



**HAL**  
open science

# Évolution métallurgique et corrosion à haute température de matériaux à gradient de composition élaborés par procédé Laser Metal Deposition - powder

Agathe Curnis

► **To cite this version:**

Agathe Curnis. Évolution métallurgique et corrosion à haute température de matériaux à gradient de composition élaborés par procédé Laser Metal Deposition - powder. Chimie. Université Bourgogne Franche-Comté, 2024. Français. NNT : 2024UBFCK018 . tel-04696365

**HAL Id: tel-04696365**

**<https://theses.hal.science/tel-04696365>**

Submitted on 13 Sep 2024

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

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



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

Préparée au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

Ecole doctorale n°553  
Carnot – Pasteur

Doctorat de Physique / Chimie  
Par  
Agathe CURNIS

---

## Évolution métallurgique et corrosion à haute température de matériaux à gradient de composition élaborés par procédé Laser Metal Deposition – *powder*

---

Thèse soutenue le **19 avril 2024 à 10 : 00**  
dans le **Grand Amphithéâtre** de l'**ESIREM**  
devant le jury composé de :

Monsieur	MONCEAU Daniel	Directeur de recherche CNRS, CIRIMAT	Président
Madame	MARTINELLI Laure	Ingénieur de recherche HDR, CEA Saclay	Rapporteuse
Monsieur	PEDRAZA Fernando	Professeur des Universités, La Rochelle Université	Rapporteur
Monsieur	BERNARD Frédéric	Professeur des Universités, Université de Bourgogne	Examineur
Monsieur	BOULNAT Xavier	Maître de conférences, INSA de Lyon	Examineur
Monsieur	BROSSARD Jean-Michel	Ingénieur de recherche, Veolia	Examineur
Monsieur	CHEVALIER Sébastien	Professeur des Universités, Université de Bourgogne	Directeur de thèse
Madame	POPA Ioana	Maître de conférences HDR, Université de Bourgogne	Co-directrice de thèse
Monsieur	PRILLIEUX Aurélien	Ingénieur de recherche, IRT Saint Exupéry	Co-encadrant



***« The only way to achieve the impossible is to believe that it is possible »***

**Lewis Carroll**



## REMERCIEMENTS

Le doctorat ne se limite pas à un diplôme. Le doctorat est une expérience qui nous enseigne, nous fait grandir et révèle en nous des capacités dont on ignorait l'existence. Le doctorat est une véritable aventure, dont le chemin peut se révéler long et éprouvant. Heureusement, ce parcours ne se fait pas seul et est jalonné de collaborations. A travers ces lignes, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à tous ceux qui m'ont accompagné dans cette aventure doctorale.

En premier lieu, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, Sébastien Chevalier, pour son encadrement et ses précieux conseils. Je tiens également à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir initiée à la recherche lors de mon premier passage au laboratoire ICB en 2017.

Je souhaite également remercier ma co-directrice de thèse, Ioana Popa, pour la qualité de son encadrement, pour le partage de ses connaissances approfondies et le soutien qu'elle a su m'apporter au cours de ces années. Je la remercie également pour son implication et le temps qu'elle a su me consacrer, notamment pour la relecture et les corrections de mes présentations et écrits, malgré son emploi du temps plus que chargé. Je voudrais également la remercier pour nos nombreuses discussions qui, mises bout à bout, représentent de nombreuses heures ainsi que de nombreuses fermetures de labo.

Je voudrais adresser mes remerciements à mon co-encadrant de thèse, Aurélien Drillieux, pour m'avoir partagé ses connaissances scientifiques et pour m'avoir réconciliée avec la thermodynamique. Je tiens également à lui exprimer ma profonde gratitude pour tous ses précieux conseils qui m'ont aidé à grandir, à prendre confiance en moi et à gérer mes émotions sans pour autant les ignorer. Je lui présente également des excuses pour les petites frayeurs que j'ai pu lui provoquer au cours de ces trois années, jusqu'au dernier moment.

Dans une thèse le sujet est important mais l'encadrement l'est tout autant. Je suis consciente d'avoir eu la chance d'être bien encadrée et entourée au cours de ce travail de thèse et pour cela, je vous adresse un grand merci à tous les trois. Votre expérience et votre complémentarité ont conduit à mon épanouissement scientifique et personnel lors de ces trois belles années.

Je tiens à remercier également l'ensemble des membres du jury pour leur présence et pour les échanges enrichissants que nous avons eus lors de la soutenance. Merci à Daniel MONCEAU d'avoir présidé le jury de thèse. Merci à Laure MARTINELLI et Fernando PEDRAZA d'avoir accepté d'être rapporteurs de ces travaux et de l'implication dont ils ont fait preuve pour ce travail. Merci à Frédéric BERNARD et Xavier SOULNAT d'avoir pris part à mon jury. Merci à Jean-Michel BROSSARD qui a aussi grandement participé aux discussions sur la partie « *Corrosion active* » et qui a réalisé les calculs thermodynamiques qui ont aidé à appréhender les phénomènes complexes mis en jeu dans ces conditions.

Je souhaite également remercier sincèrement l'IRT Saint Exupéry d'avoir permis à cette thèse de se faire, que ce soit par son soutien financier ou technique. Cette thèse s'est déroulée au sein de l'équipe MMP dont je souhaite remercier tous les membres, anciens et actuels, *Simon Dérusin, Jean-Marc Auger, Nicolas Bello, Claude Paleffi, Antonio Castro-Moreno, Alexandre Chardonneau, Romain Deromedi, Elise Ferreira, Passiopée Galy, Thomas Gilles, Emilie Hernandez, Jonathan Hugues, Félina Larignon, Julien Lesseur, Thibaut Mancier, Bertrand Max, Armand Montauzier, Etienne Monceau, Nicolas Mrozowski, Lisa Nicolas, Valentin Sadin, Benoit Tranchand, Rome Vanouche et Lucie Vivian*. Merci à tous d'avoir fait de cette première expérience professionnelle un véritable bon souvenir. Travailler parmi vous a été une expérience enrichissante, chacun apportant son expertise spécifique. J'ai beaucoup apprécié évoluer à votre contact dans un environnement stimulant et diversifié. Bien que ma présence au sein du B612 ait été plus que rare après mon déménagement à Dijon, j'ai toujours pris plaisir à revenir à Toulouse (et pas seulement pour le soleil !). Votre accueil chaleureux à mon égard était tel que j'avais l'impression de ne jamais être partie. De manière générale j'aimerais remercier chaleureusement tous les collaborateurs IRT que j'ai eu l'occasion de croiser au sein du B612. Je voudrais toutefois adresser une attention particulière à certaines d'entre elles, à commencer par *Simon Dérusin* que je tiens à remercier de m'avoir intégré dans son équipe et qui, malgré la distance, a toujours suivi l'avancement de ma thèse avec une attention particulière. Je souhaite remercier grandement *Lisa Nicolas, Thomas Gilles et Thibaut Mancier*, les spécialistes de la Fabrication Additive et du procédé LMD-*p*, de m'avoir aidé à appréhender ce procédé, ses spécificités et d'avoir participé la fabrication de mes échantillons. Une mention spéciale à *Lisa*, ma maman de l'IRT, qui, bien que nous n'ayons qu'un an d'écart, m'a aidé à appréhender le monde du travail et à devenir une adulte plus adulte. Un grand merci à *Bertrand Max* pour sa gentillesse et tous ses conseils dans la gestion du stress, notamment celui de pré-présentation. Merci à *Armand Montauzier* pour son aide et son expertise en termes de préparations métallographiques grâce auxquelles j'ai économisé un temps précieux. Merci à *Julien Lesseur* pour les analyses de tomographie et le traitement de résultats.

Je voudrais ensuite remercier mes collègues de l'équipe M40XE du laboratoire ICB-Dijon que j'ai été heureuse de rencontrer ou de re-rencontrer. Merci à *Maria-Rosa Ardigo-Besnard, Gilles Baboche, Lionel Bombemale, Luc Lavis, Alice Martin, Tony Montésin, Olivier Politano et Virgil Optasanu*. J'ai apprécié nos échanges scientifiques mais pas seulement. Votre soutien et vos encouragements jusqu'à la soutenance ont été une source de force inestimable.

J'aimerais adresser mes remerciements à *Laurent Suisson et Thomas Tricone*. Merci de m'avoir accueilli dans votre laboratoire qui est devenu en quelque sorte mon laboratoire d'adoption, voire même ma troisième maison, afin que je puisse avancer sur mes caractérisations. Je sais que ma présence n'a pas toujours été olfactivement très agréable (#laPétroleuse) mais vous m'avez toujours accueillie avec bienveillance. J'ai été ravie, en contrepartie, de mettre des paillettes dans votre

laboratoire. Merci également pour votre écoute et votre soutien.

J'aimerai également remercier *Frédéric Herbst*, l'expert du MEB de l'ICB. Nous avons passé un bon nombre de jeudi ensemble lors desquels nous avons eu l'occasion de beaucoup discuter de sujets variés. Merci pour l'intérêt porté à mon travail et de t'être creuser la tête avec moi pour essayer de comprendre nos observations. Merci d'avoir toujours su trouver le bon réglage pour voir ce que je voulais. Je remercie également *Nicolas Goeffroy*, l'expert DRX de l'ICB, pour toutes ces heures de caractérisations qui m'ont permis de bien avancer sur l'identification de mes mécanismes. Merci à tous les deux, je suis contente d'avoir pu compter sur vous et votre expertise lors de mes deux ans à Dijon.

J'aimerai également remercier le personnel de la plateforme Castaing pour les caractérisations de mes échantillons. Merci à *Arnaud Troietti* pour la réalisation des analyses EBSD, merci à *Sophie Gouy* pour les analyses à la microsonde de Castaing et merci à *Audie Josse* pour les analyses FIB. Tous les résultats que j'ai pu obtenir grâce à ces caractérisations ont grandement contribué à l'avancée de ma thèse.

J'aimerai glisser une petite phrase à l'attention de *Benoît Oudot*, le chef. Merci de m'avoir fait confiance pour la suite et de m'encourager au quotidien à laisser éclore le papillon.

J'aimerai maintenant remercier les doctorants du laboratoire ICB, *Victor Sacorel*, *Marie Garnier*, *Christine Régent*, *Maelis Charleux* et les meilleures des meilleures : les Girls du bureau C116 (puisse la météo du bureau vous être favorable). Un grand grand merci à *Victoire Lescure*, *Vickie*, avec qui j'ai commencé mon expérience dijonnaise. Merci pour ton soutien dans mes hauts et mes moins hauts. Merci d'avoir égayé le bureau avec tes beaux dessins (mais pas que). Je te souhaite une belle réussite, une belle vie parisienne, remplie de voyage autour du monde ! Merci aussi à *Reine Mvodo Eba*, pour la sagesse que tu as apporté à ce bureau et pour les belles prédictions que tu nous as promises. Merci à *Alémence Thomas*, la Spritz-teaseuse, pour ta bonne humeur, ton dynamisme et pour avoir été ma coach personnelle lors des conférences. Je vous souhaite à toutes les trois une belle fin de thèse et n'oubliez pas que si vous avez besoin je ne serai pas très loin !

