveau refroidissement une nouvelle fissure va se former. Cette fissuration se produit où les contraintes sont maximales. Le même mécanisme de graphitisation accélérée prend place au fond de la cavité. Cette nouvelle fissure donne naissance à un anneau de corrosion en profondeur. Cette étape correspond à la formation de l'ACC sur la piqure étudiée ici, l'ACA étant alors divisé en deux anneaux : un anneau interne (l'ACA sur la Figure V.4) et un anneau externe (l'ACD sur la Figure V.4). Chaque fois que l'anneau externe dépassera la taille critique lors du refroidissement un nouvel anneau de corrosion en profondeur s'y formera. Les prémices de la formation d'un nouvel anneau de corrosion en profondeur sont visibles au travers du fin sillon entre l'ACD et l'ACE (ce dernier étant la partie externe de l'ACD séparé en deux parties par la fissuration) (Figure V.4). L'image après ablation au FIB du fond de l'ACC montre ce phénomène (voir Figure V.13). La morphologie finale de la piqure après 4000 h d'exposition est schématisée sur la Figure V.17.d., basée sur la Figure V.4. Pour les piqures les plus anciennes, c'est-à-dire pour les plus longues durées d'exposition, les anneaux de corrosion en profondeur coalescent pour former un disque central et massif de corrosion en profondeur. Il faut noter que la largeur de 250 µm permettant de voir apparaître une fissure n'est pas la taille critique mais correspond à la croissance de la piqure après 500 h d'exposition.

Le mécanisme proposé ici peut être vu comme un nouveau mécanisme de corrosion propre aux conditions et procédures expérimentales de cette étude, ou bien comme les étapes élémentaires de mécanismes précédemment reportés qui prennent en compte l'oxydation, mais avec des débits de gaz beaucoup plus importants [59, 64]. Il peut aussi être remarqué qu'une morphologie de piqûre similaire peut être observée dans de précédents travaux, bien que cette morphologie particulière ne soit jamais mentionnée ni étudiée dans les articles considérés (**Figure V.18**) [57, 91]. Le nombre d'anneaux de corrosion qui peuvent être observés est bien évidemment différent de celui reporté ici, les conditions étant différentes. Le nombre d'anneaux dans ces papiers ne peut être analysé de manière quantitative puisque le temps d'incubation des piqûres et la croissance latérale de celles-ci ne sont pas précisés. Il n'est donc pas possible de connaître le nombre de refroidissements où la taille critique est dépassée.



Figure V.18 : Micrographies optiques de piqûres ayant germé dans des conditions de metal dusting sous pression atmosphérique à la surface (a) d'un échantillon d'alliage 800 après 5 x 300-400 h à 620°C, d'après [91] et d'un échantillon de 25Cr20Ni à 650°C (b) en isotherme (5 x 1 000 h) et (c) en cyclique (80 x 50 h), d'après [57]

III.2.5 Conclusions

Un mécanisme de corrosion par piqûration a été proposé dans cette étude pour l'alliage 800HT. Celui-ci est basé sur l'oxydation de carbures internes et la graphitisation accélérée de l'alliage appauvri en chrome. Il peut être divisé en quatre étapes principales :

1) Initiation et croissance des piqûres suite à la rupture de la couche d'oxyde protectrice induite par la large expansion volumique locale résultant de l'oxydation des carbures. La localisation de ce phénomène est due à la présence de défauts dans la couche d'oxyde protectrice.

2) Graphitisation de l'alliage déchromé de la zone d'oxydation interne et sous la couche d'oxyde protectrice.

3) Graphitisation accélérée du fait d'une diminution du flux d'oxygène et de l'augmentation de l'activité en carbone lors de l'oxydation des carbures internes. Ce phénomène est localisé au fond de fissures circulaires à travers la couche d'oxydation interne où l'atmosphère est difficilement renouvelée. Cette fissuration a lieu durant le

refroidissement du fait de contraintes de traction dans la zone d'oxydation interne. Ce phénomène donne naissance à des anneaux de corrosion en profondeur.

4) Croissance latérale des piqûres contrôlée par la cinétique d'oxydation des carbures internes. Croissance en profondeur contrôlée par la graphitisation accélérée au fond des fissures (la coalescence des différentes fissures engendre la formation d'un disque central de corrosion en profondeur).

Comme il est expliqué dans le mécanisme, la morphologie des piqûres est fortement liée au cyclage thermique. En effet, les fissures au fond desquelles la croissance en profondeur a lieu se forment durant le refroidissement effectué pour caractériser les échantillons. Ceci met bien en évidence l'importance de la procédure expérimentale. Celle suivie ici est commune pour les expériences de metal dusting. Or son influence majeure sur les mécanismes de corrosion met en exergue l'inadéquation de celle-ci. De plus, les caractérisations effectuées à chaque retrait ne le sont qu'après nettoyage des échantillons. Ainsi, il est envisageable que le retrait des produits de corrosion influe lui aussi sur les phénomènes observés en modifiant alors l'atmosphère de metal dusting local du front de corrosion. La rédaction d'un protocole expérimental standard paraît donc nécessaire afin de pouvoir réaliser des essais de metal dusting les plus comparables possibles. Les principales recommandations sont regroupées dans l'Annexe 6.

La morphologie des piqûres formées lors du test sous H.P. est bien différente de celles formées sous P.A., les protocoles suivis étant pourtant très0 proches. Il est donc intéressant d'étudier les faciès de corrosion dans ces conditions plus agressives.

IV Mécanisme de croissance des piqûres sur l'alliage 800HT dans l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

IV.1 Observations

L'observation par MEB (**Figure V.19**) et l'analyse par spectroscopie Raman des piqûres formées à la surface des échantillons de 800HT testés dans les conditions de metal dusting sous H.P. démontrent que les produits de corrosion en fond de piqûre (zone A) sont constitués d'un mélange poreux de particules métalliques riches en nickel et en fer, d'un spinelle (Fe,Cr)₃O₄ et de graphite. Il s'agit de coke résiduel toujours présent après nettoyage. La couche d'oxyde en bord de piqûre présente des rapports d'intensité Raman I_{Cr2O3}/I_{spinelle} et I_{Cr2O3}/I_{graphite} proches de ceux de l'oxyde loin des zones de corrosion par metal dusting. La composition de la couche d'oxyde n'est donc pas influencée par la croissance de la piqûre, tout comme ce qui a été observé sous P.A.


Figure V.19 : Images MEB en mode (a) SE et (b) BSE d'une piqûre de l'échantillon de 800HT 1 après 1 987 h dans l'atmosphère de metal dusting sous H.P. Zone A : produits de corrosion. Zone B : oxyde sur la surface non attaquée

Comme il a déjà été vu dans le Chapitre IV les piqûres formées sous H.P. ont une forme de calotte sphérique et la morphologie obtenue après coalescence s'apparente à un cylindre. Quelle que soit la forme de la piqûre, une zone carburée d'épaisseur constante est visible sur toute la circonférence des piqûres (**Figure IV.5**).



Figure V.20 : Micrographie optique en coupe après attaque de Murakami des échantillons de 800HT (a) 1 après 1 987 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. et (b) 3 après 4 941 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. au niveau de piqûres coalescées

Cette zone carburée a une épaisseur constante comprise entre 10 et 20 μ m (**Figure V.21.a**.). Elle est composée de carbures du type M₇C₃. Un oxyde du type (Fe,Cr)₃O₄ est aussi détecté par spectroscopie Raman en fond de piqûre (la nature de ces deux espèces a par ailleurs été confirmée par une analyse en MET). Une observation au MEB-FEG montre que cet oxyde se présente sous forme d'une oxydation interne d'épaisseur irrégulière, inférieure à 1 μ m (**Figure V.21.b.**). Il semble donc qu'ici aussi il s'agisse d'une oxydation des carbures. Mécanisme de croissance des piqûres sur l'alliage 800HT dans l'atmosphère de metal dusting sous H.P.



Figure V.21 : (a) Micrographie optique après attaque de Murakami et (b) image MEB-FEG en mode BSE de la coupe en fond d'une piqûre formée à la surface de l'échantillon de 800HT 3 après 4 966 h dans l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

Pour obtenir une analyse plus fine des piqûres formées sous H.P. une caractérisation au FIB est réalisée. Du fait de la présence de nombreux produits de corrosion en fond de piqûre, l'analyse est effectuée au bord de cette dernière (**Figure V.22**). Des « langues » de graphite traversent la zone d'oxydation interne, ce qui la rend irrégulière. Bien que la présence d'une oxydation interne des carbures puisse faire penser au mécanisme d'Albertsen *et al.* [59] (voir Chapitre I Partie IV.3.4), la présence de graphite en-deçà de la zone d'oxydation interne est en désaccord avec ce dernier. De même, le fait d'obtenir une oxydation interne à travers laquelle des plans graphitiques atteignent la matrice carburée peut se rapprocher du mécanisme d'oxydation des carbures proposé par Szakálos *et al.* [66] (voir Chapitre I, Partie IV.3.3). Toutefois, aucun signe de dissolution des carbures n'est visible, ce phénomène étant crucial dans ce dernier mécanisme. Comme il a déjà été précisé au tout début de ce chapitre, l'alliage déchromé sous la couche d'oxyde est recristallisé. L'oxydation des carbures internes a lieu en-deçà de cet alliage appauvri en chrome, comme ce qui a été observé sous P.A.



Figure V.22 : Image MEB en mode SE et cartographies élémentaires associées de la coupe du bord d'une piqûre de l'échantillon de 800HT 3 exposé à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. durant 4 941 h

IV.2 Mécanisme de corrosion

Le bord de piqûre est caractérisé par une oxydation interne croissant sous l'alliage appauvri en chrome, comme pour le matériau testé dans les conditions sous P.A. En considérant une épaisseur d'oxydation interne comprise entre 1 μ m et 1,5 μ m, la constante parabolique d'oxydation interne expérimentale (déterminée par l'équation (V.2)) est comprise entre 7,8.10⁻¹³ cm²/s et 1,9.10⁻¹² cm²/s. La constante parabolique d'oxydation interne théorique est déterminée via l'équation (V.3). Une constante de 3,4.10⁻¹³ cm²/s est obtenue. Ce calcul est donc en bon accord avec les valeurs expérimentales, considérant les mêmes sources d'erreur que sous P.A. Ce bon accord tend à prouver que les piqûres croissent latéralement par oxydation interne dans les deux atmosphères.

Le front de corrosion est caractérisé par la présence d'une zone d'oxydation interne irrégulière et de « langues » de graphite pénétrant dans l'alliage carburé. De plus, les mêmes espèces y sont observées dans les deux atmosphères. Il semble donc légitime de supposer que le mécanisme de graphitisation accélérée, proposé pour la piqûration sous P.A. ait aussi

lieu sous H.P. mais de manière généralisée, les pressions partielles en CO et en H₂ étant bien plus importantes pour cette expérience. Il en résulte une croissance en profondeur sur la totalité de la piqûre. Les différentes observations effectuées dans cette partie sont regroupées sur la **Figure V.23**, pour plus de lisibilité. Il peut par ailleurs être noté que ce mécanisme ayant lieu aussi en bord de piqûre, cela ajoute une surévaluation à la constante parabolique d'oxydation interne apparente déterminée via la croissance latérale de la piqûre, c'est-à-dire un effet similaire à la graphitisation de l'alliage appauvri en chrome situé sous la couche d'oxyde observée sous P.A.



Figure V.23 : Image MEB en mode SE du bord de piqûre après 4 966 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous H.P.

Le fait qu'il y ait un facteur 5 entre la constante de croissance latérale (k_d) et celle en fond de piqûre (k_d /5) peut s'expliquer par un renouvellement de l'atmosphère réduit en profondeur. Toutefois, à l'inverse de ce qui est proposé sous P.A., ceci engendrerait une diminution du flux de carbone nécessaire à la graphitisation de l'alliage. Ainsi, plus le renouvellement est difficile (c'est-à-dire proche du fond de la piqûre), moins la croissance en profondeur de la piqûre est rapide. Le fait que ce facteur 5 soit constant quelle que soit la piqûre peut s'expliquer par la forme des piqûres. La morphologie obtenue serait alors la géométrie à l'équilibre : pour un même diamètre une piqûre moins profonde aurait un meilleur renouvellement de l'atmosphère, accélérant la croissance en profondeur, tandis qu'une piqûre plus profonde présenterait un renouvellement plus difficile de l'atmosphère, diminuant alors la croissance en profondeur. Il est aussi possible que les produits de corrosion résiduels malgré les nettoyages participent à ce ralentissement.