Comment ne pas remercier mes prédécesseurs ? Un immense merci à *Maxime Berthaud* avec qui j'ai eu la chance de travailler lors de mon stage en 2017 et qui a contribué à me faire découvrir le travail de recherche. Dans sa lignée, *Forentin Siri*, merci de m'avoir bien accueilli lors de mon arrivée, tu étais sur le départ et tu as pris le temps de m'intégrer et de faire en sorte que je me sente bien dans mon nouvel environnement. Quelle responsabilité de vous succéder à tous les deux, vous aviez mis la barre haute, il fallait vraiment que j'assume ! Merci pour votre présence à ma soutenance, j'en ai été très touchée. Un grand merci à mes autres copains docteurs *Sandrine Rocher* et le plus petit (en taille mais pas en charisme) de mes copains *Arnold Tellier*.

Je tiens également à remercier une personne qui a marqué ces trois dernières années par son passage. Merci pour l'intérêt que tu as toujours porté à mes recherches malgré la place qu'elles



pouvaient prendre et merci pour les bons moments que nous avons pu partager ensemble.

Pour terminer ces remerciements, je souhaite exprimer un immense merci à mes amis et ma famille pour leur soutien. Merci à *Mámax*, *Sebby*, *Pauqwauq*, *TO* et *Lulu*, d'être venu me soutenir le jour J. Quel plaisir de voir ses copains être fiers de leur copine ! Depuis l'ISAT et ça continue...

Chose promise, chose due, un grand merci à *Æoris*, from l'UQTR to France, de m'avoir aidé pour la rédaction de ces remerciements ! Blague à part, nous avançons quasiment du même pas lors de la fin de la rédaction et pouvoir en parler avec toi a été d'un véritable soutien.

Enfin, un immense merci à mes parents ainsi qu'à ma sœur. Même si ces travaux et le monde scientifique n'étaient pas forcément quelque chose de parlant pour vous, pouvant même s'apparenter à : « mettre des cailloux dans un four » (merci *Astrid*), votre présence à mes côtés et votre soutien constant ont été d'un profond réconfort. Je ne pourrai conclure ces remerciements sans remercier ma toute petite (mais non des moindres) *Éwie* dont la présence quotidienne m'a beaucoup apporté.

Il est difficile pour moi de clôturer ces remerciements qui constituent le point final de ce travail de thèse alors pour une fois faisons au plus simple :

*Merci à toutes et à tous, ma réussite est la vôtre.*

# TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	5
TABLE DES MATIERES.....	9
INTRODUCTION GENERALE.....	13
<b>I. CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>17</b>
<b>I.1 PROCEDURE DE FABRICATION ADDITIVE.....</b>	<b>19</b>
I.1.1 Introduction générale à la fabrication additive.....	19
I.1.2 Procédé Laser Metal Deposition-powder.....	20
I.1.3 Paramètres opérationnels du procédé LMD-p.....	21
I.1.4 Influence des paramètres opérationnels sur le dépôt.....	25
<b>I.2 NOTION DE MATERIAU A GRADIENT DE FONCTION.....</b>	<b>27</b>
I.2.1 Principe de matériau à gradient de fonction.....	27
I.2.2 Matériaux à gradient de composition.....	28
<b>I.3 L'ALLIAGE 625.....</b>	<b>32</b>
I.3.1 Description métallurgique.....	32
I.3.2 Microstructure et phases en présence dans l'alliage 625 issu du procédé LMD- p.....	34
I.3.3 Effet de l'exposition à haute température sur la microstructure de l'alliage 625.....	36
<b>I.4 OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE DE L'ALLIAGE 625.....</b>	<b>38</b>
I.4.1 Morphologie et composition des couches d'oxyde formées.....	38
I.4.2 Cinétique d'oxydation.....	42
<b>I.5 INFLUENCE D'UN DEPOT DE NaCl SUR LE COMPORTEMENT DE L'ALLIAGE 625 A HAUTE TEMPERATURE.....</b>	<b>47</b>
I.5.1 Mécanisme d'oxydation active.....	48
I.5.2 Impact des éléments d'alliage sur les caractéristiques des couches d'oxyde formées lors de l'oxydation active.....	52
I.5.3 Substrat métallique endommagé par l'oxydation active.....	55
<b>I.6 SYNTHESE.....</b>	<b>59</b>
<b>II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>61</b>
<b>II.1 ELABORATION D'ECHANTILLONS PAR LASER METAL DEPOSITION-POWDER.....</b>	<b>63</b>
II.1.1 Machine LMD-p BeAM Modulo 400.....	63
II.1.2 Choix des paramètres de fabrication.....	64
<b>II.2 MATERIAUX DE L'ETUDE.....</b>	<b>67</b>
II.2.1 Dépôt en alliage 625.....	67
II.2.2 Substrat en acier faiblement allié A387.....	68
II.2.3 Elaboration des échantillons.....	69
II.2.4 Echantillons issus de la métallurgie conventionnelle.....	71

<b>II.3</b>	<b>ESSAIS D'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE .....</b>	<b>71</b>
	II.3.1 Préparation des échantillons en vue des essais à haute température .....	71
	II.3.2 Essais d'oxydation en conditions isothermes .....	73
<b>II.4</b>	<b>TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....</b>	<b>76</b>
	II.4.1 Microscopie optique .....	76
	II.4.2 Microdureté Vickers (HV) .....	77
	II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	77
	II.4.4 Diffraction des rayons X (DRX) .....	78
	II.4.5 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) .....	78
	II.4.6 Microsonde de Castaing (EPMA-WDS) .....	79
	II.4.7 Microtomographie x .....	79
<b>III.</b>	<b>CHAPITRE III : APPROCHE A GRADIENT POUR L'ELABORATION D'UN SYSTEME EN ACIER FERRITIQUE ET ALLIAGE 625 .....</b>	<b>81</b>
<b>III.1</b>	<b>CHOIX DES PARAMETRES DU PROCEDE ET ELABORATION DES ECHANTILLONS .....</b>	<b>84</b>
	III.1.1 Etude paramétrique en vue d'un dépôt d'alliage 625 sur l'acier ferritique A387 .....	84
	III.1.2 Optimisation des paramètres de fabrication pour l'élaboration du système à gradient acier A387 → alliage 625 .....	93
<b>III.2</b>	<b>CARACTERISATION DES MATERIAUX ISSUS DE LMD-P .....</b>	<b>98</b>
	III.2.1 Architecture de référence : dépôt direct d'alliage 625 sur l'acier A387 .....	98
	III.2.2 Architecture à gradient : acier A387 → alliage 625 .....	106
	III.2.3 Influence d'un traitement thermique sur l'architecture de référence .....	115
<b>III.3</b>	<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>119</b>
<b>IV.</b>	<b>CHAPITRE IV : COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE : COMPARAISON DE L'ARCHITECTURE A GRADIENT ET DE REFERENCE .....</b>	<b>121</b>
<b>IV.1</b>	<b>EVOLUTION METALLURGIQUE .....</b>	<b>123</b>
	IV.1.1 Architecture de référence .....	124
	IV.1.2 Effet du traitement thermique sur l'évolution métallurgique à 800°C .....	133
	IV.1.3 Architecture à gradient .....	137
<b>IV.2</b>	<b>CARACTERISATION DES COUCHES D'OXYDE FORMEES LORS DU VIEILLISSEMENT A 800°C .....</b>	<b>141</b>
	IV.2.1 Evolution des couches d'oxyde formées sur les faces latérales de l'architecture à gradient .....	141
	IV.2.2 Oxydation à 800°C de l'alliage 625-LMD-p .....	144
<b>IV.3</b>	<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>155</b>
<b>V.</b>	<b>CHAPITRE V : OXYDATION DE L'ALLIAGE 625 EN PRESENCE D'UN DEPOT SOLIDE DE NaCl 157</b>	
<b>V.1</b>	<b>OXYDATION DE L'ALLIAGE 625 EN PRESENCE D'UN DEPOT SOLIDE DE NaCl A 800°C SOUS AIR DE LABORATOIRE .....</b>	<b>159</b>
	V.1.1 Morphologie et composition des produits de corrosion .....	159
	V.1.2 Caractérisation du substrat métallique dégradé .....	165

---

V.1.3 Mécanisme d'oxydation à 800°C sous air de laboratoire de l'alliage 625 recouvert d'un dépôt solide de NaCl .....	170
<b>V.2 OXYDATION DE L'ALLIAGE 625 EN PRESENCE D'UN DEPOT SOLIDE DE NaCl A 650°C SOUS AIR DE LABORATOIRE.....</b>	<b>181</b>
V.2.1 Morphologie et composition des produits de corrosion.....	182
V.2.2 Mécanisme d'oxydation à 650°C sous air de laboratoire de l'alliage 625 recouvert d'un dépôt solide de NaCl .....	190
<b>V.3 CONCLUSIONS .....</b>	<b>197</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>199</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>203</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>214</b>



## INTRODUCTION GENERALE

En redéfinissant le principe de l'élaboration traditionnelle, la fabrication additive élargit le champ des possibles en termes d'ingénierie et de matériaux. Au-delà de la possibilité de réaliser des pièces à géométrie complexe et de réduire les étapes d'assemblage, la fabrication additive génère aussi des microstructures particulières qui conduisent à des propriétés uniques. Cette approche novatrice de la fabrication offre ainsi de nouvelles perspectives quant à l'élaboration de pièces et de matériaux aux structures et aux performances innovantes. De plus, l'intérêt croissant des industriels pour cette technologie a impulsé un développement rapide, offrant désormais une diversité de procédés et un large éventail de matériaux utilisables.

Le procédé Laser Metal Deposition-*powder* (LMD-*p*) est un de procédé de fabrication additive, permettant la mise en œuvre de matériaux métalliques. Cette technologie est basée sur un approvisionnement de la poudre métallique par « projection ». De part cette approche, le procédé présente des spécificités qui le distingue des autres procédés de fabrication additive, avec notamment la possibilité d'ajouter des fonctions par l'ajout d'appendices sur des structures déjà existantes ou de réparer des pièces endommagées. Ces particularités viennent du fait qu'il est possible de déposer de la matière sur des surfaces qui ne sont pas nécessairement planes. Un autre intérêt majeur de ce procédé est qu'il offre la possibilité de réaliser des pièces multi-matériaux, c'est-à-dire qu'il est possible de changer de matériau au cours de la fabrication. C'est cette dernière spécificité qui va particulièrement être exploitée dans le cadre de ces travaux. En effet, grâce au procédé LMD-*p*, il est possible de fabriquer des systèmes de matériau à gradient de composition chimique. Ces nouveaux matériaux sont susceptibles d'être la clé de nombreux verrous technologiques car ils permettent d'adapter localement la composition du matériau en fonction de la sollicitation rencontrée par la pièce en conditions d'utilisation (contrainte mécanique, environnement corrosif, résistance à l'usure, ...). Ces matériaux offrent également la possibilité de contrôler et d'adapter la transition entre des matériaux de nature différente, grâce à un gradient de composition plus ou moins progressif, permettant ainsi de limiter les risques potentiels d'incompatibilités physiques (différence de coefficient de dilatation thermique ou de dureté par exemple) et/ou chimiques (phases fragilisantes par exemple). Néanmoins, l'utilisation de matériaux à gradient de composition donne lieu à plusieurs difficultés, notamment le fait que cette approche amène à travailler avec des compositions d'alliages qui n'ont jamais été utilisées dans l'industrie et dont la métallurgie et les propriétés ne sont pas renseignées dans la littérature. De plus, en raison de l'aspect multi-matériaux, des questions se posent quant aux conditions de réalisation des traitements thermiques ou encore quant aux méthodes de caractérisation (du comportement mécanique, par exemple).

Grâce à ces matériaux innovants, le design des pièces peut être complètement repensé et le matériau peut être adapté « sur mesure » afin de répondre à de nombreuses problématiques ou afin d'améliorer des systèmes déjà existants. L'utilisation de ce type de système de matériaux à gradient de composition

est donc susceptible de trouver de l'intérêt auprès de nombreux secteurs industriels, notamment la pétrochimie, l'aéronautique ou encore les unités de valorisation énergétique de déchets. En effet, dans ces environnements industriels, les matériaux sont souvent exposés à des conditions sévères, comme des températures élevées, des atmosphères susceptibles de contenir de la vapeur d'eau ou encore différentes espèces corrosives (sulfures, chlorures, sels, sulfates...), qui conduisent à leur dégradation rapide. C'est dans ces environnements particulièrement agressifs et complexes que l'alliage 625 fait office de matériau de référence notamment de par son excellente résistance à la corrosion. En conditions industrielles, l'alliage 625 est utilisé pour la fabrication de pièces massives mais également comme revêtement sur des matériaux moins nobles, tels que des aciers ferritiques faiblement alliés.

C'est dans ce contexte que ces travaux de thèse ont été initiés par l'IRT Saint Exupéry (Toulouse), en collaboration avec le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (UMR 6303 CNRS) de l'Université de Bourgogne. L'objectif de cette étude est d'élaborer un système de matériau à gradient de composition chimique devant présenter une bonne tenue à la corrosion à haute température et de suivre l'évolution métallurgique de ce système lors de son vieillissement à haute température.

Afin de répondre à cette problématique, la première étape de ce travail a été de développer un système multi-matériaux, grâce au procédé LMD-*p*, en partant d'un substrat en acier ferritique faiblement allié, de type ASTM A387 grade 22 classe 2, et de construire un dépôt ayant une composition qui évolue depuis celle de l'acier jusqu'à celle de l'alliage 625. Le développement d'une telle structure a été réalisé sur le site de l'IRT Saint Exupéry qui dispose d'une machine de fabrication LMD-*p*. Au cours de ces travaux, les meilleurs paramètres de fabrication en fonction de l'architecture du gradient, *i.e.* les compositions intermédiaires, ont été déterminés. L'identification des paramètres de fabrication s'est basée sur des caractérisations microstructurales et des mesures de composition élémentaire.

Une fois fabriqués, le comportement des échantillons à gradient de composition a été étudié à haute température au sein du laboratoire ICB. L'évolution du matériau à haute température a été abordée à la fois d'un point de vue métallurgique, afin d'évaluer les transformations de phases et/ou de microstructures ayant lieu lors d'un vieillissement, mais également d'un point de vue d'oxydation/corrosion, avec notamment l'effet d'un dépôt de NaCl sur la tenue à haute température du système. Pour comprendre l'effet d'un tel dépôt, la détérioration des échantillons avec dépôt est comparée à celle des échantillons sans dépôt. L'étude sans dépôt permet également d'évaluer la tenue à l'oxydation haute température des matériaux fabriqués par procédé LMD-*p* qui peuvent présenter des différences par rapport aux matériaux issus de procédés conventionnels, notamment en raison des microstructures différentes.

Ce manuscrit se présente en cinq chapitres organisés comme suit :

Le **premier chapitre** est une étude bibliographique sur les différentes thématiques de recherche abordées lors de ces travaux. Dans ce chapitre, une première section porte sur le procédé de fabrication

additive LMD-*p* et la notion de matériaux à gradient de fonction. Puis, sont abordés la métallurgie spécifique de l'alliage 625 et son comportement en oxydation à haute température en absence et en présence d'espèces chlorées dans l'environnement.

Le **deuxième chapitre** présente la démarche adoptée en vue de la fabrication des échantillons avec une description de la machine utilisée et les paramètres de fabrication étudiés. Une présentation des différents matériaux faisant l'objet de cette étude et la méthode de préparation pour la réalisation des essais d'oxydation, sans et avec dépôt de NaCl, sont également détaillées dans ce chapitre, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ces travaux.

Le **troisième chapitre** présente la démarche expérimentale adoptée afin de déterminer les paramètres procédés nécessaires à l'élaboration du système de matériau à gradient de composition. Afin de comparer l'efficacité de l'approche à gradient par rapport à l'approche directe, un système où l'alliage est directement déposé sur l'acier est fabriqué en plus du système à gradient de composition. La fabrication des échantillons et la caractérisation des microstructures et des phases en présence dans un état brut de fabrication et après un traitement thermique de remise en solution, sont détaillées dans ce chapitre.

Le **quatrième chapitre** est dédié à l'étude en conditions isothermes, à 800°C sous air de laboratoire, des systèmes d'approche directe et à gradient. La température de 800°C a été retenue car elle correspond aux applications nécessitant la combinaison de la résistance à la corrosion et de la résistance mécanique offertes par l'alliage 625, telle que dans l'aéronautique. Dans un premier temps l'étude porte sur l'évolution métallurgique des échantillons après vieillissements à cette température. L'effet de la structure dendritique, issue du procédé LMD-*p*, sur les cinétiques de précipitation et les phases en présence est également étudié en comparant les échantillons bruts de fabrication à des échantillons ayant connu un traitement thermique de remise en solution. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'oxydation, avec une description des oxydes formés au niveau des faces à gradient de composition et une étude approfondie dédiée au comportement de l'alliage 625 issu du procédé LMD-*p*. Les produits de corrosion formés sont analysés afin de rendre compte de leurs morphologies et de leurs compositions. La cinétique d'oxydation de l'alliage 625 produit par LMD-*p* est également étudiée et comparée à celle du matériau issu de procédés conventionnels.

Le **cinquième chapitre** porte sur l'étude de l'oxydation de l'alliage 625 en présence d'un dépôt couvrant de 3-4 mg.cm<sup>-2</sup> de NaCl. L'effet d'un tel dépôt sur la résistance à haute température de l'alliage est évalué notamment à partir de la morphologie et la composition des produits de corrosion formés, mais également en suivant l'évolution de l'alliage 625 dans ces conditions extrêmement agressives. L'effet de la température d'exposition sur le comportement de l'alliage 625 en présence du dépôt solide de NaCl est également étudié à travers des essais réalisés à une température plus basse, de 650°C, plus proche des conditions d'exposition dans les unités de valorisation énergétique des déchets, un autre domaine d'utilisation de l'alliage 625 en tant que dépôt en surface d'un acier ferritique faiblement allié.



Le manuscrit s'achève avec une **conclusion générale** qui fait la synthèse des principaux résultats obtenus à l'issue de ces travaux. Des perspectives et axes de travail à envisager pour poursuivre cette étude sont également proposés.

# CHAPITRE I

## ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE



## I.1 PROCÉDÉ DE FABRICATION ADDITIVE

### I.1.1 INTRODUCTION GÉNÉRALE À LA FABRICATION ADDITIVE

La fabrication additive est définie selon la norme AFNOR NF E67-001 comme « l'ensemble des procédés permettant de fabriquer couche par couche, par ajout de matière, un objet physique à partir d'un objet numérique » [1]. Le terme fabrication additive (FA) regroupe une large gamme de procédés basés sur le même principe pouvant se résumer en deux étapes : la génération d'une couche de matière, soit par dépôt, soit par fusion localisée, suivie de la réalisation d'une nouvelle couche par addition de matière au-dessus de la couche précédente, comme illustré en *Figure I-1*. L'approche sur laquelle est basée la FA s'oppose aux techniques de mise en forme conventionnelles fondées sur l'enlèvement de matière.

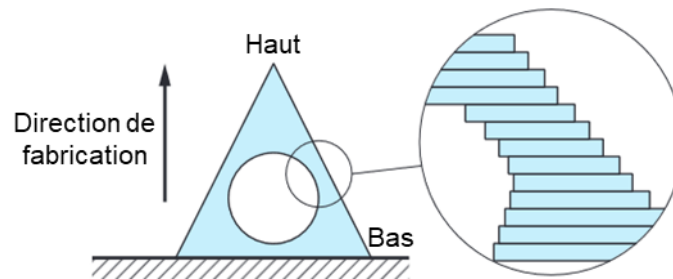


Figure I-1. Illustration du principe de la fabrication additive [1].

Les procédés de fabrication additive sont classés en sept catégories et regroupés selon les mécanismes physiques de transformation des matériaux sur lesquels ils se basent. Une liste des différents procédés est donnée en *Annexe 1*. Parmi ces technologies, deux sont principalement utilisées pour la mise en forme de matériaux métalliques. Il s'agit des procédés de fusion sur lit de poudre et de dépôt sous énergie dirigée.

La technologie de fusion laser sur lit de poudre consiste à venir déposer une fine couche de poudre métallique à l'aide d'un racleur ou d'un rouleau sur le plateau de fabrication. Une source d'énergie (laser ou faisceau d'électrons) est alors utilisée pour venir fusionner localement la matière de la section de la pièce à fabriquer. Une fois la fusion terminée, le plateau de fabrication descend d'une épaisseur de couche et le processus est répété jusqu'à l'obtention de la pièce. Ce procédé est principalement utilisé dans la fabrication de pièces de petite et moyenne taille et permet la fabrication de structures lattices ou de matériaux à gradient de porosité.

Le procédé de dépôt sous énergie dirigée regroupe différentes technologies distinguées selon la source d'énergie thermique utilisée pour fusionner le matériau (faisceau laser ou d'électrons, arc électrique, plasma) et la forme sous laquelle se présente la matière première (poudre ou fil). Cette catégorie regroupe les technologies suivantes : Laser Metal Deposition (LMD), Laser Engineered Net Shaping (LENS), Construction Laser Additive Directe (CLAD®), Wire And Arc Deposition (WAAM), Electron Beam

Additive Manufacturing (EBAM), etc. La méthode de fabrication additive utilisée dans le cadre de ces travaux est le procédé Laser Metal Deposition-powder. Aussi, la section suivante est consacrée à cette technique de fabrication.

### 1.1.2 PROCÉDE LASER METAL DEPOSITION-POWDER

Le procédé Laser Metal Deposition-powder (LMD-*p*) est un procédé de fabrication basé sur l'interaction entre de la poudre métallique injectée par l'intermédiaire d'une buse et d'un rayonnement laser. La poudre métallique est injectée directement dans la zone de focalisation du laser. L'apport de matière se fait par le biais d'un gaz inerte, appelé gaz vecteur, qui a également pour rôle de protéger le bain de fusion envers l'oxydation. Le laser fusionne à la fois les particules de poudre qui passent dans le faisceau et une partie du substrat, donnant ainsi lieu à un bain de fusion localisé à la surface du substrat. Une fois solidifié, le bain forme un mono-cordon. La légère re-fusion du substrat est nécessaire car elle permet de lier le cordon déposé au substrat après solidification [2]. La *Figure I-2* illustre le principe de fonctionnement du procédé LMD-*p*.