La similitude entre les mécanismes de corrosion sous P.A. et sous H.P. est appuyée par l'évolution de la forme des piqûres formée sous H.P. En effet, comme il est visible pour l'alliage HR120 (dont il a été précisé dans le Chapitre IV que la morphologie des piqûres était identique), la croissance des piqûres sous H.P. passe par un stade durant lequel un anneau de corrosion externe est visible (**Figure V.24**).



Figure V.24 : Macrophotographies optiques (a) de la face externe de l'échantillon de HR120 2 après 2 322 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. et(b) grandissement de la zone encadrée

Cette étape fugace peut d'ailleurs être observée dans d'autres études effectuées sous haute pression, sans que cela n'ait été mentionné par les auteurs (**Figure V.25**). Toutefois, celle-ci n'étant pas la morphologie à l'équilibre, il est normal qu'elle ne soit que très peu observée dans les autres études (seulement 3 retraits consécutifs pour l'alliage 690 [58]), les procédures expérimentales pouvant par ailleurs là aussi avoir une influence.



Figure V.25 : Micrographies optiques de piqûres ayant germé, sous des conditions de metal dusting, à la surface (a) de l'alliage 690 après 4 900 h d'exposition ($12 \times \approx 400 \text{ h}$) à 593°C sous 14,3 bar d'après [58] et (b) d'un tube dans une chaufferie d'une usine pétrochimique [159]

Les valeurs relativement proches entre les pressions partielles en oxygène des deux expériences et entre les croissances latérales des piqûres obtenues dans ces deux mêmes expériences (Figure V.26) démontrent ainsi des mécanismes identiques. Le faible écart entre les cinétiques sous P.A. et H.P. peut s'expliquer par une différence de l'environnement durant les phases de montée en température et par la graphitisation. La croissance en profondeur des piqûres est d'ailleurs contrôlée par la graphitisation. Les paramètres déterminants de la graphitisation n'ont pu être déterminés.



Figure V.26 : Constantes de croissance latérale des piqûres des échantillons d'alliage 800HT exposés aux atmosphères de metal dusting sous P.A.(en rouge) et sous H.P. (en bleu). La durée indiquée entre parenthèses représente le temps d'exposition à la fin de l'analyse

V Piqûration de l'alliage HR120 sous P.A. et sous H.P.

V.1 Initiation de la piqûration

La densité de piqûres observée dans les deux conditions est beaucoup plus importante sur l'alliage HR120 que sur l'alliage 800HT, avec une densité de piqûres environ dix fois supérieure (Figure IV.17).



Figure V.27 : Evolution de la densité de piqûres en fonction du temps d'exposition pour les faces externe (vert) et interne (orange) des échantillons (a et c) de 800HT et (b et d) de HR120 exposés aux atmosphères de metal dusting (a et b) sous P.A. et (c et d) sous H.P.

Cette différence ne peut s'expliquer par la composition du matériau, l'alliage HR120 ayant une concentration plus importante en chrome et en nickel, éléments favorisant la résistance au metal dusting des alliages austénitiques (Chapitre I). La densité de piqûres plus importante pourrait donc s'expliquer par les éléments mineurs ou par la microstructure. En effet, la microstructure de l'alliage HR120 est bien plus fine que celle des alliages 800HT utilisés dans cette étude (la taille de grains est inférieure à 80 µm pour l'alliage HR120 tandis qu'elle est supérieure à 150 µm et 450 µm pour les échantillons de 800HT testés sous H.P. et sous P.A., voir **Figure II.5** dans le Chapitre II). La densité de courts-circuits de diffusion à la surface des matériaux est donc plus importante pour le HR120. Les courts-circuits de diffusion sont usuellement considérés comme favorables à la formation d'une couche d'oxyde protectrice [127], ceux-ci favorisant la montée du chrome et de l'aluminium. Mais ces mêmes courts-circuits sont néfastes lors de l'absence de formation d'une couche d'oxyde protectrice [128] puisque ceux-ci favorisent la diffusion du carbone et de l'oxygène, et donc la dégradation par metal dusting.

Ainsi, la très faible température d'étude (570°C) donne lieu à une diffusion du carbone et de l'oxygène grandement favorisée devant celle du chrome (comme il est visible sur les données de diffusion présentées sur la **Figure V.28**).



Figure V.28 : Evolution du coefficient de diffusion du carbone (d'après [224] et [225]), de l'oxygène (d'après [218] et [219]) et du chrome (d'après [205]) en fonction de la température pour divers métaux et alliages austénitiques

Les observations optiques vont dans ce sens, une germination des piqûres sur ou à proximité des courts-circuits de diffusion présents en surface étant visible (joints de grains et joints de macle) (Figure V.29).



Figure V.29 : Microscopies optiques de piqûres ayant germé à la surface (a et b) de l'échantillon de 800HT transverse 2 après 2 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. et (c) de l'échantillon de HR120 1 après 4 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

Bien que le HR120 soit un alliage chromino-formeur, dont les joints de grains devraient favoriser la formation d'une couche protectrice, celui-ci est attaqué préférentiellement aux courts-circuits de diffusion. Il peut donc être envisagé que la compétition initiale entre oxydation et carburation engendre une formation plus importante de carbures de chrome à proximité des joints de grains. La quantité de chrome disponible pour former la couche

d'oxyde est alors réduite, la formation de spinelle, oxyde moins protecteur, est alors favorisé aux joints de grains. Une fraction plus importante de spinelle y a d'ailleurs été observée par Röhnert *et al.* sur l'alliage 800 dans des conditions de metal dusting [52].

Il est aussi envisageable que l'attaque privilégiée au niveau des joints de grains soit due à la formation de l'oxyde lui-même. En effet, dans les premiers temps de l'oxydation, la couche d'oxyde croit en épitaxie avec le substrat. Au niveau des joints de grains du métal, l'oxyde formé doit s'accommoder avec deux orientations différentes de part et d'autre du joint de grains. L'oxyde croissant à l'aplomb des joints de grains possède alors une plus grande concentration de défauts de structure, et donc de courts-circuits accélérant la diffusion [226]. Le carbone et l'oxygène pourraient y diffuser plus rapidement, ce qui pourrait initier la piqûration. Une fois la piqûre germée, elle croît, sa morphologie dépendant des conditions d'essai (par exemple P_{CO}/P_{O_2}), comme il a été vu dans ce chapitre.

V.2 Croissance des piqûres

Les morphologies des piqures observées sur le HR120 sont identiques à celles du 800HT sur les deux bancs d'essai. Toutefois moins d'anneaux de corrosion sont visibles à première vue pour les tests effectuées sous P.A. (Figure V.30).



a)

Figure V.30 : *Micrographies optiques de piqûres ayant germé à la surface de l'échantillon de HR120 3 après 2* 000 h d'exposition à l'atmosphère de metal dusting sous P.A.

Ceci s'explique par la croissance latérale plus lente pour le HR120 (Figure V.31). En effet, il en résulte qu'après 500 h d'exposition la largeur de l'anneau externe d'oxydation interne est moindre. Les anneaux de corrosion en profondeur sont alors moins distants, leur coalescence se fait beaucoup plus rapidement. Ils peuvent d'ailleurs être distingués sur la Figure V.31. Il faut par ailleurs noter l'irrégularité de largeur de l'anneau externe, preuve d'une potentielle influence de la microstructure très fine du HR120, peu visible sur le 800HT du fait de sa taille de grains très importante.



Figure V.31 : Constantes de croissance latérale des piqûres des échantillons d'alliage 800HT et HR120 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. La durée indiquée entre parenthèses représente le temps d'exposition à la fin de l'analyse

Il peut aussi être précisé que le rapport diamètre/profondeur des piqûres formées à la surface de l'alliage HR120 exposé à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. est de 1/6. Il est donc légèrement différent de celui mesuré pour le 800HT (1/5), ce qui appuie l'idée d'une morphologie de piqûre à l'équilibre, dépendant non seulement des conditions expérimentales, comme proposé précédemment, mais aussi du matériau étudié. En effet, la croissance latérale des piqûres est plus lente sur le HR120 (**Figure V.32**), il en est ainsi de même pour la croissance en profondeur.



Figure V.32 : Constantes de croissance latérale des piqûres des échantillons d'alliage 800HT et HR120 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous H.P. La durée indiquée entre parenthèses représente le temps d'exposition à la fin de l'analyse

La croissance latérale des piqûres plus lente sur l'alliage HR120 par rapport à l'alliage 800HT dans les deux conditions s'explique aisément par la composition du matériau. En effet, le

Chapitre V : Mécanismes de piqûration

HR120 contient plus de nickel, ce qui diminue la solubilité et la diffusion de l'oxygène et du carbone, ainsi qu'une plus grande quantité de chrome, dont le flux opposé à celui de l'oxygène peut diminuer la constante parabolique d'oxydation interne apparente, et donc la croissance latérale des piqûres.

Pour finir, la croissance latérale des piqûres formées sur l'alliage HR120 est plus rapide lors du test sous P.A. que pour le banc de corrosion sous H.P. (**Figure V.33**), tout comme pour le 800HT. Ceci confirme bien le travail présenté pour l'alliage 800HT dans ce chapitre.



Figure V.33 : Constantes de croissance latérale des piqûres des échantillons d'alliage HR120 exposés à l'atmosphère de metal dusting sous P.A. (en rouge) et sous H.P. (en bleu). La durée indiquée entre parenthèses représente le temps d'exposition à la fin de l'analyse

VI Conclusions de ce chapitre

Les piqûres obtenues après corrosion sous P.A. des alliages chromino-formeurs 800HT et HR120 présentent une morphologie en anneaux concentriques, certains croissants en profondeur, morphologie déjà reportée dans la littérature mais jamais étudiée. Dans ce travail, il a été déterminé que les piqûres croissent latéralement par oxydation des carbures internes (Fe,Cr)₇C₃ en spinelle du type (Fe,Cr)₃O₄. Lors du refroidissement ayant lieu toutes les 500 h, la zone d'oxydation interne se retrouve en traction entre 570°C et 370°C, le coefficient de dilatation de celle-ci étant supérieur à celui de l'alliage. Si la largeur du disque d'oxydation interne est supérieure à une taille critique, la zone d'oxydation interne se fissure en son centre. Une fois à température ambiante il n'y a presque plus de contraintes résiduelles.

Après réintroduction, l'alliage carburé situé en-deçà de la zone d'oxydation interne est ainsi directement exposé à l'atmosphère de metal dusting. Celui-ci subit alors une oxydation des carbures. Le renouvellement difficile de l'atmosphère au fond de la fissure engendre un appauvrissement en oxygène du mélange gazeux, et donc un flux plus faible de ce dernier vers le matériau. La zone d'oxydation interne est alors fine et discontinue. La matrice appauvrie en chrome de l'alliage carburé, mais aussi celle de la zone d'oxydation interne, sont alors graphitisées par l'atmosphère résiduelle. Il en résulte une croissance locale en profondeur du fait de cette graphitisation accélérée.

La zone d'oxydation interne initiale formant un disque, la fissure se forme au cœur de ce dernier, donnant naissance à un disque central de corrosion en profondeur. Durant le cycle de 500 h suivant, la piqûre, et donc la zone d'oxydation interne, continue de croître latéralement. Lors du refroidissement, cet anneau d'oxydation interne, contenant en son centre le disque de corrosion en profondeur, se retrouve à nouveau en traction, une fissure se forme, séparant l'anneau d'oxydation interne en deux anneaux. La fissure circulaire formée donne naissance à un nouvel anneau de corrosion en profondeur une fois réexposée à l'atmosphère corrosive, tandis que l'anneau d'oxydation interne extérieur croît latéralement. Ce mécanisme se répète ainsi à chaque retrait, les anneaux de corrosion en profondeur successifs coalescent alors en corrodant l'anneau d'oxydation interne les séparant.

Le mécanisme de dégradation par graphitisation accélérée ne peut donc avoir lieu qu'à deux conditions : qu'un cyclage thermique soit effectué avec des cycles suffisamment longs pour que les contraintes de traction lors du refroidissement soient suffisantes pour fissurer la zone d'oxydation interne ; que le renouvellement de l'atmosphère soit suffisamment faible dans cette fissure pour obtenir une oxydation interne irrégulière, favorisant alors la graphitisation, et donc la croissance en profondeur localisée de la piqûre.