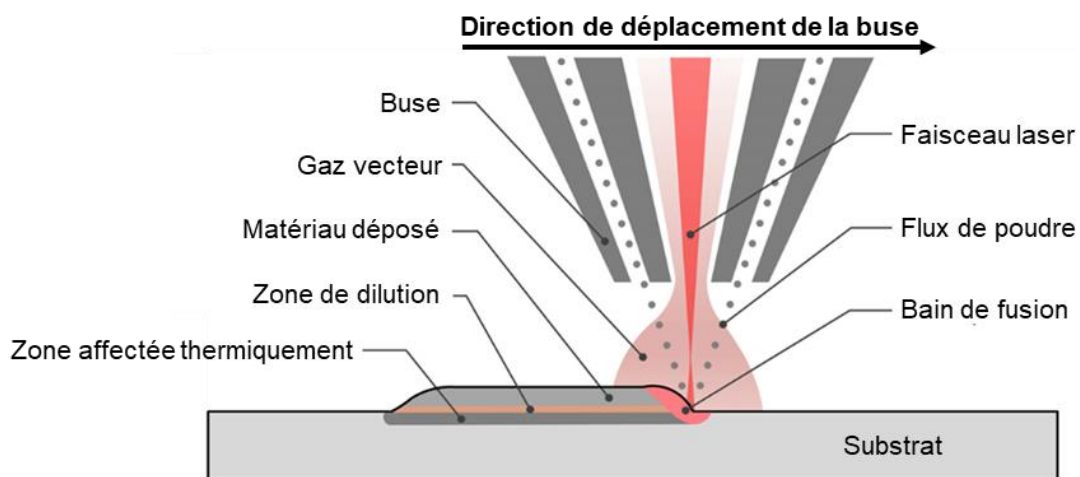


Figure I-2. Schéma de fonctionnement du procédé Laser Metal Deposition – powder [2].

Le procédé LMD-*p* permet de fabriquer des pièces en 3D en superposant plusieurs mono-cordons successivement. Dans ce cas, de la même manière que le dépôt est lié au substrat par sa légère re-fusion, les couches successives sont liées les unes aux autres par la re-fusion d'une partie de la couche antérieure, assurant ainsi la formation d'une zone de dilution. L'accroche entre la couche  $n$  et la couche  $n-1$ , lors de la fabrication, dépend de cette zone de dilution.

Une spécificité du procédé LMD-*p* repose sur le fait que la buse de déposition est montée sur l'axe Z d'une machine à commande numérique. Les degrés de liberté ainsi admis, assurent une possibilité de mouvement à 4 ou 5 axes offrant de nouvelles perspectives d'applications propres au procédé telles que la réparation de pièces endommagées et l'ajout de fonctions sur des pièces déjà existantes. Le fait que la poudre soit directement injectée par l'intermédiaire de la buse permet la fabrication de pièces volumineuses puisque soumises uniquement à la taille de l'enceinte. Enfin, l'intérêt de ce procédé vient

également de la possibilité de réaliser des pièces avec différents matériaux au cours de la fabrication et notamment de fabriquer des matériaux à gradient de composition chimique. Le changement de matériaux pendant la fabrication est possible car la buse peut être alimentée par plusieurs bacs de poudre dont les débits sont maîtrisés, permettant ainsi de faire varier la composition du mélange de poudre projetée au cours du dépôt.

### 1.1.3 PARAMETRES OPERATIONNELS DU PROCEDE LMD-P

#### 1.1.3.1 Paramètres d'entrée et paramètres de sortie

De nombreux paramètres procédés peuvent influencer la qualité et la géométrie du dépôt réalisé par LMD-*p*. Afin d'assurer la qualité d'un dépôt, notamment l'absence de défauts tels que des pores et/ou des fissures, mais également de respecter la géométrie attendue, les paramètres procédé doivent être optimisés. Ces paramètres dépendent de nombreux critères, notamment les matériaux mis en œuvre et donc, dans le cas d'un changement de substrat ou de poudre, les jeux de paramètres utilisés doivent être revus et ré-optimisés. Dans la *Figure 1-3*, une liste de paramètres procédé est présentée. Ces paramètres sont classés suivant qu'ils soient liés à la machine, au faisceau laser ou au matériau (en distinguant le matériau du substrat et le matériau de dépôt). Ces paramètres seront considérés comme les paramètres d'entrée et ont une influence sur les caractéristiques géométriques, métallurgiques et les propriétés mécaniques du dépôt, appelées paramètres de sortie.

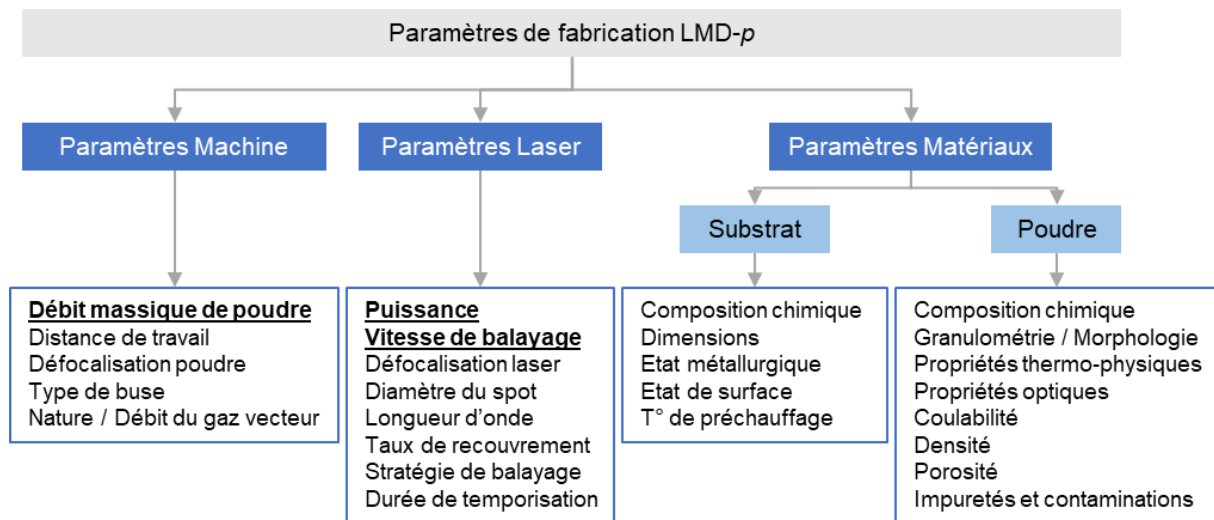


Figure 1-3. Paramètres d'entrée du procédé LMD-p [3,4].

Pour un matériau donné, certains paramètres procédé ont un effet plus important et, de par leur influence, sont qualifiés de paramètres du 1<sup>er</sup> ordre. Pour le procédé LMD-*p* il s'agit de :

- la *puissance du laser*  $P$  (en  $W$ ) ;
- la *vitesse de déplacement de la buse*  $V$  (en  $mm/min$ ) ;
- le *débit de poudre* injectée  $Q$  (en  $g/min$ ).

Les autres paramètres sont considérés comme des paramètres du 2<sup>nd</sup> ordre, certains sont intrinsèquement liés à la machine et ne peuvent donc pas être modifiés. C'est le cas du diamètre du faisceau laser qui peut parfois être considéré comme un paramètre du 1<sup>er</sup> ordre, mais qui n'est pas modifiable puisque lié à la buse.

### 1.1.3.2 Caractéristiques morphologiques et défauts usuels du dépôt

Le dépôt généré par le procédé LMD-*p* est le résultat de la combinaison d'une multitude de paramètres. Afin de caractériser l'effet des paramètres procédé sur le dépôt, il est possible de réaliser différentes analyses sur des mono-cordons fabriqués avec différents jeux de paramètres [5]. Ce type d'étude se concentre surtout sur l'effet des trois paramètres du premier ordre : P, V et Q, mais l'effet d'autres paramètres peut également être analysé. La caractérisation des morphologies des mono-cordons permet ensuite d'établir des cartographies procédé qui aident à sélectionner le meilleur jeu de paramètres pour la réalisation du dépôt en fonction de la morphologie désirée [6–12].

L'analyse morphologique des mono-cordons fabriqués par LMD-*p* est réalisée par des observations en coupe transverse. Lors de ces observations, les caractéristiques géométriques telles que la largeur et la hauteur du mono-cordon, respectivement  $Wc$  et  $Hc$ , l'aire du mono-cordon et l'aire de la zone de dilution, respectivement  $Ac$  et  $Amix$ , ainsi que l'angle de mouillage  $\alpha$  et la profondeur de pénétration  $Hmix$  sont mesurées. Ces différentes caractéristiques morphologiques sont illustrées en *Figure I-4* et détaillées dans le *Tableau I-1*.

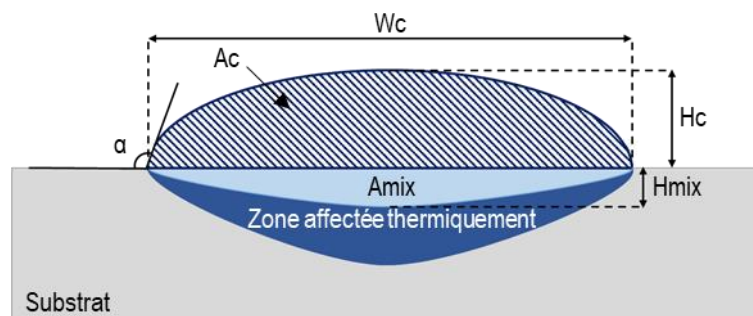


Figure I-4. Caractéristiques morphologiques d'un mono-cordon (vue en coupe transverse).

Un des critères importants pour la réalisation de dépôt est le taux de dilution  $D(\%)$ , calculé grâce à l'équation :

$$D(\%) = \frac{Amix}{Amix + Ac} * 100 \quad \text{Équation I-1}$$

D'autres indicateurs du procédé tels que le rendement de poudre et le taux de construction peuvent aussi être calculés à partir des mesures des caractéristiques morphologiques. Les formules permettant de déterminer ces indicateurs sont données en *Annexe 2*.

Tableau I-1. Liste des caractéristiques morphologiques d'un mono-cordon, symbole associé et définition.

Caractéristique morphologique	Symbole	Définition
Largeur	$W_c$	Distance entre les extrémités latérales du mono-cordon
Hauteur	$H_c$	Distance entre le substrat initial et le haut du mono-cordon
Aire de cordon	$A_c$	Aire de la zone fusionnée située au-dessus du substrat
Aire de dilution	$A_{mix}$	Aire de la zone de substrat fusionnée
Zone de fusion	$ZF = A_c + A_{mix}$	Total des aires fusionnées
Angle de mouillage	$\alpha$	Angle entre la surface du substrat et la tangente au bas du mono-cordon
Profondeur de pénétration	$H_{mix}$	Distance entre le substrat initial et le point le plus bas de $A_{mix}$

### 1.1.3.3 Défauts et leurs origines

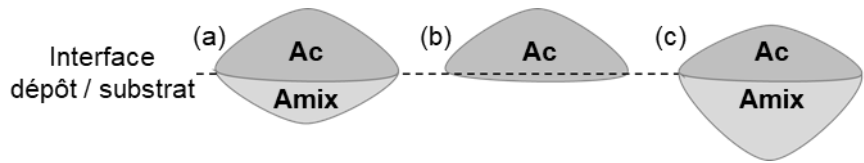
Il est important de prendre connaissances des différents types de défauts et instabilités couramment rencontrés au cours de la fabrication par procédé LMD-*p* et d'en connaître l'origine. En effet, l'anticipation des défauts permet de mieux appréhender la fabrication et de mettre en place des solutions et des moyens visant à limiter leur apparition et éviter ainsi les conséquences négatives sur la fabrication comme les non conformités géométriques, le non-respect des spécifications mécaniques ou encore une forte porosité.

En effet, la porosité est un type de défaut qui peut être observé dans les pièces issues du procédé LMD-*p*. Les pores peuvent se distinguer en deux catégories suivant qu'ils se trouvent entre les couches ou dans les couches. Lorsqu'ils sont localisés dans les couches, les pores peuvent être le résultat de gaz occlus, piégés lors de la fabrication ou initialement présents dans les particules de poudre [4,5,13]. Ces pores sont généralement de forme sphérique.

Lorsqu'ils se trouvent au niveau de l'interface dépôt / substrat ou entre les couches, les pores sont généralement liés à un manque de fusion. Ces pores sont de forme allongée et résultent d'un mauvais choix de paramètres, notamment d'un mauvais taux de recouvrement, *i.e.* distance entre le centre de deux mono-cordons déposés côte-à-côte, et/ou d'un mauvais taux de dilution. En effet, il est nécessaire d'avoir un recouvrement suffisant entre les mono-cordons adjacents pour éviter la formation de pores entre les mono-cordons et, du fait de l'approche couche par couche du procédé LMD-*p*, il est également nécessaire d'avoir une excellente accroche entre la couche *n* et la couche *n-1*. Le paramètre permettant d'évaluer cette accroche est le paramètre adimensionnel appelé *taux de dilution* et défini par l'Équation I-1. Il existe un optimum du taux de dilution conduisant à une bonne continuité métallurgique qui se trouve en général entre 10 et 30 % [14]. Ce taux de dilution est susceptible d'évoluer selon le couple de



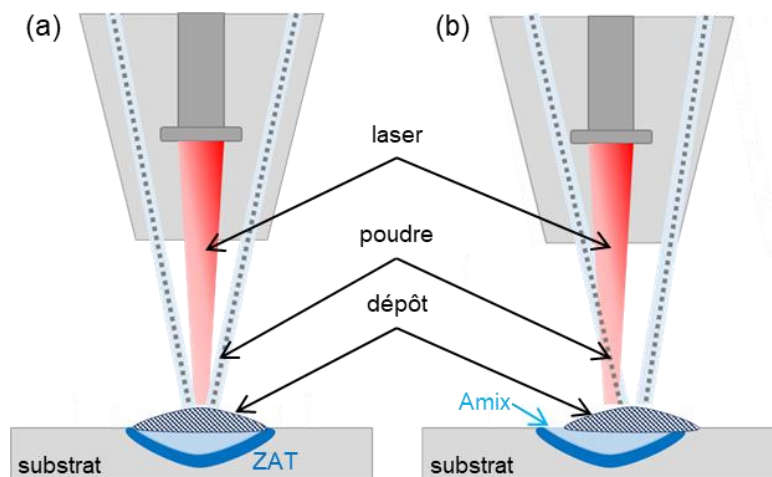
matériaux mis en œuvre. La *Figure I-5* compare la morphologie, en coupe transverse, d'un mono-cordon présentant un taux de dilution idéal (*Figure I-5a*), à celles de mono-cordons montrant une absence de dilution (*Figure I-5b*) ou une forte dilution (*Figure I-5c*).



*Figure I-5. Illustration des différents cas de taux de dilution : (a) cas idéal (généralement entre 10 et 30%), (b) aucune dilution ( $D\%=0$ ) liée à un manque de fusion du substrat, (c) forte dilution conduisant à des pores ( $D\% > 30$ ) [14].*

En plus des problèmes d'accroche, l'approche couche par couche est à l'origine d'une importante rugosité de surface. En effet, l'empilement des mono-cordons conduit à des ondulations périodiques de la surface dont l'amplitude peut varier entre 50 et 500  $\mu\text{m}$  selon les paramètres procédés utilisés [15]. Ces ondulations ne sont pas les seules responsables de l'importante rugosité de surface. La présence de microsphères localisées à la surface de la fabrication contribue également à augmenter la rugosité. Ces microsphères sont des particules de poudre partiellement fusionnées ayant adhéré à la surface de la pièce en construction.

La *Figure I-6* illustre un autre type de défaut lié au procédé LMD-*p*. En effet, de par son principe de fonctionnement, basé sur l'interaction entre le faisceau laser et la matière fusionnée projetée, des instabilités au niveau des zones de focalisation de la poudre et du laser qui ne convergent pas vers le même point, peuvent engendrer des défauts géométriques et notamment une asymétrie du mono-cordon et de la zone dilution (*Figure I-6b*).



*Figure I-6. Illustration d'une bonne (a) et une mauvaise (b) convergence des zones de focalisation du faisceau laser et du jet de poudre.*

Enfin, le procédé LMD-*p* induit d'importants cycles thermiques, avec des chauffages à des températures élevées ( $> T_f$ ) et des refroidissements très rapides de l'ordre de  $10^3$ - $10^5$  K/s [14]. Ces derniers conduisent à l'établissement de contraintes résiduelles et parfois à l'apparition de fissures et de distorsions, limitant les propriétés d'usage de la pièce [13].

Des solutions technologiques peuvent être envisagées pour limiter l'apparition de ce type de défauts comme le préchauffage du substrat, le recours à un traitement thermique post-fabrication ou encore le choix d'un couple de matériaux avec des coefficients de dilatation thermique identiques ou les plus proches possibles. Néanmoins, l'utilisation de paramètres opérationnels optimisés reste la meilleure solution et pour ce faire, il est nécessaire de comprendre leur effet sur la fabrication.

#### 1.1.4 INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATIONNELS SUR LE DEPOT

De nombreux auteurs ont travaillé à comprendre les interactions entre les paramètres opérationnels et les phénomènes physiques mis en jeu dans le procédé LMD-*p*. Au vu du nombre important de paramètres régissant celui-ci, cette synthèse bibliographique est concentrée sur l'influence des paramètres opérationnels du 1<sup>er</sup> ordre (puissance laser, vitesse de balayage et débit de poudre injectée) sur les caractéristiques géométriques d'un mono-cordon. Les paramètres du 1<sup>er</sup> ordre jouent également un rôle primordial dans le taux de porosité [16–19] et sur la microstructure [17,19,20] du dépôt. Cependant, l'optimisation des paramètres procédé en vue d'obtenir un dépôt sans porosité ou avec une microstructure spécifique n'étant pas dans les objectifs de cette étude, les résultats des travaux traitant de ces sujets ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

Dans leurs études des paramètres opérationnels du procédé LMD-*p*, plusieurs auteurs ont cherché à comprendre l'effet des paramètres procédés sur les caractéristiques géométriques (Hc, Wc et  $\alpha$ ), ainsi que sur les indicateurs du procédé (taux de construction BR et rendement de poudre PE) [6,11,16,21–24]. Une synthèse des résultats de ces études est présentée en *Tableau I-2*.

Tableau I-2. Synthèse de l'influence des paramètres d'ordre 1 sur la géométrie des mono-cordons et les indicateurs procédés.

Matériau dépôt / substrat		Hc	Wc	Amix	$\alpha$	D%	PE	BR	Référence
Alliage 718	P↗	→	↗		↘		↗	↗	[16]
	V↗	↘	↘		↘		→	→	
	Q↗	↗	→		↗		↘	↗	
Alliage 718 / Acier doux	P↗		↗	↗					[6]
	V↗	↘		↘					
	Q↗	↗		↘					
Alliage de Ni / Acier 316L	P↗	→	↗						[24]
	V↗	↘	↘						
	Q↗	↗							
Alliage de Ni / Acier	P↗	↗	↗						[21]
	V↗	↘	↘						
	Q↗	↗	↘						
Alliage 625	P↗		↗						[22]
	Q↗	↗	→						
Alliage 625 / Acier A592	P↗	↗	↗		→	→			[11]
	V↗	↘	↘			↗			
	Q↗				↗				
Alliage 625	P↗		↗				↗		[23]

Des observations en coupe transverse de mono-cordons fabriqués avec différents jeux de paramètres P, V et Q, où deux paramètres restent fixes et un paramètre évolue sont présentés en *Figure I-7*, extraites des travaux de Bax et *al.* [6]. Ces images montrent clairement que la morphologie des mono-cordons varie selon les paramètres utilisés.

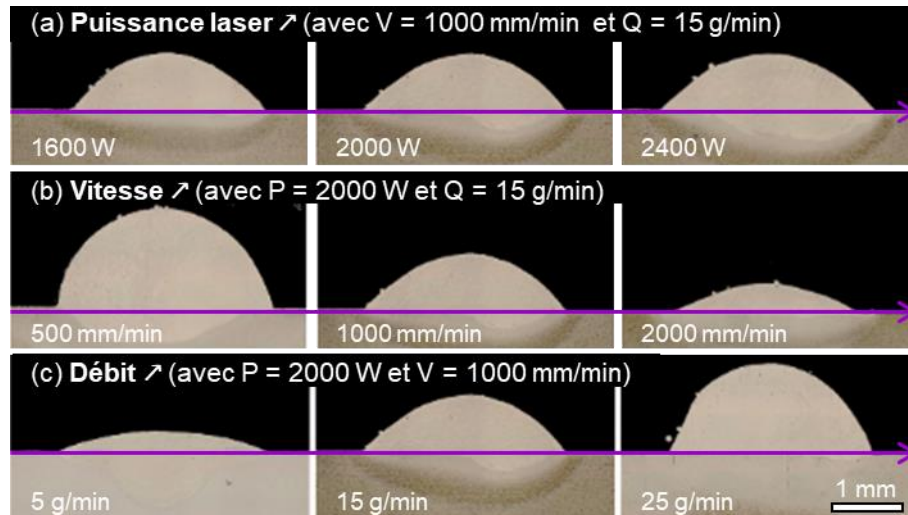


Figure I-7. Influence des paramètres puissance, vitesse et débit de poudre sur la géométrie des mono-cordons [16].

L'étude bibliographique, résumée dans le *Tableau I-2* montre qu'en fonction du jeu de paramètres utilisé, la morphologie des mono-cordons évolue de façon importante. Le débit de poudre a notamment une influence sur les paramètres  $H_c$  et  $\alpha$ , la vitesse de balayage a un effet important sur  $H_c$  et  $W_c$  et enfin, la puissance laser a une influence sur  $W_c$  ainsi que sur les indicateurs du procédé PE et BR. Des divergences de conclusions quant à l'effet des paramètres peuvent être observées dans le *Tableau I-2*. Néanmoins, comme discuté plus tôt, le nombre de paramètres régissant le procédé LMD-p est tel que des différences entre les études au niveau de ces paramètres et notamment le couple de matériaux peuvent expliquer les divergences rapportées. En conclusion, le choix d'un bon jeu de paramètres est primordial lors de l'élaboration de matériaux par procédé LMD-p. Cependant, l'effet des paramètres sur la morphologie des mono-cordons semble être fortement sensible à la nature des matériaux déposés. Il est donc difficile de trouver des lois globales permettant de prédire l'effet de chaque paramètre. Au vu de la possibilité de réaliser des matériaux à gradient de composition, cette sensibilité des paramètres procédé à la nature des matériaux se révèle aujourd'hui être un véritable verrou technique car elle oblige la détermination de jeux de paramètres pour chaque composition du gradient.

## I.2 NOTION DE MATERIAU A GRADIENT DE FONCTION

Le principe de matériau à gradient de fonction est apparu dans les années 1980 et résulte d'une volonté d'avancée technologique. Ce type de matériau représente une solution potentielle pour répondre aux nombreuses problématiques liées aux conditions d'utilisation des matériaux.

### I.2.1 PRINCIPE DE MATERIAU A GRADIENT DE FONCTION

Les matériaux à gradient de fonction (MGF) peuvent être définis comme une classe de matériaux à hautes performances présentant une inhomogénéité à l'échelle microscopique générée par un gradient de composition ou de structure impliquant des propriétés spécifiques dans des directions préférentielles [25–30].