Bien qu'aux premiers abords le mécanisme de corrosion observé sous H.P. semble différent, les morphologies globales de piqûres n'ayant rien en commun, une étude plus fine du front de corrosion a permis de mettre en avant des similitudes fortes. Celles-ci mettent en évidence que la piqûre croît latéralement par oxydation interne, tandis qu'elle croît en profondeur par le même mécanisme de graphitisation accélérée. Toutefois ce dernier, au lieu d'être local comme c'est le cas sous P.A., est généralisé sous H.P. Ceci pourrait s'expliquer par l'atmosphère utilisée. Une étude approfondie de l'évolution locale du mélange gazeux serait toutefois nécessaire en fonction de la vitesse du gaz et de la pression à la surface du matériau.

La morphologie des piqures obtenues sous H.P. semble être une morphologie à l'équilibre entre profondeur et diamètre pour une calotte sphérique. Le ratio diamètre/profondeur résulte du rapport entre cinétique d'oxydation interne et cinétique de graphitisation.

La dégradation plus importante de l'alliage HR120 fait suite à une densité de piqûres plus importante. Celle-ci est due à une microstructure plus fine, et donc une densité de joints de grains plus importante à la surface. Ceux-ci sont des lieux privilégiés d'initiation de piqûres. Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer cette attaque localisée. Il est possible que la diffusion dans l'alliage des éléments corrosifs y soit favorisée par rapport à celle des éléments oxydables, comme le chrome, le silicium ou l'aluminium. Il est aussi envisageable que la désorientation cristalline au niveau des joints de grains engendre une plus grande quantité de défauts dans la couche d'oxyde à ces endroits, l'oxyde croissant en épitaxie avec l'alliage.

Chapitre V : Mécanismes de piqûration

Les différentes morphologies observées ici sont fortement dépendantes des conditions d'exposition. La procédure expérimentale présentée dans le Chapitre II, qui est en adéquation avec la méthodologie expérimentale effectuée par la majorité des études, n'est donc pas la plus adaptée à l'analyse de la corrosion par metal dusting. Les observations présentées dans ce chapitre permettent donc de proposer une nouvelle procédure expérimentale, présentée dans l'Annexe 6, dont le but serait d'influencer le moins possible les faciès de corrosion et les cinétiques observés.

Conclusions générales

Cinq alliages commerciaux austénitiques, deux riches en fer (800HT et HR120) et trois superalliages à base de nickel (Inconel 625, Inconel 690 et Inconel 693) ont été testés dans deux conditions de metal dusting. Une expérience sous pression atmosphérique a été réalisée en laboratoire dans un mélange CO-H₂-H₂O, la seconde étant conduite dans un pilote industriel sous 21 bars de pression dans une atmosphère complexe du type CO-H₂-CO₂-CH₄-H₂O. Pour se placer dans des conditions comparables, les deux expériences ont été effectuées à 570°C et le mélange gazeux de l'expérience sous pression atmosphérique a été ajusté pour obtenir des activités en carbone et en oxygène dans le gaz proches de celles de l'expérience sous haute pression. Deux alliages modèles, basés sur la composition du HR120, ont été synthétisés par frittage flash (SPS) pour étudier l'effet du cuivre. Le premier est un alliage ternaire NiFeCr, pour servir de référence, et le second est enrichi en cuivre à hauteur de 10%at.

Les superalliages 625, 690 et 693 ne présentent macroscopiquement aucun signe de dégradation dans les deux atmosphères après 6 500 h de test sous pression atmosphérique et plus de 14 000 h sous haute pression. L'alliage 625 forme une couche d'oxyde continue constituée de chromine et du spinelle (Fe,Cr)₃O₄. Une couche fine et continue d'alumine est observée à proximité des précipités de carbonitrures (Nb,Ti)(C,N), tandis que de l'oxydation interne (précipités d'alumine) est visible loin des carbonitrures. Des aiguilles de la phase γ'' -Ni₃(Nb,Mo) ont précipité sous la surface. La précipitation de ces aiguilles est expliquée par l'influence de la concentration en chrome sur l'activité du niobium. En effet, une diminution de la concentration en chrome entraîne une diminution de l'activité du niobium dans une solution de nickel. La formation initiale de la chromine, qui entraîne la formation d'une zone appauvrie en chrome sous l'oxyde, provoque la baisse de l'activité du niobium sous la couche d'oxyde par rapport au cœur du matériau. Le niobium migre donc vers la surface du matériau corrodé et précipite sous forme d'aiguilles de γ'' . Cette morphologie en aiguilles, en lieu et place d'une couche continue à l'interface alliage/oxyde, s'explique par la température relativement basse de l'essai qui limite la mobilité du niobium. Le niobium étant un élément carburigène, il piège le carbone pénétrant dans l'alliage, permettant ainsi au chrome de migrer vers la surface pour former et reformer une couche de chromine protectrice. Le rôle du niobium peut donc s'assimiler à une protection « sacrificielle ». La présence d'une fine couche continue d'alumine à proximité des carbonitrures oxydés peut s'expliquer quant à elle par la remise en solution du niobium ou du titane lors de l'oxydation des précipités, favorisant alors la formation d'une couche continue d'alumine. En effet, le titane et le niobium formant des carbures et des oxydes très stables, il est plausible que ces éléments piègent le carbone et l'oxygène pénétrant dans le matériau, laissant l'aluminium libre de migrer à la surface.

Le superalliage 690 forme une couche d'oxyde protectrice continue sur toute la surface. Cet alliage présente toutefois une légère carburation dans les deux atmosphères. Cette carburation est visible sous toute la surface de l'échantillon. Cependant, l'étude de différents échantillons montre que la profondeur carburée n'augmente pas avec le temps d'exposition. Il peut donc en être conclu que celle-ci ne correspond pas à un défaut de protection de la couche d'oxyde. Il est probable que cette carburation ait lieu pendant la compétition initiale entre oxydation et carburation, lors de la formation de la couche d'oxyde.

Le superalliage 693, qui est un dérivé de l'alliage 690, est enrichi en aluminium. Il forme une couche de chromine riche en aluminium en surface. Une morphologie en aiguilles, typique des alumines de transition, est visible en surface. La constante parabolique d'oxydation de ce système est par ailleurs proche de la constante parabolique de croissance de l'alumine de transition θ extrapolée à 570°C. La forme la plus stable de l'alumine, l'alumine α, n'est initialement pas détectée en surface du matériau. La détection de celle-ci est toutefois de plus en plus fréquente lors de l'augmentation de la durée d'exposition. Le fait marquant est que ce matériau présente une carburation très importante, celle-ci étant de plus en plus marquée avec le temps d'exposition. Il est proposé que l'alliage forme initialement une couche d'alumine de transition lors de son exposition au metal dusting, celle-ci étant suffisamment protectrice pour empêcher la dégradation du matériau. Cette alumine se transformerait alors très lentement en alumine α durant l'exposition ultérieure. Cette transformation allotropique s'accompagne d'une contraction de l'oxyde, mettant ainsi la couche d'oxyde en traction. Cette dernière se fissure alors, permettant un accès direct de l'atmosphère à l'alliage, ce qui entraîne la carburation très importante observée pour ce système. Il est aussi proposé que la décomposition spinodale de la chromine riche en aluminium en chromine et en alumine α ait lieu, induisant là aussi une diminution du volume molaire, et donc une fissuration de cette couche d'oxyde et ainsi la carburation conséquente. La haute teneur en chrome dans le matériau de base, associée à la faible cinétique de ces deux phénomènes à 570°C, explique que le matériau ne présente macroscopiquement qu'un début de dégradation.

Le matériau modèle chromino-formeur NiFeCr présente une dégradation importante, à l'inverse de son homologue enrichi en cuivre. Cette différence de comportement s'explique par les propriétés non-catalytiques du cuivre, qui inhibe la formation de carbone et la précipitation de graphite. Un phénomène similaire à celui observé pour le niobium dans le superalliage 625 est visible ici pour le cuivre, une phase riche en cuivre précipitant abondamment à l'interface alliage/oxyde. Ceci améliore d'autant plus son effet bénéfique et explique le très bon comportement du matériau enrichi en cuivre. La présence d'une phase riche en cuivre à l'interface alliage/oxyde pourrait également modifier la stabilité de l'oxyde, d'autant plus qu'il est attendu que la phase cuivreuse forme une couche continue pour de plus grandes durées d'exposition.

Les alliages 800HT et HR120, à l'inverse des superalliages 625, 690 et 693 présentés ciavant, subissent des pertes de masse importantes. La dégradation des échantillons est plus sévère pour les alliages exposés à l'atmosphère sous haute pression. Une analyse en surface de la piqûration est effectuée en ne prenant pas en compte la zone située à moins d'un millimètre des bords des échantillons, afin d'éviter tout effet de la géométrie des échantillons, en particulier des arrêtes. Ainsi, il est certain d'étudier la piqûration du matériau et non celle de l'échantillon. Cette étude montre que la formation des piqûres suit une loi de germination instantanée, puis que ces piqûres circulaires croissent latéralement à vitesse constante. L'analyse en coupe de ces piqûres formées à la surface des échantillons exposés à 21 bars ont une forme de calotte sphérique. Le rapport diamètre/profondeur des piqûres est constant. L'injection de ces données dans un modèle simple de germination-croissance, prenant en compte la coalescence des piqûres en surface, permet de modéliser la fraction de surface piquée avec une bonne précision. La bonne représentativité du modèle indique que la germination des piqures peut être considérée comme aléatoire sur une fraction de surface réactive. L'extension de ce modèle au volume des piqures des échantillons, considérant différents scenarii, permet de simuler la perte de masse des échantillons. Un très bon accord est trouvé entre le modèle et l'observation, sans considérer la coalescence en volume des piqures. Ceci démontre que cette coalescence en volume est négligeable pour les durées d'exposition étudiées dans cette expérience. La mise en place de modèles représentatifs et conservateurs permet d'estimer la durée d'exposition nécessaire pour obtenir un faciès de corrosion généralisée, ainsi que la perte de masse correspondante. De cette étude il peut être déduit que seuls quelques paramètres suffisent à caractériser la dégradation par pigûration d'un matériau : la densité de piqûres, le temps d'incubation de celles-ci, leur constante cinétique de croissance et enfin leur morphologie. Toute la modélisation étant basée sur la connaissance à tout instant de la profondeur des piqûres, le travail effectué ci-avant, couplé à une analyse de la surface par contrôle non destructif, peut être envisagé pour suivre la dégradation observée sur une installation industrielle. Ceci pourrait permettre d'estimer la durée de vie résiduelle des matériaux testés, et ainsi d'optimiser la maintenance et la sécurité des sites industriels.

Les caractéristiques de la piquration observée sous pression atmosphérique diffèrent de celles sous haute pression. En effet, l'évolution de la densité de piqûres sur la surface du matériau ne suit pas une loi de germination instantanée mais une loi de germination continue. De plus, bien qu'en surface les piqures soient circulaires et croissent là aussi de manière linéaire, celles-ci sont constituées d'une succession d'anneaux de corrosion dont certains seulement corrodent en profondeur le matériau. La modélisation de la cinétique de piquration en surface représente là aussi très bien les données expérimentales. Pour étendre ce modèle au volume, il est considéré que les piqûres sont des cylindres dont la profondeur est égale à celle observée localement, ce qui surévalue fortement la perte de masse. Toutefois, malgré cette surestimation, la perte de masse simulée est très inférieure aux résultats expérimentaux. Ceci s'explique tout simplement par la zone d'analyse qui ne prend pas en compte les bords des échantillons, ceux-ci étant préférentiellement attaqués lors de cet essai, démontrant un important effet de géométrie. Ainsi, tandis que l'analyse de la piqûration est effectuée au cœur des échantillons, pour s'intéresser à la dégradation du matériau, le suivi de la variation de masse des échantillons est directement dépendant de la géométrie de ces derniers. L'étude de la cinétique de dégradation d'un matériau ne devrait donc pas être effectuée par suivi de la masse mais par suivi de la piquration.