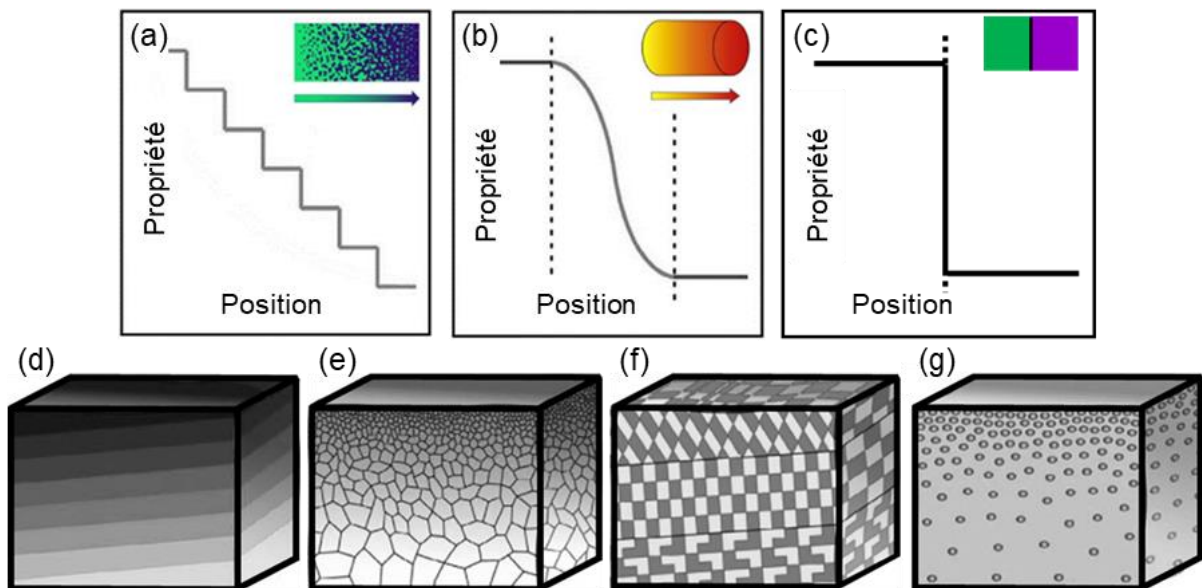


Figure I-8. Schémas illustrant le gradient (a) séquentiel ou (b) continu au sein d'un MGF, par rapport à (c) une approche de dépôt direct et illustrations de différentes variations de propriétés : (d) composition chimique, (e) taille de grain, (f) orientation des grains et (g) fraction volumique de phase secondaire [31].

Le gradient fonctionnel peut être plus ou moins progressif ; séquentiel (Figure I-8a) ou continu (Figure I-8b). Les hétérogénéités peuvent être de différentes natures ; il peut s'agir d'une variation de la composition chimique (Figure I-8d), d'une variation de la structure ou de la microstructure : taille des grains (Figure I-8e), orientation des grains (Figure I-8f), fraction volumique de phase secondaire (Figure I-8g), ou encore une évolution de la porosité, suivant les applications visées [32].

L'idée de coupler des matériaux afin de combiner leurs propriétés les plus intéressantes est une approche connue. Cependant, le fait de joindre de manière directe deux matériaux de nature différente peut être difficile en raison de propriétés physiques différentes conduisant à un manque de solubilité, une incompatibilité des structures atomiques, une trop grande différence entre les coefficients de dilatation thermique ou encore la formation de phases intermétalliques stables thermodynamiquement

[25]. Ces incompatibilités peuvent conduire à l'altération du système multi-matériaux [25,27]. Grâce à l'approche à gradient la transition inter-matériaux ou inter-propriétés peut être rendue plus douce [30] participant ainsi à limiter les variations brutales de propriétés (*Figure 1-8c*) et donc limiter les risques d'incompatibilité.

En termes de secteurs d'applications industrielles, l'éventail d'utilisation des MGF est très large : l'aérospatial, le médical, l'énergie, le nucléaire, l'automobile, la défense... De manière générale, les MGF trouvent leur application principalement lorsque les conditions de service dans lesquelles évolue une pièce changent en fonction de la localisation. En effet, là où la conception actuelle consiste à choisir un matériau unique, répondant à l'ensemble des critères établis en fonction des sollicitations, le MGF permet d'adapter localement le matériau par rapport à la contrainte (température, tenue à la corrosion, résistance mécanique...). Les MGF offrent ainsi une flexibilité en termes de design de pièce, ouvrant ainsi sur la réalisation de pièce multifonctions.

De nombreux auteurs ont recensé les procédés conventionnels utilisés dans la fabrication de MGF [29,30,32–36]. Certains procédés sont adaptés pour la réalisation de revêtements minces déposés à la surface de la pièce dans le but d'améliorer les propriétés de surface (résistance à l'usure, à la corrosion...). Ces derniers sont généralement obtenus par dépôt en phase vapeur, projection thermique ou encore le cold spray [32–34]. Ces méthodes permettent d'obtenir des revêtements avec une épaisseur allant du micromètre au millimètre suivant les technologies, ce qui limite fortement les dimensions du gradient [33]. D'autres procédés peuvent être utilisés afin d'obtenir des matériaux massifs, le gradient peut alors concerner l'intégralité de la pièce [32–34]. Les techniques de fabrication utilisées pour obtenir des MGFs massifs sont également multiples et comprennent des techniques basées sur le frittage de poudre en utilisant la technique Spark Plasma Sintering (SPS) et des techniques de fonderie comme le moulage en phase liquide par force centrifuge [32–34]. La fabrication additive est un autre procédé permettant de fabriquer des matériaux à gradient. Le procédé Laser Metal Deposition-*powder*, de par son principe de fonctionnement, est particulièrement adapté pour l'élaboration de matériau à gradient de composition chimique.

### 1.2.2 MATERIAUX A GRADIENT DE COMPOSITION

Trois familles se distinguent sous le terme de matériau à gradient de fonction selon la nature du gradient : le gradient de microstructure [32], le gradient de porosité [32,36–38] et le gradient de composition chimique. Dans la suite du document, seul le principe de matériau à gradient de composition, faisant l'objet de cette étude, est détaillé.

### 1.2.2.1 Généralités

Les matériaux à gradient de composition chimique présentent une variation de la composition chimique selon la position spatiale dans le matériau, comme illustré en *Figure I-8d*. Cette famille de MGF est généralement utilisée afin d'assembler des matériaux de nature et de propriétés différentes (CTE, structure cristallographique, densité, ferromagnétisme...) dont la jonction directe est rendue difficile, voire impossible, sans risque de fissure ou délamination. Grâce à cette approche permettant une transition plus douce entre des matériaux de propriétés différentes, le système multi-matériaux fabriqué permet ainsi de combiner les propriétés optimales de chacun des matériaux en fonction de la sollicitation. D'un point de vue recherche et développement, les matériaux à gradient de composition permettent aussi d'étudier les propriétés de plusieurs compositions dans un unique échantillon. La fabrication additive et notamment le procédé LMD-*p* de par la technologie d'apport de la poudre, se révèle alors être une technique de fabrication idéale pour la mise en œuvre de ces matériaux innovants.

Afin de déterminer l'architecture du gradient, plus ou moins progressif et les compositions intermédiaires qui le constituent, des diagrammes de phases peuvent être utilisés. En effet, il existe une infinité de chemins possible pour aller d'une composition à une autre. La *Figure I-9* montre un exemple de différentes architectures de gradient. Le chemin linéaire (en rouge) est le chemin le plus direct pour aller d'une composition à une autre et est obtenu en faisant varier de façon linéaire la composition du mélange des deux poudres. Néanmoins, le chemin le plus direct n'est pas toujours le plus idéal, dans cet exemple, pour cette architecture, des phases fragiles sont susceptibles de se former et d'affecter la fabrication. D'autres architectures de gradient peuvent alors être envisagées, comme le chemin vert avec un mélange non linéaire ou le chemin bleu avec un mélange discontinu.

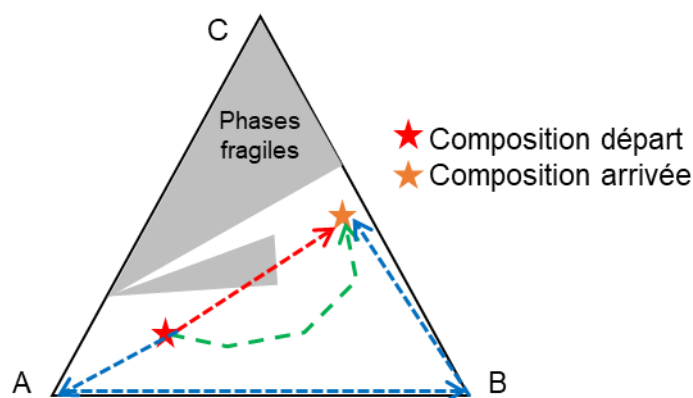


Figure I-9. Schéma d'un diagramme de phase ternaire A-B-C et exemples d'architectures de gradient de composition chimique [39].

L'exemple choisi illustre le cas où des compositions susceptibles de faire précipiter des phases fragiles veulent être évitées, mais cette approche peut également être utilisée pour optimiser d'autres fonctions telles que les propriétés physiques ou mécaniques (température de fusion, coefficient d'expansion thermique...) [39–41]. Cependant, l'utilisation de calculs thermodynamiques présente certaines limites comme le fait qu'ils soient basés sur l'équilibre thermodynamique qui n'est pas assuré lors de la

fabrication par procédés laser. Ces calculs thermodynamiques sont donc une première approche quant à l'élaboration de matériau à gradient de composition afin de déterminer rapidement la pertinence d'un mélange.

### 1.2.2.2 Matériaux à gradient de composition acier → alliage de Ni

En raison des avantages qu'elle propose, l'approche à gradient de composition a fait l'objet de plusieurs études, portant sur différents couples de matériau et différents designs d'architecture afin répondre à différentes d'applications. La revue réalisée par Ansari et *al.* [38] recense une grande partie de ces études utilisant la technologie Directed Energy Deposition pour élaborer les matériaux à gradient de composition.

Hofmann et *al.* [39] ont utilisé l'approche à gradient de composition afin de fabriquer une soupape automobile (*Figure I-10a,b*). Les auteurs, grâce au modèle par élément finis en *Figure I-10c,d*, ont montré que l'approche à gradient de composition permet d'éviter une localisation de contraintes dans la pièce lors de son utilisation, comme c'est le cas avec l'approche conventionnelle, par soudure. Les niveaux de contraintes dans la pièce sont alors beaucoup plus bas dans l'approche à gradient que dans l'approche par soudure. Cette baisse de contrainte est expliquée par les auteurs grâce à la variation plus continue entre le coefficient d'expansion thermique de l'acier 304L et celui de l'alliage 625,  $17,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  et  $13 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  respectivement, dans le cas de l'approche à gradient.

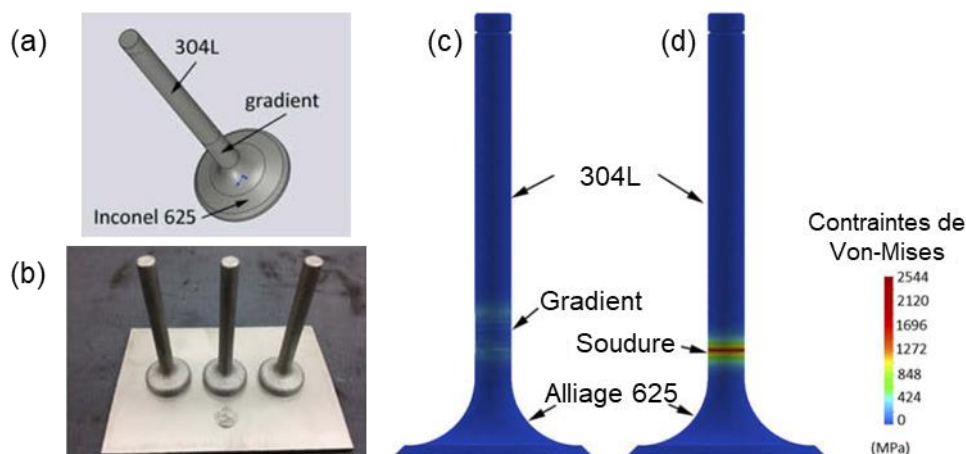


Figure I-10. (a,b) Exemple d'application de matériau à gradient de composition pour une soupape automobile avec la tige en 304L et la tulipe en alliage 625 et comparaison de (c) l'approche à gradient par rapport à (d) l'approche directe (soudage) à 1 000 K grâce à un modèle par éléments finis [39].

Zhang et *al.* [27] ont comparé l'approche à gradient de composition à l'approche directe dans le cas d'un couple acier 316L et alliage 625. Les auteurs ont choisi une architecture de gradient relativement franche, avec une seule composition intermédiaire : un mélange 50% alliage 625 + 50% acier 316L (en % massique). A l'issue de la fabrication, les caractérisations montrent une bonne qualité du dépôt qui ne présente ni pores ni fissures. A l'aide de profils de dureté, les auteurs ont mis en avant l'intérêt de l'approche à gradient de composition. En effet, dans le cas du dépôt direct la dureté passe brutalement

de 170 à 220 HV, la dureté de l'acier 316L et de l'alliage 625 respectivement, alors que dans le cas du matériau à gradient de composition, les auteurs observent une augmentation graduelle de la dureté de l'acier vers l'alliage 625. Chen et *al.* [42] observent des profils de dureté similaires dans le cas d'une structure à gradient pour le même couple de matériaux (316L/alliage 625), mais avec un gradient plus doux, avec un pas de 10%.

Cependant, l'utilisation des matériaux à gradient nécessite également certaines précautions et un gradient plus doux n'est pas toujours préconisé. En effet, comme discuté plus tôt, lors de la fabrication par procédé laser, les matériaux sont fusionnés et lors de la solidification, certaines phases présentant des propriétés indésirables sont susceptibles de se développer. Ainsi, Carroll et *al.* [25] ont observé la présence de micro-fissures au niveau de la zone de mélange 82% 304L + 18 % alliage 625 (en % massique) dans le cas d'un gradient de composition doux, qui consiste à incrémenter le mélange à chaque nouvelle couche de 4% de quantité de poudre d'alliage 625. L'origine de ces fissures est liée à la précipitation de phases secondaires, identifiées comme des carbures de type (Mo,Nb)C grâce à des analyses EDS couplées à des calculs thermodynamiques CALPHAD. Il est important de noter que des divergences peuvent être observées entre les prédictions thermodynamiques et les résultats expérimentaux, comme l'ont rapporté Lin et Yue [43]. En effet, l'état hors équilibre thermodynamique généré par le procédé est difficile à retranscrire au travers de calculs. Les auteurs ont ainsi identifié des carbures MC et  $M_6C$  dans le cas d'un matériau à gradient de composition acier 316L → Rene88, alors que leurs calculs suggéraient la formation de carbures MC et  $M_{23}C_6$ .

De plus, pour se révéler être réellement bénéfique, l'élaboration de matériau à gradient de composition nécessite un bon choix de paramètres de fabrication. En effet, Savitha et *al.* [28] ont utilisé le même jeu de paramètre pour la réalisation, par procédé Laser Engineered Net Shaping (LENS®), d'un dépôt direct alliage 625 sur acier 316L, que pour une structure à gradient acier 316L → alliage 625. Lors des caractérisations en coupe transverse, les auteurs ont observé un dépôt sans défaut dans le cas du dépôt direct, alors que dans le cas du matériau à gradient, de nombreux défauts ont été observés, notamment des pores liés à un manque de fusion et donc un jeu de paramètre non idéal en vue du changement de la composition chimique.

Savitha et *al.* [28] ont également mis en avant un paramètre important lié au procédé laser dans l'élaboration de structures à gradient de composition. En effet, les auteurs ont réalisés un profil EDS le long du dépôt direct et ont observé que la composition des premières couches déposées d'alliage 625 était enrichie en Fe (*Figure I-11*). Cette observation est due au principe du procédé qui, lors du dépôt re-fusionne également une partie du substrat (ici l'acier 316L). La composition de la couche est donc un mélange entre le métal d'apport et le métal de substrat. La fraction de métal re-fusionnée pendant le dépôt dépend des paramètres de fabrication. A partir de là, il apparaît également possible de réaliser des matériaux à gradient de composition chimique en faisant varier uniquement les paramètres de fabrication pour contrôler le taux de dilution et donc la composition de la couche déposée. De manière



générale, si le substrat (où la couche précédente) à une composition différente de celle du dépôt, la composition du dépôt ne sera pas celle du métal d'apport.

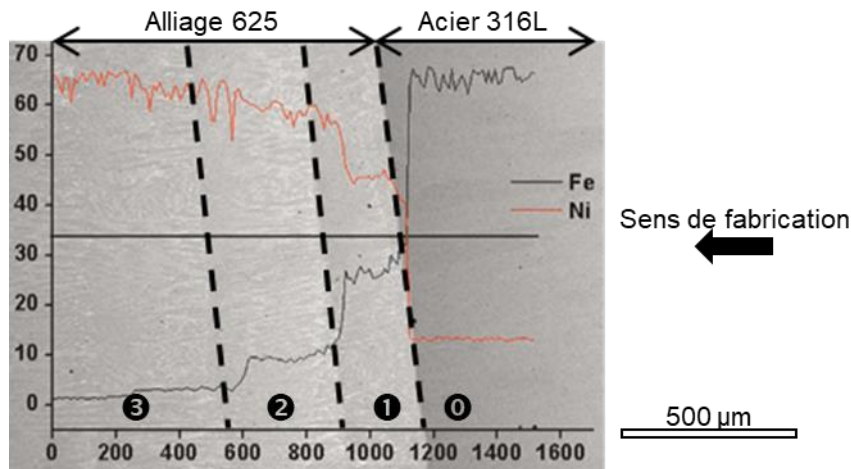


Figure I-11. Profils EDS des éléments Fe et Ni, réalisé le long du dépôt direct acier 316/alliage 625 et image MEB associée [28].

Finalement, le développement de matériaux à gradient peut être résumé en trois grandes étapes :

- la détermination des matériaux en fonction des propriétés désirées, basée sur l'application visée et les conditions d'utilisation ;
- le choix de l'architecture du gradient qui peut être aidé par l'utilisation d'outils de calcul thermodynamique ;
- le choix des paramètres de fabrication, adaptés aux matériaux mis en œuvre.

## I.3 L'ALLIAGE 625

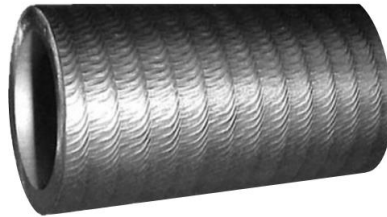
### I.3.1 DESCRIPTION METALLURGIQUE

L'alliage 625 est un superalliage base nickel utilisé pour ses propriétés mécaniques (limite élastique, résistance à la traction, au fluage, à la fatigue), son excellente soudabilité, ainsi que sa grande résistance à la corrosion dans de nombreux milieux, notamment l'eau salée [44–47]. Les propriétés de l'alliage 625 à température ambiante sont conservées aussi bien à des températures élevées, jusqu'à 980°C, qu'à des températures cryogéniques [44–46,48]. De ce fait, l'alliage 625 est un matériau de référence, très utilisé dans de nombreux domaines tels que l'aérospatial, le maritime, l'aéronautique, l'industrie chimique et pétrochimique... L'alliage 625 est souvent déposé par soudage comme revêtement sur de l'acier pour des tubes de chaudière au charbon ou d'unité de valorisation énergétique de déchets (UVED), comme montré en Figure I-12. Il est également utilisé au niveau des systèmes d'échappement des turbines à gaz, des systèmes d'inversion de poussée, des tubes pour les conduites de carburants et les conduites hydrauliques pour des applications aérospatiales [44].

La composition retenue et breveté sous le nom d'alliage 625 est présentée dans le *Tableau I-3*.

*Tableau I-3. Composition chimique de l'alliage 625 (en % massique).*

Ni	Cr	Fe	Mo	Nb + Ta	C	Mn	Si	Autres
Bal.	20-23	< 5	8-10	3,15-4,15	< 0,1	< 0,5	< 0,5	P < 0,015 S < 0,015 Al < 0,4 Ti < 0, Co < 1



*Figure I-12. Tube de chaudière en acier revêtu d'alliage 625 [48].*

L'alliage 625 présente une matrice austénitique  $\gamma$  de structure cristallographique cubique à faces centrées (cfc), durcie par solution solide grâce aux éléments d'addition [47,49]. En raison de sa structure cubique à faces centrées, la matrice de Ni permet une solubilité importante de certains éléments d'alliage (Mo, Cr). La substitution d'atomes de Ni par d'autres atomes de rayons atomiques différents engendre la distorsion du réseau et conduit à l'augmentation de la résistance au glissement des dislocations. La composition de l'alliage 625 peut également amener à la précipitation de différentes phases lors d'expositions en température. Ces phases peuvent alors avoir un pouvoir durcissant sur l'alliage en s'opposant aux mouvements des dislocations ce qui permet l'amélioration de certaines propriétés mécaniques.

Le durcissement par précipitation est principalement dû à la précipitation de la phase  $\gamma''$ , de formule générale  $Ni_3Nb$ , pour des températures de vieillissement autour de 650°C. Cette phase précipite dans la matrice  $\gamma$  avec une interface cohérente et apparaît sous la forme de disques [49,50]. La fraction volumique et la taille des précipités  $\gamma''$  augmentent avec la température et la durée du vieillissement. Cependant, la phase  $\gamma''$  est une phase métastable ; selon la température et la durée du vieillissement, elle se déstabilise en faveur de la phase  $\delta$ , qui constitue la forme stable de la phase  $\gamma''$ . La phase  $\delta$  précipite de façon semi-cohérente ou incohérente avec la matrice  $\gamma$ , ce qui diminue son pouvoir durcissant sur l'alliage [13]. Toutefois, dans la mesure où la phase  $\delta$  précipite de façon discontinue au niveau des joints de grains, la présence de celle-ci peut être souhaitée dans certaines applications puisqu'elle va contribuer à l'ancrage mécanique des joints de grains et donc à limiter la croissance de grains à haute température. Le carbone présent dans l'alliage 625 peut former des carbures qui se distinguent en deux catégories. La première correspond aux carbures dits « primaires », qui ont été formés au cours de la solidification et sont de type MC (M = Cr, Nb, Mo) [13]. Ces carbures sont en

général distribués aléatoirement et de taille importante et ne sont pas désirés [49]. La seconde catégorie correspond aux carbures dits « secondaires »,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  et plus rarement  $M_7C_3$  qui précipitent à plus basse température, lors d'un traitement thermique ou lors de vieillissement en service. La présence de ces carbures peut être bénéfique dans la mesure où elle permet d'améliorer certaines propriétés mécaniques en limitant la croissance des grains par ancrage mécanique des joints de grains. Cependant, une fraction volumique de carbures trop importante peut également avoir un effet néfaste sur la ductilité de l'alliage et sa résistance en fatigue, les carbures constituant des sites d'initiation de fissures.