Pour expliquer la morphologie en anneaux de corrosion plus ou moins profonds des piqûres observées sous pression atmosphérique, celles-ci ont été analysées finement, grâce notamment à l'utilisation du FIB. Il est tout d'abord noté que les piqûres se forment en surface d'un alliage carburé. Il est ensuite observé que l'initiation et la croissance des piqûres se fait par oxydation des carbures internes sous l'alliage déchromé du fait de la formation de la couche d'oxyde initiale. Ce mécanisme de croissance des piqûres est accéléré par la graphitisation de l'alliage déchromé. Il faut d'ailleurs noter que l'alliage déchromé situé dans la zone d'oxydation interne subit lui aussi une graphitisation. Le faciès de corrosion des anneaux de corrosion profonds est constitué d'une fine couche d'oxydation interne

discontinue. L'alliage carburé est alors en contact direct avec le graphite. Un mécanisme est proposé pour expliquer la corrosion en profondeur localisée sur seulement quelques anneaux. Il est proposé qu'au fond de l'anneau l'atmosphère soit difficilement renouvelée. La consommation du dioxygène par oxydation des carbures engendre une diminution de la concentration en dioxygène, et donc du flux d'oxygène dans le matériau. Il en résulte une oxydation interne fine et irrégulière, exposant directement l'alliage carburé à l'atmosphère. Celui-ci est alors graphitisé, engendrant la croissance rapide en profondeur de l'anneau. Ce mécanisme de corrosion local a été dénommé « graphitisation accélérée ». La distance moyenne entre deux anneaux de corrosion est sensiblement constante. Il en a été déduit que ceux-ci tenaient leur origine du cyclage thermique effectué toutes les 500 h pour caractériser les échantillons. En effet, au début du refroidissement, la zone d'oxydation interne se retrouve en traction. Celle-ci peut alors se fissurer lors du refroidissement. Si 500 h d'exposition sont suffisantes pour atteindre une valeur critique, à chaque refroidissement un nouvel anneau est formé à une distance correspondant à la croissance obtenue pendant les 500 h. L'alliage carburé en fond de fissure subit alors le phénomène de graphitisation accéléré. La morphologie des piqures est donc issue d'une combinaison entre les conditions expérimentales (température, pression, composition du mélange gazeux, débit de gaz) et de la procédure de suivi de la dégradation (cyclage thermique).

La morphologie des piqures observées sous haute pression, en forme de calotte sphérique, peut laisser imaginer un mécanisme de corrosion fort différent. Toutefois, une analyse plus en détail montre que le front de corrosion est constitué d'une zone d'oxydation interne issue de l'oxydation des carbures, comme ce qui est observé sous pression atmosphérique. De plus, cette zone est fine et discontinue, exposant directement l'alliage carburé à l'atmosphère. Un dépôt de carbone y est par ailleurs visible. Il est donc déduit que le mécanisme de graphitisation accéléré, qui prend place localement lors du test sous pression atmosphérique, se fait sur toute la piqure lors de l'essai sous haute pression. La piqure croît donc en profondeur sur toute la surface exposée. Ceci pourrait s'expliquer une atmosphère favorisant le mécanisme de graphitisation accélérée dès l'insertion des échantillons. La morphologie obtenue serait la forme à l'équilibre pour les alliages 800HT et HR120 dans les conditions de l'essai sous haute pression. Le rapport constant diamètre/profondeur peut aussi s'expliquer par un phénomène limitant différent, la croissance latérale étant régie par la cinétique d'oxydation des carbures tandis que la croissance en profondeur est limitée par la cinétique de graphitisation. La morphologie en calotte sphérique avec le rapport diamètre/profondeur déterminé ici est donc la morphologie la plus stable pour les piqures formées à la surface des alliages 800HT et HR120 dans l'atmosphère de metal dusting sous haute pression spécifique à cette étude.

Dans les mois à venir, les essais seront poursuivis sur le banc sous pression atmosphérique pour les mêmes matériaux que ceux caractérisés dans cette étude. Ceci permettra notamment de suivre l'évolution de la morphologie des piqûres et de caractériser l'attaque par metal dusting des alliages ne présentant pas de dégradation pour les durées d'exposition de la thèse, mais aussi de confirmer les phénomènes observés. En parallèle, de nouvelles compositions déjà obtenues par SPS seront testées dans les deux conditions afin d'étudier différentes teneurs en cuivre. Le test des matériaux alumino-formeurs fabriqués par SPS, non présentés ici, seront poursuivis. La couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage 693 sera étudiée plus finement pour confirmer (ou infirmer) la transformation allotropique de l'alumine. Le même travail pourra être effectué sur les matériaux modèles alumino-formeurs, dont les compositions les plus prometteuses pourront être testées comme revêtements. L'influence de la taille de grains sur la densité de piqûres sera vérifiée en testant plusieurs échantillons de l'alliage HR120 issus du même lot mais ayant subi des traitements thermiques différents. Enfin, un essai effectué sur l'alliage 800HT sous gradient thermique permettra de déterminer l'intervalle de température où le metal dusting a lieu ainsi que la température de dégradation maximale.

Il pourrait être intéressant à plus long terme d'étudier l'influence de la préoxydation sous faible pression partielle en oxygène afin de définir si les défauts de la couche d'oxyde à l'origine de l'endommagement sont dus à des aspects particuliers de la microstructure de la couche d'oxyde ou bien à l'influence de l'atmosphère de metal dusting sur la croissance de la couche d'oxyde. La préoxydation pourrait aussi permettre de confirmer que la carburation observée pour l'alliage 690 est bien due à la compétition initiale entre oxydation et carburation, et non à la diffusion du carbone à travers la couche d'oxyde. Cette préoxydation pourrait également être utilisée pour former une couche d'alumine α ou bien une alumine de transition spécifique à la surface de l'alliage 693 afin de choisir entre les différentes hypothèses proposées pour expliquer la carburation sévère de ce matériau. De même, une préoxydation de l'alliage 625 à très faible pression partielle en dioxygène pourrait favoriser la formation d'alumine et permettre ainsi de mettre en évidence l'influence de la diffusion du niobium vers la surface sur le comportement de ce superalliage.

Une étude poussée est également nécessaire pour réellement confirmer les mécanismes de piqûration proposés. En effet, pour les deux conditions d'essai, la vitesse des gaz semble déterminante pour la morphologie des piqûres (rapport diamètre/profondeur) et pour le mécanisme de corrosion (transition oxydation interne-graphitisation accélérée sous pression atmosphérique, fortement dépendante du renouvellement du gaz). L'étude de l'écoulement des flux et de l'évolution locale de la composition du mélange gazeux constitue une étude primordiale pour une meilleure compréhension des mécanismes de piqûration.

De même la morphologie en anneaux observée sous pression atmosphérique est expliquée par la procédure expérimentale. Pour confirmer ceci, une étude poussée des propriétés mécaniques de la piqûre est nécessaire. Cette étude devrait prendre en compte les contraintes résiduelles du matériau initial (mise en forme), celles induites par l'oxydation interne (expansion volumique) et les propriétés mécaniques locales (cohésion matrice/oxydation interne), le tout dans des conditions dynamiques (étude de la relaxation des contraintes à 570°C selon la durée d'un cycle et selon la durée totale d'exposition). Ce travail pourrait permettre d'expliquer comment les fissures se forment, leur nombre et positionnement.

Une proposition de modification du « draft ISO » pour les essais de corrosion sèche pourrait d'ailleurs être effectuée aux vues des conclusions de ce travail.

Conclusions générales

Il serait intéressant d'effectuer des essais à des pressions totales comprises entre la pression atmosphérique et celle de l'essai sous haute pression, tout en maintenant la température et les activités en carbone et en oxygène les plus proches possibles de celles des deux environnements testés ici. En effet, cela permettrait d'établir l'existence d'une relation pour l'extension des essais en laboratoire aux conditions industrielles, ou bien de démontrer l'inadéquation de l'extrapolation qui est usuellement faite.

L'utilisation combinée de données thermodynamiques et de diffusion seraient intéressantes pour compléter l'étude de l'influence de la composition chimique. Par exemple, le processus de diffusion du cuivre vers la surface lors de l'oxydation de l'échantillon SPS NiFeCr+Cu sera vérifié en couplant les calculs thermodynamiques aux données de diffusion.

Finalement, l'influence des éléments réactifs, qui n'a pas été étudiée dans ce travail, serait un développement intéressant de cette étude. La compréhension de leurs effets permettrait en effet d'améliorer le comportement d'alliages préexistants sans modifier profondément leurs propriétés de soudabilité et de formabilité.

Références bibliographiques

[1] H.J. Grabke, *Metal dusting*, Materials and Corrosion, 54 (2003) 736-746

[2] D.J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*, Elsevier, Amsterdam, **2008**, pp. 574

[3] N. Xu, D. Monceau, D. Young, J. Furtado, *High temperature corrosion of cast heat resisting steels in CO + CO₂ gas mixtures*, Corrosion Science, 50 (**2008**) 2398-2406

[4] M.L. Holland, H.J.D. Bruyn, *Metal dusting failures in methane reforming plant*, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 66 (**1996**) 125-133

[5] F. Eberle, R.D. Wylie, An Industrial Experience of Attack on Metals by Synthesis Gas From Methane-Oxygen Combustion, Corrosion, 15 (**1959**) 16-20

[6] P. Szakálos, M. Lundberg, R. Pettersson, *Metal dusting on an alumina forming Ni-base alloy*, Corrosion Science, 48 (**2006**) 1695

[7] R.A. Perkins, W.C. Coons, F.J. Radd, *Metal-Dusting Corrosion in Coal-Gasification Environments*, Journal of the Electrochemical Society, 123 (**1976**) 733-749

[8] H.J. Grabke, R. Krajak, J.C.N. Paz, *On the Mechanism of Catastrophic Carburization - Metal Dusting*, Corrosion Science, 35 (**1993**) 1141-1150

[9] H.J. Grabke, R. Krajak, E.M. Müller-Lorenz, S. Strauß, *Metal dusting of nickel-base alloys*, Materials and Corrosion, 47 (**1996**) 495-504

[10] H.J. Grabke, *Metal Dusting of Low-Alloy and High-Alloy Steels*, Corrosion, 51 (**1995**) 711-720

[11] H.J. Grabke, R. Krajak, J.C. Nava Paz, *Metal Dusting of High-Temperature Alloys*, Materials and Corrosion - Werkstoffe und Korrosion, 44 (**1993**) 89-97

[12] D.J. Young, J. Zhang, C. Geers, M. Schütze, *Recent advances in understanding metal dusting: A review*, Materials and Corrosion, 62 (**2011**) 7-28

[13] J.Q. Zhang, A. Schneider, G. Inden, *Effect of gas composition on cementite decomposition and coke formation on iron*, Corrosion Science, 45 (**2003**) 281-299

[14] N.A.S. Amin, T.C. Yaw, *Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas*, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (**2007**) 1789-1798

[15] G. Blyholder, *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*, J. Phys. Chem., 68 (**1964**) 2772-2777

[16] U. Seip, M.C. Tsai, K. Christmann, J. Küppers, G. Ertl, *Interaction of Co with an Fe (111) surface*, Surface Science, 139 (**1984**) 29-42

[17] C. Geers, *Inhibition of coking and metal dusting on conventional alloys by using a nickeltin intermetallic coating*, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen, **2013**, pp. 100

[18] Y. Nishiyama, K. Moriguchi, N. Otsuka, T. Kudo, *Improving metal dusting resistance of transition-metals and Ni-Cu alloys*, Materials and Corrosion, 56 (**2005**) 806-813

[19] W. Andreoni, C.M. Varma, *Binding and dissociation of CO on transition-metal surfaces*, Physical Review B, 23 (**1981**) 437-444

[20] D.R. Gaskell, *An introduction to transport phenomena in materials engineering*, Macmillan Publishing Company, New York, **1992**, pp. 637

[21] D. Enskog, *Die numerische Berechnung der Vorgänge in mässig verdünnten Gasen*, Arkiv. Met. Astronom. Fyz., 16 (**1922**) 1-60

[22] S. Chapman, T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, Cambridge University Press, Cambridge, **1939**, pp. 448

[23] J.C. Nava-Paz, H.J. Grabke, *Metal Dusting*, Oxidation of Metals, 39 (**1993**) 437-456

[24] E. Pippel, J. Woltersdorf, H.J. Grabke, S. Strauss, *Microprocesses of Metal Dusting on Iron*, Steel Research, 66 (**1995**) 217-221

[25] H.J. Grabke, *Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting*, Materials and Corrosion, 49 (**1998**) 303-308

[26] H.J. Grabke, C.B. Bracho-Troconis, E.M. Müller-Lorenz, *Metal dusting of low alloy steels*, Materials and Corrosion, 45 (**1994**) 215-221

[27] P. Szakálos, Mechanisms of Metal Dusting, KTH, Stockholm, 2004, pp. 81

[28] R.F. Hochman, *Metal deterioration in carbon monoxide and hydrocarbons at elevated temperatures*, in: Third International Congress on Metallic Corrosion, University of Moscow Press, Moscow, USSR, **1966**, 119-133

[29] E.M. Müller-Lorenz, H.J. Grabke, *Coking by metal dusting of steels*, Materials and Corrosion, 50 (**1999**) 614-621

[30] P. Szakálos, *Mechanisms and driving forces of metal dusting*, Materials and Corrosion, 54 (**2003**) 752-762

[31] V.J. Kehrer, *The Catalytic Decomposition of Carbon Monoxide on Large Metallic Single Crystals*, The Journal of Physical Chemistry, 58 (**1954**) 550–555

[32] J.C. Shelton, H.R. Palit, J.M. Blakely, *Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition*, Surface Science, 43 (**1974**) 493-520

[33] J. Zhang, D.M.I. Cole, D.J. Young, *Alloying with copper to reduce metal dusting of nickel*, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 56 (**2005**) 756-764

[34] R. Schneider, E. Pippel, J. Woltersdorf, S. Strauss, H.J. Grabke, *Microprocesses of metal dusting on nickel and Ni-base alloys*, Steel Research, 68 (**1997**) 326-332

[35] Q. Wei, E. Pippel, J. Woltersdorf, S. Strauss, H.J. Grabke, *Orientation dependence of metal dusting nanoprocesses on nickel single crystals*, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 51 (**2000**) 652-656

[36] C.M. Chun, J.D. Mumford, T.A. Ramanarayanan, *Carbon-induced corrosion of nickel anode*, Journal of the Electrochemical Society, 147 (**2000**) 3680-3686

[37] E. Pippel, J. Woltersdorf, R. Schneider, *Micromechanisms of metal dusting on Fe-base and Ni-base alloys*, Materials and Corrosion, 49 (**1998**) 309-316

[38] C.M. Chun, T.A. Ramanarayanan, J.D. Mumford, *Relationship between coking and metal dusting*, Materials and Corrosion, 50 (**1999**) 634-639

[39] E. Pippel, J. Woltersdorf, H.J. Grabke, *Microprocesses of metal dusting on iron-nickel alloys and their dependence on the alloy composition*, Materials and Corrosion, 54 (**2003**) 747-751

[40] C.M. Chun, J.D. Mumford, T.A. Ramanarayanan, *Mechanisms of metal dusting corrosion of iron*, Journal of the Electrochemical Society, 149 (**2002**) B348-B355

[41] Z. Zeng, K. Natesan, *Relationship of carbon crystallization to the metal-dusting mechanism of nickel*, Chem. Mat., 15 (**2003**) 872-878

[42] J.Q. Zhang, P. Munroe, D.J. Young, *Microprocesses in nickel accompanying metal dusting*, Acta Materialia, 56 (**2008**) 68-77

[43] J. Zhang, A. Schneider, G. Inden, *Metal Dusting of binary Fe-Al alloys in CO-H*₂-H₂O *Mixtures*, J. Corros. Sci. Eng., 87 (**2003**) 1-20

[44] I. Barin, *Thermochemical data of pure substances*, Weinheim, **1973**, pp. 2400

[45] C. Wagner, *Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs*, Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie, B21 (**1933**) 25-41

[46] U.R. Evans, *The corrosion and oxidation of metals*, Hodder Arnold London, **1960**, pp. 1105

[47] P. Kofstad, *High temperature corrosion*, Springer, London and New York, **1988**, pp. 558

[48] R.A. Rapp, *Kinetics, Microstructures and Mechanism of Internal Oxidation - Its Effect and Prevention in High Temperature Oxidation*, Corrosion, NACE, 21 (**1965**) 382-401

[49] C. Wagner, *Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen*, Zeitschrift für Elektrochemie, 63 (**1959**) 772-790

[50] I. Wolf, H.J. Grabke, A Study on the Solubility And Distribution of Carbon in Oxides, Solid State Communications, 54 (**1985**) 5-10

[51] Z. Zeng, K. Natesan, *Initiation of metal-dusting pits and a method to mitigate metaldusting corrosion*, Oxidation of Metals, 66 (**2006**) 1-20

[52] D. Röhnert, F. Phillipp, H. Reuther, T. Weber, E. Wessel, M. Schütze, *Initial stages in the metal-dusting process on alloy 800*, Oxidation of Metals, 68 (**2007**) 271-293

[53] H.J. Grabke, K. Ohla, J. Peters, I. Wolf, *Radiotracer Studies of Carbon Permeation through Oxide Scales on Commercial High-Temperature Alloys and Model Alloys*, Werkst. Korros.-Mater. Corros., 34 (**1983**) 495-500

[54] D.J. Young, T.D. Nguyen, P. Felfer, J. Zhang, J.M. Cairney, *Penetration of protective chromia scales by carbon*, Scripta Materialia, 77 (**2014**) 29-32

[55] H.J. Grabke, E.M. Müller-Lorenz, B. Eltester, M. Lucas, D. Monceau, *Resistance of 9-20%Cr-steels against metal dusting*, Steel Research, 68 (**1997**) 179-185

[56] C.H. Toh, P.R. Munroe, D.J. Young, K. Foger, *High temperature carbon corrosion in solid oxide fuel cells*, Materials at High Temperature, 20 (**2003**) 129-136

[57] Y. Nishiyama, N. Otsuka, T. Kudo, *Metal dusting behaviour of Cr-Ni steels and Ni-base alloys in a simulated syngas mixture*, Corrosion Science, 48 (**2006**) 2064-2083

[58] K. Natesan, Z. Zeng, *Development of Materials Resistant to Metal Dusting Degradation*, Argonne National Laboratory, Argonne, **2007**, pp. 163

[59] J.Z. Albertsen, Ã. Grong, J.C. Walmsley, R.H. Mathiesen, W. Beek, A Model for High-Temperature Pitting Corrosion in Nickel-Based Alloys Involving Internal Precipitation of Carbides, Oxides, and Graphite, Metallurgical and Materials Transactions A, 39 (2008) 1258-1276

[60] R.F. Hochman, *Catastrophic Deterioration of High-Temperature Alloys in Carbonaceous Atmospheres*, in: Symposium on Properties of High Temperature Alloys with Emphasis on Environmental Effects, Las Vegas, Nevada, **1976**, 715-732

[61] R.F. Hochman, *Metal deterioration in carbon monoxide and hydrocarbons at elevated temperatures*, Journal of the Electrochemical Society, 123 (**1969**) C253-C253

[62] C.H. Toh, P.R. Munroe, D.J. Young, *Metal dusting of Fe-Cr and Fe-Ni-Cr alloys under cyclic conditions*, Oxidation of Metals, 58 (**2002**) 1-21

[63] B. Schmid, Ø. Grong, R. Ødegård, *Coke formation in metal dusting experiments*, Materials and Corrosion, 50 (**1999**) 647-653

[64] M. Hansel, C.A. Boddington, D.J. Young, *Internal oxidation and carburisation of heatresistant alloys*, Corrosion Science, 45 (**2003**) 967–981

[65] H.J. de Bruyn, E.H. Edwin, S. Brendryen, *Apparent Influence of Steam on Metal Dusting*, in: Corrosion, NACE International, Houston, Texas, **2001** paper 01383

[66] P. Szakálos, R. Pettersson, S. Hertzman, *An active corrosion mechanism for metal dusting on 304L stainless steel*, Corrosion Science, 44 (**2002**) 2253-2270

[67] J.Z. Albertsen, *Experimental and theoretical investigations of metal dusting corrosion in plant exposed nickel-based alloys*, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, **2007**, pp. 147

[68] J. Cermak, L. Kral, *Carbon diffusion in carbon-supersaturated ferrite and austenite*, Journal of Alloys and Compounds, 586 (**2014**) 129-135

[69] P.I. Williams, R.G. Faulkner, *Chemical Volume Diffusion-Coefficients for Stainless-Steel Corrosion Studies*, Journal of Materials Science, 22 (**1987**) 3537-3542

[70] D. Monceau, E.M. Müller-Lorenz, H.J. Grabke, *Metal dusting of stainless steels*, Material Science Forum, 251-254 (**1997**) 665-670

[71] J. Zhang, D. Young, Coking and Dusting of Fe-Ni Alloys in $CO-H_2-H_2O$ Gas Mixtures, Oxidation of Metals, 70 (**2008**) 189-211

[72] T. Wada, H. Wada, J. Elliott, J. Chipman, *Thermodynamics of the Fcc Fe-Ni-C and Ni-C alloys*, Metallurgical and Materials Transactions B, 2 (**1971**) 2199-2208

[73] S.K. Bose, H.J. Grabke, *Diffusion-coefficient of carbon in Fe-Ni austenite in temperaturerange 950-1100°C*, Zeitschrift für Metallkunde, 69 (**1978**) 8-15

[74] R.P. Smith, Trans. Met. Sci. AIME, 24 (1962) 105

[75] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Second edition ed., Clarendon Press, Oxford, **1975**, pp. 421

[76] D.R.G. Mitchell, D.J. Young, W. Kleemann, *Carburisation of heat-resistant steels*, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 49 (**1998**) 231-236

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

[78] J. Klöwer, H.J. Grabke, E.M. Müller-Lorenz, *Metal dusting of nickel-base alloys*, Materials and Corrosion, 49 (**1998**) 328-329

[79] A.W. Bowen, G.M. Leak, *Solute diffusion in alpha-iron and gamma-iron*, Metallurgical Transactions, 1 (**1970**) 1695-1700

[80] S. Strauß, H.J. Grabke, *Role of alloying elements in steels on metal dusting*, Materials and Corrosion, 49 (**1998**) 321-327

[81] D. Röhnert, M. Schütze, T. Weber, *Performance Of Several Nickel Base Alloys In Metal Dusting Atmospheres*, in: NACE International Corrosion, Nashville, Tennessee, **2007**, paper 07417

[82] C. Toh, *Metal dusting on heat-resitant alloys under thermal cyclic conditions*, University of New South Wales, Sidney, **2002**, pp. 250

[83] P. Speck, D.J. Young, J. Zhang, *Metal Dusting of Nickel-Aluminium Alloys*, Oxidation of Metals, 73 (**2010**) 255-274

[84] S. Strauss, R. Krajak, M. Palm, H.J. Grabke, *Metal dusting of Fe₃Al and (Fe,Ni)₃Al*, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 47 (**1996**) 701-702

[85] C.S. Giggins, F.S. Pettit, *Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000° and 1200°C*, Journal of Electrochemical Society, 118 (**1971**) 1782-1790

[86] M.W. Brumm, H.J. Grabke, *The oxidation behaviour of NiAl - I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys*, Corrosion Science, 33 (**1992**) 1677-1690

[87] C.G.M. Hermse, J.C. van Wortel, *Metal dusting: relationship between alloy composition and degradation rate*, Corros. Eng. Sci. Technol., 44 (**2009**) 182-185

[88] A.G. Revesz, F.P. Fehlner, *The role of noncrystalline films in the oxidation and corrosion of metals*, Oxidation of Metals, 15 (**1980**) 297-321

[89] F.H. Stott, F.I. Wei, *Comparison of the effects of small additions of silicon or aluminum on the oxidation of iron-chromium alloys*, Oxidation of Metals, 31 (**1989**) 369-391

[90] M.A.A. Motin, J. Zhang, P.R. Munroe, D.J. Young, *Internal oxidation and metal dusting of Fe-Si alloys*, Corrosion Science, 52 (**2010**) 3280-3286

[91] C. Rosado, M. Schütze, *Protective behaviour of newly developed coatings against metal dusting*, Materials and Corrosion, 54 (**2003**) 831-853

[92] B.A. Pint, M. Treska, L.W. Hobbs, The effect of various oxide dispersions on the phase composition and morphology of Al_2O_3 scales grown on β -NiAl, Oxidation of Metals, 47 (**1997**) 1-20

[93] N. Vialas, D. Monceau, Substrate effect on the high temperature oxidation behaviour of a *Pt modified aluminide coating. Part I : Influence of the initial chemical composition of the coating surface*, Oxidation of Metals, 66 (**2006**) 155-189

[94] H. Viefhaus, J. Peters, H.J. Grabke, *Surface Analytical Study of the Initial-Stages of Growth and Composition of Protecting Oxide and Oxycarbide Layers on Fe-Al-Ti Alloys*, Surface and Interface Analysis, 10 (**1987**) 280-290

[95] H.M. Tawancy, A.I. Mohamed, N.M. Abbas, R.E. Jones, D.S. Rickerby, *Effect of superalloy substrate composition on the performance of a thermal barrier coating system*, Journal of Materials Science, 38 (**2003**) 3797-3807

[96] B.A. Pint, J.A. Haynes, K.L. More, I.G. Wright, C. Leyens, *Compositional effects on aluminide oxidation performance : objectives for improved bond coats.*, in: Superalloys 2000, TMS, Warrendale, PA, **2000**, 629-638

[97] Hesnawi A., Hefei Li, Zhaohui Zhou, Shengkai Gong, H. Xu, *Isothermal oxidation behaviour of EB-PVD MCrAIY bond coat*, Vacuum, 81 (**2007**) 947-952

[98] H.M. Tawancy, N. Sridhar, N.M. Abbas, D.S. Rickerby, *Comparative performance of selected bond coats in advanced thermal barrier coating systems*, Journal of Materials Science, 35 (**2000**) 3615-3629

[99] J.A. Dalmon, G.A. Martin, $CO + H_2$ reaction over Ni/SiO₂ and Ni-Cu/SiO₂, in: 7th International Congress on Catalysis, Elsevier, Tokyo, **1980**, 402

[100] J.A. Dalmon, G.A. Martin, *The Kinetics and Mechanism of Carbon-Monoxide Methanation over Silica-Supported Nickel-Catalysts*, Journal of Catalysis, 84 (**1983**) 45-54

[101] A. Ruck, D. Monceau, H.J. Grabke, *Effects of tramp elements Cu, P, Pb, Sb and Sn on the kinetics of carburization of case hardening steels*, Steel Research, 67 (**1996**) 240-246

[102] C. Anghel, E. Hornlund, G. Hultquist, M. Limback, *Gas phase analysis of CO interactions with solid surfaces at high temperatures*, Applied Surface Science, 233 (**2004**) 392-401

[103] M.J. Kelley, V. Ponec, *Surface-Composition of Alloys*, Prog. Surf. Sci., 11 (**1981**) 139-244

[104] M.T. Tavares, I. Alstrup, C.A. Bernardo, J.R. RostrupNielsen, *Carbon formation and CO methanation on silica-supported nickel and nickel-copper catalysts in CO+H*₂ *mixtures*, Journal of Catalysis, 158 (**1996**) 402-410

[105] J. Zhang, D.J. Young, *Effect of copper on metal dusting of austenitic stainless steels*, Corrosion Science, 49 (**2007**) 1450–1467

[106] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B.S. Clausen, B. Hammer, A.M. Molenbroek, J.K. Nørskov, I. Stensgaard, *Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming*, Science, 279 (**1998**) 1913-1915

[107] H.S. Bengaard, J.K. Norskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Molenbroek, J.R. Rostrup-Nielsen, *Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts*, Journal of Catalysis, 209 (**2002**) 365-384

[108] Y. Nishiyama, K. Moriguchi, N. Otsuka, T. Kudo, *Improving metal dusting resistance of transition-metals and Ni-Cu alloys*, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 56 (2005) 806-813

[109] E. Nikolla, A. Holewinski, J. Schwank, S. Linic, *Controlling carbon surface chemistry by alloying: Carbon tolerant reforming catalyst,* Journal of the American Chemical Society, 128 (2006) 11354-11355

[110] L.L. Oden, N.A. Gokcen, *Sn-C and Al-Sn-C Phase-Diagrams and Thermodynamic Properties of C in the Alloys - 1550°C to 2300°C*, Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, 24 (**1993**) 53-58

[111] Y. Nishiyama, K. Moriguchi, N. Otsuka, *Non-Dissociative Adsorption of Carbonaceous Gases on Ni Containing Group-13, 14, and 15 Elements*, Journal of the Electrochemical Society, 158 (**2011**) C403-C409

[112] C.J. Smithells, *Metals reference book*, 7th edition ed., Butterworth scientific publications, London, **1992**, pp. 1794

[113] S. Saadi, B. Hinnemann, S. Helveg, C.C. Appel, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, *First-principles investigations of the Ni₃Sn alloy at steam reforming conditions*, Surface Science, 603 (2009) 762-770

[114] C. Geers, M. Galetz, M. Schutze, *Investigation of the effect of the alloy 600 substrate for the stability of a* Ni_3Sn_2 *coating for metal dusting protection at* 620°C, Surface & Coatings Technology, 215 (**2012**) 2-6

[115] C. Geers, M. Schütze, *Non-oxidizing intermetallic phases as an alternative to oxide forming coatings against coking* in: Proc. Aachener-Ölwärme-Kolloquium, Aachen, **2009**

[116] P. Nash, A. Nash, *The Ni-Sn (Nickel-Tin) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 6 (1985) 350-359

[117] M.A.A. Motin, P.R. Munroe, M.P. Brady, D.J. Young, *Metal dusting of ferritic Fe-Ge in the absence of cementite*, Scripta Materialia, 56 (**2007**) 281-284

[118] A. Schneider, G. Inden, *Carbon diffusion in cementite (Fe3C) and Hägg carbide (Fe₅C₂)*, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 31 (**2007**) 141-147

[119] J.G. Smeggil, *Some comments on the role of yttrium in protective oxide scale adherence*, Material Science and Engineering, 87 (**1987**) 261-265

[120] J.L. Smialek, *Effect of sulfur removal on Al₂O₃ scale adhesion*, Metallurgical and materials transactions A, 22A (**1991**) 739-752

[121] P. Speck, D.J. Young, *Influence of Hafnium Additions and Preoxidation Treatment on the Metal Dusting of Ni-Al Alloys*, Oxidation of Metals, 76 (**2011**) 287-305

[122] P. Abbott, B. Crewdson, M. Fowles, *Metal passivation in a heat exchange reformer*, E.R.E. Company (Ed.), Great Britain, **2003**,

[123] F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, *The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales*, Oxidation of Metals, 44 (**1995**) 113-145

[124] B.A. Pint, *Experimental Observations in Support of the Dynamic-Segregation Theory to Explain the Reactive-Element Effect*, Oxidation of Metals, 45 (**1996**) 1-37

[125] P. Becker, D.J. Young, *Carburization resistance of nickel-base, heat-resisting alloys*, Oxidation of Metals, 67 (**2007**) 267-277

[126] W.F. Holcomb, *Carburization of type 304 stainless steel in liquid sodium*, Nuclear Engineering and Design, 6 (**1967**) 264-272

[127] H.J. Grabke, E.M. Müller-Lorenz, S. Strauss, E. Pippel, J. Woltersdorf, *Effects of Grain Size, Cold Working, and Surface Finish on the Metal-Dusting Resistance of Steels*, Oxidation of Metals, 50 (**1998**) 241-254

[128] J. Zhang, D.J. Young, *Kinetics and mechanisms of nickel metal dusting I. Kinetics and morphology*, Corrosion Science, 49 (**2007**) 1496-1512

[129] A.S. Fabiszewski, W.R. Watkins, J.J. Hoffman, S.W. Dean, *The effect of temperature and gas composition on the metal dusting susceptiblility of various alloys* in: NACE, NACE internaltional, Houston, Texas, **2000**, paper 00532

[130] R.G. Olsson, E.T. Turkdogan, *Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide - II. Effect of additions of H*₂, *H*₂O, *CO*₂, *SO*₂ and *H*₂S, Metallurgical Transactions, 5 (1974) 21-26

[131] H. Yin, J. Zhang, D.J. Young, *Effect of gas composition on coking and metal dusting of* 2.25Cr–1Mo steel compared with iron, Corrosion Science, 51 (**2009**) 2983–2993

[132] A. Rouaix-Vande Put, K.A. Unocic, M.P. Brady, B.A. Pint, *Performance of chromia- and alumina-forming Fe- and Ni-base alloys exposed to metal dusting environments: the effect of water vapor and temperature*, Corrosion Science, (**2014**)

[133] Z. Zeng, K. Natesan, M. Grimsditch, *Effect of oxide scale compositions on metal dusting corrosion of Fe-based alloys*, Corrosion, 60 (**2004**) 632-642

[134] Y. Nishiyama, K. Kitamura, N. Otsuka, *Metal dusting behaviour of Alloy 800H in laboratory carbonaceous environments under high pressure*, Materials Science Forum, 595-598 (**2008**) 649-660

[135] S.L. Britton, J.J. Hoffman, M. Lin, G.A. Cooper, K.R. Heier, W.R. Licht, *New Trends in Alloy Resistance to Metal Dusting in High Steam, Low Temperature Syngas*, in: Corrosion, Houston, Texas, **2015**, paper 5614

[136] G. Hultquist, B. Tveten, E. Hornlund, Hydrogen in chromium: Influence on the hightemperature oxidation kinetics in H_2O , oxide-growth mechanisms, and scale adherence, Oxidation of Metals, 54 (**2000**) 1-10

[137] J. Zurek, D.J. Young, E. Essuman, M. Hansel, H.J. Penkalla, L. Niewolak, W.J. Quadakkers, Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low- p_{0_2}

gases, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 477 (**2008**) 259-270

[138] M. Michalik, M. Hansel, J. Zurek, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, *Effect of water vapour* on growth and adherence of chromia scales formed on Cr in high and low P_{O_2} -environments at

1000 and 1050°C, Materials at High Temperatures, 22 (**2005**) 213-221

[139] X.G. Zheng, D.J. Young, *High-temperature corrosion of Cr₂O₃-forming alloys in CO-CO₂-N₂ atmospheres*, Oxidation of Metals, 42 (**1994**) 163-190

[140] A. Schneider, H. Viefhaus, G. Inden, H.J. Grabke, E.M. Müller-Lorenz, *Influence of H* $_2S$ on *metal dusting*, Materials and Corrosion, 49 (**1998**) 336-339

[141] F. Gilles, J. Jean-François, *Reformage catalytique*, Techniques de l'ingénieur Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie, base documentaire : TIB329DUO (**2001**) 1-10

[142] C.M. Chun, T.A. Ramanarayanan, *Metal-dusting corrosion of low-chromium steels*, Oxidation of Metals, 62 (**2004**) 71-92

[143] M.F. Stroosnijder, V. Guttmann, J.H.W. Dewit, *Corrosion and Creep-Behavior of Alloy-*800h in Sulfidizing Oxidizing Carburizing Environments at 700°C .1. Corrosion Behavior in the Stress Free and the Stressed State, Werkst. Korros.-Mater. Corros., 41 (**1990**) 503-507

[144] P.L. Walker, J.F. Rakszawski, G.R. Imperial, *Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts. II - Rates of carbon formation*, Journal of Physical Chemistry, 63 (**1959**) 140-149

[145] E.T. Turkdogan, J.V. Vinters, *Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide: I. carbon deposition in H*₂-*CO Mixtures*, Metallurgical Transactions, 5 (**1974**) 11-19

[146] M. Maier, J.F. Norton, P.D. Frampton, *Metal dusting of 9-20% Cr steels in increased pressure environments at 560°C*, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 49 (**1998**) 330-335

[147] T.P. Levi, N. Briggs, I.E. Minchington, C.W. Thomas, *Metal dusting of type 316 stainless steel in high pressure environments between 450°C and 650°C*, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 53 (**2002**) 239-246

[148] K. Natesan, Z. Zeng, W.K. Soppet, D.L. Rink, *Metal Dusting Behaviour of Coatings*, in: International Workshop on Metal Dusting, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, **2001**

[149] H.-W. Hsu, W.-T. Tsai, *High temperature corrosion behavior of siliconized 310 stainless steel*, Materials Chemistry and Physics, 64 (**2000**) 147-155

[150] L.K. Baumert, J.J. Hoffman., *Materials experience in methanol reforming units*, NACE, Houston, Texas, **1998**

[151] K.A. Wynns, G.T. Bayer, *Aluminum-silicon diffusion coating*, S.o.S.f.D.i.H.B.M.s.G.o.t.U.K.o.G.B.a.N. Ireland (Ed.), Great Britain, **1998**

[152] K.A. Wynns, G.T. Bayer, *Diffusion coated ethylene furnace tubes* S.o.S.f.D.i.H.B.M.s.G.o.t.U.K.o.G.B.a.N. Ireland (Ed.), Great Britain, **1999**

[153] A.R. Kurlekar, G.T. Bayer, G.E. Gapinski, *Effect of ID Surface Modification on Carburization of Ethylene Furnace Tubes*, in: NACE Corrosion, NACE International, Houston, Texas, **2001**

[154] J. Alvarez, D. Melo, O. Salas, J. Oseguera, V. López, *Protective coatings against metal dusting*, Surface and Coatings Technology, 203 (**2008**) 422-426

[155] J. Alvarez, D. Melo, O. Salas, R. Reichelt, J. Oseguera, V. López, *Role of Al oxide PVD coatings in the protection against metal dusting*, Surface and Coatings Technology, 204 (**2009**) 779-783

[156] K.T. Voisey, Z. Liu, F.H. Stott, *Inhibition of metal dusting using thermal spray coatings and laser treatment*, Surface & Coatings Technology, 201 (**2006**) 637-648

[157] M.L. Holland, *Practical Experience with Countering Metal Dusting in a Methane Reforming Unit*, in: NACE Corrosion, NACE International, Houston, Texas, **2001**, paper 01385

[158] R.R.D. Souza, A.S. Takimi, M.D. Lima, C.P. Bergmann, in: 58º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, **2003**, 490

[159] A. Agüero, M. Gutiérrez, L. Korcakova, T.T.M. Nguyen, B. Hinnemann, S. Saadi, *Metal Dusting Protective Coatings. A Literature Review*, Oxidation of Metals, 76 (**2011**) 23-42

[160] Y. Wang, W. Chen, *Microstructures, properties and high-temperature carburization resistances of HVOF thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings,* Surface & Coatings Technology, 183 (**2004**) 18-28

[161] W. Brandl, G. Marginean, N. Marginean, V. Chirila, D. Utu, *Prevention of metal dusting* on *Ni-based alloys by MCrAIY coatings*, Corrosion Science, 49 (**2007**) 3765-3771

[162] H.F. Liu, W.X. Chen, *Coke formation and metal dusting of electroplated* Ni_3AI - CeO_2 -based *coatings in CO-H*₂-H₂O, Corrosion Science, 49 (**2007**) 4134-4153

[163] H. Liu, W. Chen, *Effect of pre-oxidation on coke formation and metal dusting of electroplated Ni₃Al-CeO₂-based coatings in CO-H₂-H₂O, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 59 (2008) 311-318*

[164] K.E. Tillous, J. Dulcy, T. Belmonte, *Degradation Behaviour of HR-120 Alloy Exposed to* CH_4 -CO- H_2 - H_2O *Mixed-Gas Environments at 950°C*, Oxidation of Metals, 82 (**2014**) 163-179

[165] L.J. Chen, P.K. Liaw, R.L. McDaniels, D.L. Klarstrom, *The low-cycle fatigue and fatigue-crack-growth behavior of HAYNES (R) HR-120 alloy*, Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 34A (**2003**) 1451-1460

[166] N.D. Evans, P.J. Maziasz, Y. Yamamoto, J.P. Shingledecker, *Electron Microscopy of Heat-Resistant Alloy Sheets and Foils Being Considered for Use in Recuperators*, Microscopy and Microanalysis, 11 (**2005**) 1714-1715

[167] N.D. Evans, P.J. Maziasz, B.A. Pint, Y. Yamamoto, *Candidate Alloys for Cost-Effective, High-Efficiency, High-Temperature Compact/Foil Heat-Exchangers* in: Materials Science and Technology Conference and Exhibition : "Exploring Structure, Processing, and Applications Across Multiple Materials Systems", Detroit, Michigan, **2007**

[168] P.J. Maziasz, J.P. Shingledecker, B.A. Pint, N.D. Evans, Y. Yamamoto, K. More, E. Lara-Curzio, Overview of creep strength and oxidation of heat-resistant alloy sheets and foils for compact heat-exchangers, Proceedings of the ASME Turbo Expo 2005, Vol 1, Amer. Soc. Mechanical Engineers, New York, **2005**, pp. 1011-1022

[169] I.I. Gorbachev, V.V. Popov, A.Y. Pasynkov, *Thermodynamic simulation of the formation of carbonitrides in steels with Nb and Ti*, The Physics of Metals and Metallography, 113 (**2012**) 687-695

[170] K. Inoue, N. Ishikawa, I. Ohnuma, H. Ohtani, K. Ishida, *Calculation of Phase Equilibria* between Austenite and (Nb, Ti, V)(C, N) in Microalloyed Steels, ISIJ International, 41 (**2001**) 175-182

[171] C. Vernot-Loier, F. Cortial, *Influence of Heat Treatments on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behaviour of Alloy 625 Forged Rod*, in: Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, The Minerlas, Metals and MAterials Society, Warrendale, Pennsylvania, **1991**, 409-422

[172] F. Cortial, J.M. Corrieu, C. Vernot-Loier, *Influence of heat treatments on microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of weld alloy 625*, Metallurgical and Materials Transactions A, 26 (**1995**) 1273-1286

[173] M.J. Cieslak, G.A. Knorovsky, T.J. Headley, J. A.D. Romig, *The Solidification Metallurgy of Alloy 718 and Other Nb-Containing Superalloys*, in: Superalloy 716-Metallurgy and Applications, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, **1989**, 59-67

[174] M.J. Cieslak, *The Solidification Behavior of an Alloy 625/718 Variant*, in: Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, **1991**, 71-80

[175] S. Floreen, G.E. Fuchs, W.J. Yang, *The Metallurgy of Alloy 625*, in: 3rd International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives, The Minerals, Metals&Materials Society, Pittsburgh, Pennsylvania, **1994**, 13-37

[176] M.J. Cielak, *The Welding and Solidification Metallurgy of Alloy 625*, Journal of American Welding Society, Welding Research (Supplement), (**1991**) 19-56

[177] A. Taylor, K. Sachs, A New Complex Eta-Carbide, Nature, 169 (1952) 411

[178] A. Chyrkin, P. Huczkowski, V. Shemet, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, *Sub-Scale Depletion and Enrichment Processes During High Temperature Oxidation of the Nickel Base Alloy 625 in the Temperature Range 900-1000 degrees C*, Oxidation of Metals, 75 (**2011**) 143-166

[179] C. Estournès, *Mise en forme des matériaux par frittage flash*, Les techniques de l'ingénieur, IN-56 (**2006**) 1-8

[180] K.P. Gupta, *Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys*, Indian Institute of Materials, Calcutta, **1990**, pp. 247

[181] C. Servant, B. Sundman, O. Lyon, *Thermodynamic assessment of the Cu-Fe-Ni system*, Calphad, 25 (**2001**) 79-95
[182] G. Vander Voort, E. Manilova, J.R. Michael, *A Study of Selective Etching of Carbides in Steel*, Microscopy and Microanalysis, 10 (**2004**) 76-77

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

[184] H. Hindam, D.P. Whittle, *Microstructure, adhesion, and growth kinetics of protective scales on metals and alloys*, Oxidation of Metals, 18 (**1982**) 245-284

[185] B.A. Baker, G.D. Smith, V.W. Hartmann, L.E. Shoemaker, *Nickel-base material solutions to metal dusting problems*, in: Nace International Conference, Denver, **2002**, paper 2394

[186] M. Nakamizo, H. Honda, M. Inagaki, *Raman spectra of ground natural graphite*, Carbon, 16 (**1978**) 281-283

[187] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *Raman Spectrum of Graphite*, The Journal of Chemical Physics, 53 (**1970**) 1126-1130

[188] R.J. Nemanich, S.A. Solin, *First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite*, Physical Review B, 20 (**1979**) 392-401

[189] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus, *Lattice-dynamical model for graphite*, Physical Review B, 26 (**1982**) 4514-4522

[190] Y. Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery, *Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra*, Chem. Mat., 2 (**1990**) 557-563

[191] V.P. Deodeshmukh, Long-Term Oxidation and Chromia Vaporization Behavior of High-Temperature Foil Alloys in Water vapor Containig Environment, in: Les Embiez, Les Embiez, France, **2012**, paper 158

[192] D.M. Gorman, R.L. Higginson, H. Du, G. McColvin, A.T. Fry, R.C. Thomson, *Microstructural Analysis of IN617 and IN625 Oxidised in the Presence of Steam for use in Ultra-Supercritical Power Plant*, Oxidation of Metals, 79 (**2013**) 553-566

[193] L. Garcia-Fresnillo, A. Chyrkin, C. Bohme, J. Barnikel, F. Schmitz, W.J. Quadakkers, *Oxidation behaviour and microstructural stability of alloy 625 during long-term exposure in steam*, Journal of Materials Science, 49 (**2014**) 6127-6142

[194] E. Schnabel, H.J. Schuller, P. Schwaab, *The precipitation and recrystallization behavior of the nickel base alloy INCONEL alloy 625*, Prakt. Metallogr.-P. M., 8 (**1971**) 521-527

[195] R.V. Patil, G.B. Kale, *Chemical diffusion of niobium in nickel*, Journal of Nuclear Materials, 230 (**1996**) 57-60

[196] D.M. Lipkin, D.R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe, *Stress development in alumina scales formes upon oxidation of (111) NiAl single crystals*, Corrosion Science, 39 (**1997**) 231-242

[197] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides*, Materials at High Temperatures, 17 (**2000**) 59-70

[198] A.H. Schultz, V.S. Stubican, Separation of Phases by Spinodal Decomposition in the Systems $Al_2O_3-Cr_2O_3$ and $Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3$, Journal of the American Ceramic Society, 53 (1970) 613-616

[199] J.J. English, *Binary and Ternary Phase diagrams of Columbium, Molybdenum, Tantalum, and Tungsten*, D.D.C.f.S.a.T. Information (Ed.), **1963**, pp. 143

[200] J.F. Zasadzinski, B. Albee, C. Cao, S. Bishnoi, D. Ford, L. Cooley, T. Proslier, G. Ciovati, *Raman Spectroscopy as a Probe of Surface Oxides and Hydrides of Niobium*, in: SRF, Chicago, **2011**, THPO072

[201] F. Toscan, A. Galerie, P.O. Santacreu, *Relations between oxidation kinetics and chromium diffusion in stainless steels*, High Temperature Corrosion and Protection of

Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings, Trans Tech Publications Ltd, Stafa-Zurich, **2004**, pp. 45-52

[202] J. Ruzickova, B. Million, *Self-diffusion of the components in the F.C.C. phase of binary solid solutions of the Fe-Ni-Cr system*, Materials Science and Engineering, 50 (**1981**) 59-64

[203] M.S. Anand, S.P. Murarka, R.P. Agarwala, *Diffusion of Copper in Nickel and Aluminum*, Journal of Applied Physics, 36 (**1965**) 3860-3862

[204] K. Hoshino, Y. Iijima, K.-I. Hirano, *Diffusion of vanadium, chromium, and manganese in copper*, Metallurgical Transactions A, 8 (**1977**) 469-472

[205] A.R. Paul, K.N.G. Kaimal, M.C. Naik, S.R. Dharwadkar, *Lattice and grain boundary diffusion of chromium in superalloy Incoloy-800*, Journal of Nuclear Materials, 217 (**1994**) 75-81

[206] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, *The Cr-Cu (Chromium-Copper) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5 (**1984**) 59-68

[207] S.D. Poisson, *Recherches sur la probabilité des jugements en matière criminelle et en matière civile*, Bachelier, Imprimeur-Libraire, Paris, **1837**, pp. 415

[208] A.N. Kolmogorov, *A Statistical Theory for the Recrystallisation of Metals*, Bulletin de l'Académie des Sciences de l'URSS, Classe Sciences Mathématiques et Naturelles, 3 (**1937**) 355-359

[209] W.A. Johnson, R.F. Mehl, *Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth*, in: AIME Transactions, **1939**, 416-442

[210] M. Avrami, *Kinetics of Phase Change : I General Theory* Journal of Chemical Physics, 7 (**1939**) 1103-1112

[211] M. Avrami, *Kinetics of Phase Change : II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*, Journal of Chemical Physics, 8 (**1940**) 212-224

[212] K.L. Mampel, *Time-conversion formulae for heterogenous reactions in phase limits of solid bodies : 2 : The time-conversion formulae for a powderfrom globular particles*, Z. Phys. Chem, 187 (**1940**) 235-249

[213] M. Avrami, *Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change : III*, Journal of Chemical Physics, 9 (**1941**) 177-184

[214] B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Editions Technip, Paris, **1969**, pp. 695

[215] U.R. Evans, *The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals*, Transactions of the Faraday Society, 41 (**1945**) 365-374

[216] T. Gheno, D. Monceau, D.J. Young, *Kinetics of breakaway oxidation of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys in dry and wet carbon dioxide*, Corrosion Science, 77 (**2013**) 246-256

[217] J.L. Meijering, Internal Oxidation in Alloys, H. Herman (Ed.) Advances in Materials Research, 5th ed, Wiley-Interscience, New York, **1971**, pp. 1-81

[218] J.-W. Park, C.J. Altstetter, *The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel*, Metallurgical Transactions A, 18 (**1987**) 43-50

[219] J. Swisher, E.T. Turdogan, *Solubility, Permeability, and Diffusivity of Oxygen in Solid Iron*, Transactions of the metallurgical Society of AIME, 239 (**1967**) 426-431

[220] E.W. Hart, On the role of dislocations in bulk diffusion, Acta Met., 5 (1957) 597-597

[221] INCOLOY® alloy 800H & 800HT® Special Metals Corporation Alloy specifications, 2004,

[222] M.I. Manning, E. Metcalfe, *Steamside Spalling from Type 316 Superheater and Reheater Tubes*, CEGB-Report RD/L/N/15/75, **April 1975**

[223] C.S. Giggins, F.S. Pettit, *Corrosion of metals and alloys in mixed gas environments at elevated-temperatures*, Oxidation of Metals, 14 (**1980**) 363-413

[224] A. Schnaas, H.J. Grabke, *High-Temperature Corrosion and Creep of Ni-Cr-Fe Alloys in Carburizing and Oxidizing Environments*, Oxidation of Metals, 12 (**1978**) 387-404

[225] A.R. Paul, K.N.G. Kaimal, S.R. Dharwadkar, *Migration of carbon in Incoloy-800*, Materials Chemistry and Physics, 53 (**1998**) 189-194

[226] D. Caplan, M.J. Graham, M. Cohen, *Effect of cold work on the oxidation of nickel at high temperature*, Journal of the Electrochemical Society, 119 (**1972**) 1205-1215

ANNEXES

ANNEXE 1 : Diagrammes d'Ellingham des principaux oxydes et carbures

Dans cette annexe les diagrammes d'Ellingham des principaux oxydes et carbures sont regroupés. La température de l'essai, ainsi que les pressions partielles et les activités en carbone des expériences sous P.A. et sous H.P. sont indiquées sur les figures



Figure A1.1 : Diagramme d'Ellingham des principaux oxydes, d'après [A1]

ANNEXE 1 : Diagrammes d'Ellingham des principaux oxydes et carbures



Figure A1.2 : Diagramme d'Ellingham des principaux carbures, d'après [A2]

Références bibliographiques

[A1] A. Galerie, L. Antoni, *Corrosion sèche des métaux - Mécanismes*, Techniques de l'ingénieur, M4 221 (**2003**) 1-12

[A2] S. Shatynski, The thermochemistry of transition metal carbides, Oxidation of metals, 13 (1979) 105-118

ANNEXE 2 : Compositions nominales atomiques des alliages utilisés dans les expériences préliminaires

ANNEXE 2 : Compositions nominales atomiques des alliages utilisés dans les expériences préliminaires Dans le tableau suivant sont regroupées les compositions des alliages utilisés lors des deux expériences préliminaires d'oxydation et de metal dusting effectuées sous pression atmosphérique

Allia									CO	mpositio	n nomi	nale (%	at)				
ge	Ĭ		Fe		د د	AI	Co	Mo	qN	ЧИ	Si	Ϊ	Cu	×	C, S	Ce, La, Zr	P, B max.
800	32 3	33 ,	44 35	9 23	25	0,3 1,2						0,2 0,7	0 0,7		0,5 C		
AC 66	30 3	30 ,	41 35	9 29	29	0,1			0,4 0,6	1,0	0,6				0,03 S	0,02 Ce 0,04 Ce	0,03 P
Inconel 600	71 7	76 (3,6 9,5	5 16	17					1,0	6'0		0,5 0,4		0,7 C 0,8 C 0,03 S 0,03 S		
Inconel 601	55 (62 <u></u>),4 16	5 24	26	2,5 3,0				0,7	6'0	0,1 0,4	0,4		0,2 C 0,3 C 0,02 S		0,03 P 0,02 B
Inconel 601H	55 6	61 9),4 16	5 24	26	2,5 3,0				0,6	6'0	0,4 0,6	0,4		0,4 C 0,02 S		0,03 P 0,02 B
Inconel 602CA	58 6	60 8	3,6 10) 26	28	4,0 4,7						0,1 0,2			0,02 S	0,03 Y 0,1 Y 0,01 Zr 0,06 Zr	0,03 P
Inconel 718	48 5	28	13 21	1 22	21	0,5 1,5	6,0	2,0 2,0	3,5 3,1	0,3	0,6	0,9 1,0	0,2		0,3 C 0,02 S		0,02 P 0,03 B
Haynes 230	60 6	65	0 3,:	3 28	- 26	0,7 0,7	5,2			0,6 0,6				4,7 5,1		0,01 La	0,09 B

<u>Tableau A2.1 :</u> Compositions nominales (%at) des alliages utilisés dans les expériences préliminaires

ANNEXE 3 : Constantes d'oxydation paraboliques calculées par suivi de la masse

ANNEXE 3 : Constantes d'oxydation paraboliques calculées par suivi de la masse Le tableau suivant regroupe les constantes paraboliques déterminées dans le Chapitre III

Alliage	Expériences principales		Expériences pre	éliminaires
	Metal dusting sous P.A.	Metal dusting sous H.P.	Oxydation sous basse	Metal dusting
	(570°C)	(570°C)	P _{O2} et basse a _c (700°C)	(570°C)
			2,1.10 ⁻⁰⁸	2,1.10 ⁻⁰⁹
800			2,8.10 ⁻⁰⁸	
			3,8.10 ⁻⁰⁸	
800HT	5,9.10 ⁻¹²			
trans.	3,2.10 ⁻¹⁰			
800HT	1,6.10 ⁻¹⁰			
long.	2,2.10 ⁻¹⁰			
	3,4.10 ⁻¹⁰		5,3.10 ⁻⁰⁹	1,5.10 ⁻¹⁰
AC66			4,6.10 ⁻⁰⁹	2,5.10 ⁻¹⁰
			2,6.10 ⁻⁰⁹	
110120	1,7.10 ⁻¹⁰			
HKIZU	2,0.10 ⁻¹⁰			
			7,4.10 ⁻⁰⁷	
600			3,5.10 ⁻⁰⁷	
			7,6.10 ⁻⁰⁸	
			1,8.10 ⁻⁰⁸	2,2.10 ⁻⁰⁹
601			1,9.10 ⁻⁰⁸	1,1.10 ⁻⁰⁹
			1,1.10 ⁻⁰⁸	
			7,4.10 ⁻⁰⁷	
			9,4.10 ⁻⁰⁹	1,0.10 ⁻⁰⁹
601H			1,3.10 ⁻⁰⁸	
			1,6.10 ⁻⁰⁸	
		3,2.10 ⁻¹²	1,3.10 ⁻⁰⁹	4,5.10 ⁻⁰⁹
602CA		9,2.10 ⁻¹²	2,1.10 ⁻⁰⁹	4,3.10 ⁻⁰⁹
		1,9.10 ⁻¹¹		
625	1,5.10 ⁻¹¹	7,9.10 ⁻¹¹	3,8.10 ⁻⁰⁹	1,5.10 ⁻¹⁰
	3,6.10 ⁻¹¹	8,5.10 ⁻¹⁰		3,1.10 ⁻¹⁰
	2,0.10 ⁻¹⁰			
690	8,2.10 ⁻¹¹	1,0.10 ⁻⁰⁹	4,0.10 ⁻⁰⁸	3,1.10 ⁻¹⁰
	3,2.10 ⁻¹⁰		3,4.10 ⁻⁰⁸	5,9.10 ⁻¹⁰
	3,4.10 ⁻¹⁰		3,5.10 ⁻⁰⁹	
603	1,8.10 ⁻¹⁰	2,1.10 ⁻¹¹		
693	2,4.10 ⁻¹⁰	1,9.10 ⁻¹¹		
	6,4.10 ⁻¹¹			
			1,9.10 ⁻⁰⁸	4,3.10-10
718			2,1.10 ⁻⁰⁸	2,0.10-10
			8,6.10 ⁻⁰⁹	
H330				1,1.10 ⁻⁰⁹
11250				3,4.10-10
CDC	4,1.10 ⁻¹¹			
SPS NiEoCru Cu	2,2.10 ⁻¹¹			
	1,55.10 ⁻¹⁰			

ANNEXE 4 : Courbes de variation de masse des échantillons des tests d'oxydation et de metal dusting préliminaires

Les figures suivantes présentent les variations de masse des échantillons, dont la composition est détaillée dans l'Annexe 2, après corrosion à 700°C dans une atmosphère sous faible activité en carbone et avant dégradation par metal dusting à 570°C dans une atmosphère avec une activité en carbone plus faible que les deux tests principaux



Figure A4.1 : Variations de masse des échantillons lors de l'essai sous basse pression partielle en dioxygène et basse activité en carbone à 700°C



Figure A4.2 : Variations de masse des échantillons lors de l'essai de metal dusting à 570°C avec une activité en carbone plus faible que les deux expériences principales

ANNEXE 5 : Calculs thermodynamiques à l'équilibre pour évaluer l'effet du chrome sur les précipités de cuivre

Des calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Thermocalc avec la base TCFe7 en faisant varier la quantité totale en chrome dans un alliage NiFeCr proposant une concentration en nickel égale à celle du 800HT, la concentration en fer étant la variable d'ajustement, celui-ci ayant la même structure cristalline que le chrome.



Figure A5.1 : Evolution de la fraction des phases γ -(Ni,Fe), γ -(Cu), σ et α -Cr en fonction de la concentration totale en chrome du système à 570°C



Figure A5.2 : Evolution de la fraction des phases γ-(Ni,Fe), γ-(Cu), σ et α -Cr en fonction de la concentration en chrome dans la matrice γ-(Ni,Fe) à 570°C

L'évolution de la fraction de précipités de cuivre en fonction de la concentration en carbone du système global peut être aisément reliée à l'effet du carbone sur la concentration en chrome.



Figure A5.3 : Evolution de la fraction des phases γ -(Ni,Fe), γ -(Cu), α -Cr, (Cr,Fe)₂₃C₆ et (Cr,Fe)₇C₃ en fonction de la concentration en carbone dans le système à 570°C

ANNEXE 6 : Recommendations de protocole pour les essais de metal dusting

I. Préparation des échantillons

Les échantillons corrodés doivent présenter un rapport surface/volume très important pour minimiser l'influence des effets de bord. L'épaisseur doit toutefois être suffisante pour s'affranchir de toute modification de la composition à cœur du matériau. Les bords des échantillons sont chanfreinés pour réduire l'attaque préférentielle de ceux-ci.

II. Expérience

a. Agencement des échantillons

Les échantillons testés doivent être suffisamment loin les uns des autres pour éviter la pollution par les produits de corrosion des échantillons environnants et minimiser les modifications induites sur le flux de gaz. Les échantillons doivent être suspendus et non posés pour éviter toute influence des appuis et tout déplacement induit par la formation des produits de corrosion.

b. Mélange gazeux

La montée en température se fait sous vide d'argon ou d'argon hydrogéné afin d'avoir une pression partielle en dioxygène proche de celle de l'atmosphère de metal dusting. Si cela n'est pas possible, la durée de la montée en température doit être négligeable devant la durée d'exposition.

Le flux du mélange gazeux corrosif doit être suffisamment important pour s'assurer qu'il n'y ait pas d'évolution de la composition gazeuse entre l'entrée et la sortie. Pour s'en assurer deux échantillons d'un même alliage doivent être placés en amont et en aval du porte-échantillons.

c. Déroulement de l'essai

Une expérience isotherme ne doit pas être interrompue si les matériaux testés sont dégradés par piqûration. Des expériences de différentes durées doivent être effectuées pour suivre l'évolution de la piqûration en fonction du temps. Ceci permet de ne pas influencer la corrosion des matériaux par les contraintes thermiques induites par le refroidissement et de ne pas modifier les cinétiques de corrosion en nettoyant les échantillons. Les analyses se font donc uniquement après retrait définitif.

Les essais isothermes et cycliques peuvent être effectués pour étudier des matériaux présentant une corrosion généralisée. L'expérience isotherme continue semble toutefois la plus sûre pour estimer les cinétiques de corrosion.

d. Arrêt et premières caractérisations

L'arrêt du banc se fait sous flux d'argon ou d'argon hydrogéné afin de minimiser tout risque d'oxydation durant le refroidissement.

Lors du retrait des échantillons les produits de corrosion peuvent être récupérés. Les échantillons sont nettoyés à la brosse pour éviter d'endommager la couche d'oxyde. Ils sont ensuite nettoyés aux ultrasons.