La composition de l'alliage 625 peut également mener à la formation de phases indésirables appelées « Topologically Compact Phases » (TCP) telles que  $\sigma$ ,  $\mu$ , et les phases de Laves, qui peuvent être à l'origine d'une diminution de leurs performances. Ces phases sont susceptibles de se former lors de vieillissements de longues durées ou lors de la solidification. Les phases de « Laves », présentent une structure hexagonale de type C14 et ont pour formule générale  $(Fe,Cr,Ti)_2(Nb, Mo,Ni,Si)$ . Ces phases de Laves sont couramment observée dans l'alliage 625 issu de fabrication additive [51–53].

Il est possible de classer les phases susceptibles de précipiter dans l'alliage 625 en fonction de leur fréquence de précipitation. Les tableaux tirés des travaux d'A. Seret [54] et présentés en *Annexe 3* décrivent ces différentes phases en fonction de leur fréquence d'observation dans l'alliage 625.

### 1.3.2 MICROSTRUCTURE ET PHASES EN PRESENCE DANS L'ALLIAGE 625 ISSU DU PROCÉDE LMD- P

Le procédé LMD-*p* implique des cycles de refroidissement et de chauffage à l'origine de fortes contraintes thermiques dans le dépôt. De ce fait, la microstructure de l'alliage 625 mis en forme par procédé LMD-*p* peut présenter des structures complexes avec à la fois des grains équiaxes et des grains colonnaires dont la croissance se fait préférentiellement dans la direction de fabrication du dépôt. Ces deux morphologies de grains sont illustrées en *Figure I-13a*.

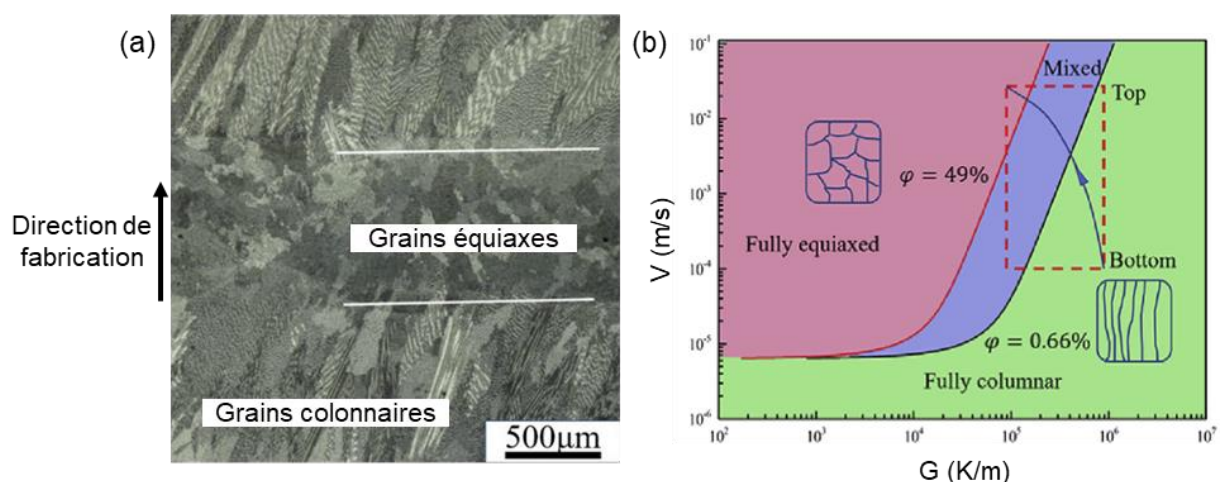


Figure I-13. (a) Microstructure de l'alliage 625 DED-*p* [53] et (b) effet des paramètres de solidification  $G$  et  $V$  sur la morphologie des grains [55].

La microstructure issue du procédé LMD- $p$  dépend majoritairement des paramètres de solidification  $G$  et  $V$  qui sont respectivement le gradient de température et la vitesse de solidification [56]. Le rapport  $\frac{G}{V}$  contrôle la morphologie de la microstructure de solidification. Lorsque ce rapport diminue, la microstructure tend à passer de colonnaire à équiaxe (*Figure I-13b*). Hu et *al.* [53] ont montré que, lors de la fabrication par Laser Solid Forming, un procédé similaire au procédé LMD- $p$ , le gradient de température  $G$  diminue en allant du bas vers le haut du bain de fusion et la vitesse de solidification  $V$  a une tendance inverse, soit une augmentation du bas vers le haut du bain de fusion. Ce changement de mode de croissance de colonnaire à équiaxe est connu dans la littérature sous le nom de Transition Colonnaire / Equiaxe (TCE) et permet d'expliquer la morphologie observée en *Figure I-13a*. Les paramètres  $G$  et  $V$  dépendent aussi des paramètres de fabrication utilisés [22].

L'alliage 625 issu de procédé LMD- $p$  présente généralement une sous-structure cellulaire et dendritique [46,55,57–59], avec une croissance des dendrites qui se fait dans la direction opposée à la direction de la résultante du flux de chaleur. Dinda et *al.* [46] ont ainsi montré l'influence de la stratégie de fabrication sur l'orientation des dendrites. Ainsi, lorsque le laser fait des « allers simples », les dendrites ont la même orientation, d'environ  $60^\circ$  par rapport au substrat (*Figure I-14a*), alors que, lorsque le laser construit en faisant des « allers-retours », un changement d'orientation des dendrites de  $90^\circ$  est visible entre chaque couche successive (*Figure I-14b*). Dans les deux cas, le fait que la croissance des dendrites ne soit pas complètement parallèle à la direction de fabrication montre qu'une partie du flux de chaleur est évacuée par le substrat (flux vertical) et qu'une partie est évacuée par l'arrière du mono-cordon (flux horizontal).

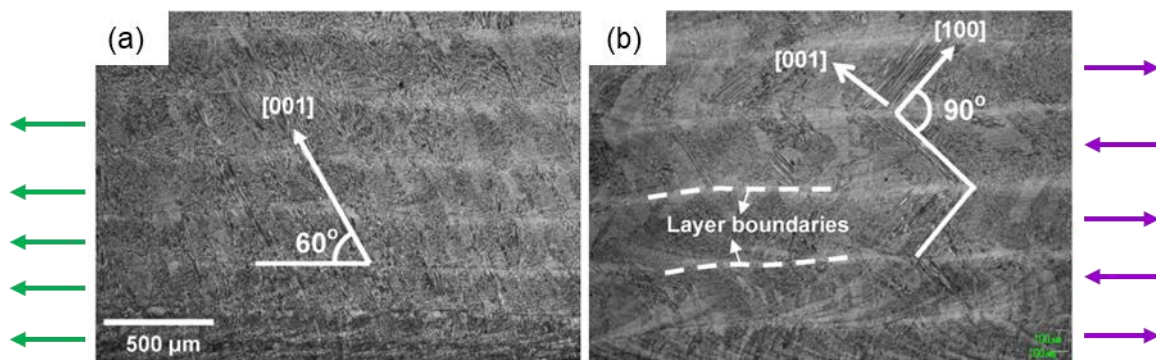


Figure I-14. Images au microscope optique de la section longitudinale d'un échantillon d'alliage 625 brut de fabrication avec différentes stratégies de fabrication : (a) aller simple, (b) aller-retour [46].

La taille de la structure de solidification, plus précisément les espaces entre les bras de dendrites primaires et secondaires (respectivement PDAS et SDAS), dépend du produit  $G \times V$ . L'augmentation de ce produit conduit à une microstructure plus fine. Dinda et *al.* [46] ont ainsi observé une augmentation de la taille des espaces interdendritiques entre le bas et le haut du dépôt car, lors de la fabrication, la chaleur accumulée par la pièce a pour effet de diminuer le gradient de température  $G$ . A l'inverse, l'ajout d'une durée de temporisation plus longue entre les couches conduit à une microstructure plus fine, liée à la baisse plus importante de la température du substrat, et donc une augmentation de  $G$  [60].

Dans le cas du procédé LMD-*p*, la littérature rapporte des valeurs de PDAS de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$  [46,53,61] associées à des vitesses de refroidissement de l'ordre de  $10^2$ - $10^4$  C/s [3,13].

Lors de la solidification de l'alliage 625, les éléments Nb, C et le Mo ont tendance à fortement ségréger au niveau des régions interdendritiques [55,62,63]. La composition de ces espaces est alors modifiée et donne la possibilité de former de nouvelles phases. Plusieurs chemins de solidification sont proposés pour l'alliage 625 et sont susceptibles d'évoluer suivant la composition exacte de l'alliage [52,64–66]. De manière générale, les caractérisations de l'alliage 625 issu du procédé LMD-*p* rapportent la formation des phases de Laves [51,55,57–59,67,68] et des carbures MC (ou M=Nb) [51,59,67,68]. Ferreira et *al.* [59] rapportent également la présence d'oxydes complexes dont la présence n'a pas d'effet sur les propriétés de résistance à la corrosion de l'alliage, dans la mesure où ces inclusions ne présentent qu'une faible concentration de Cr. La présence de la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb peut également être rapportée, mais ne semble pas précipiter lors de la solidification, mais plutôt lors des cycles de chauffage qui suivent [51]. Ces différentes phases sont illustrées sur la *Figure I-15*.

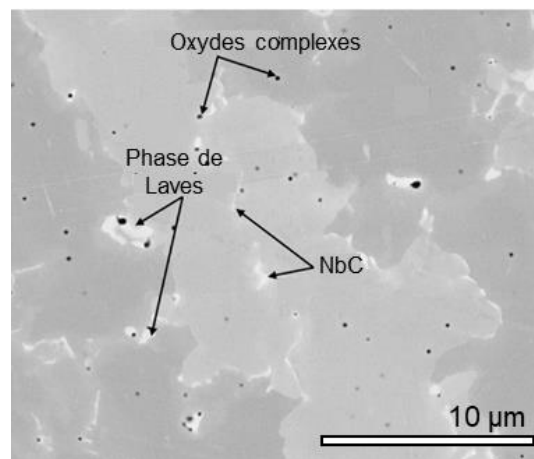


Figure I-15. Phases présentes dans l'alliage 625 brut de fabrication LMD-*p* [59].

La taille des espaces interdendritiques a une influence directe sur la précipitation des phases secondaires lors de la solidification. En effet, plus les espaces interdendritiques sont fins, moins les phases secondaires sont susceptibles de précipiter, limitant alors le risque d'apparition de phases indésirables à l'origine d'une détérioration des propriétés mécaniques ou favorisant la formation ou la propagation de fissures [64].

### 1.3.3 EFFET DE L'EXPOSITION A HAUTE TEMPERATURE SUR LA MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE 625

L'alliage 625 est souvent utilisé pour des applications à haute température où des changements métallurgiques (morphologie et taille des grains, remise en solution de la sous-structure dendritique, précipitation ou dissolution de phases secondaires...) sont susceptibles de se produire. Ces changements dépendent directement de l'état métallurgique initial de l'alliage, ainsi que des températures et des durées d'exposition [69–71].

L'étude de Dinda *et al.* [46] a montré que la sous-structure dendritique, observée pour l'échantillon brut de fabrication LMD-*p*, était stable jusqu'à 1 000°C (*Figure I-16a*). Après 1 h à 1 100°C, les auteurs observent une structure intermédiaire, à la fois recristallisée (équiaxe) et dendritique (*Figure I-16b*). La structure est complètement recristallisée après 1 h à 1 200°C (*Figure I-16c*). Les auteurs mentionnent également qu'au-delà de 1 000°C, les phases de Laves et  $\delta$ , observées à des températures de vieillissement inférieures (700, 800 et 900°C), sont remises en solution.

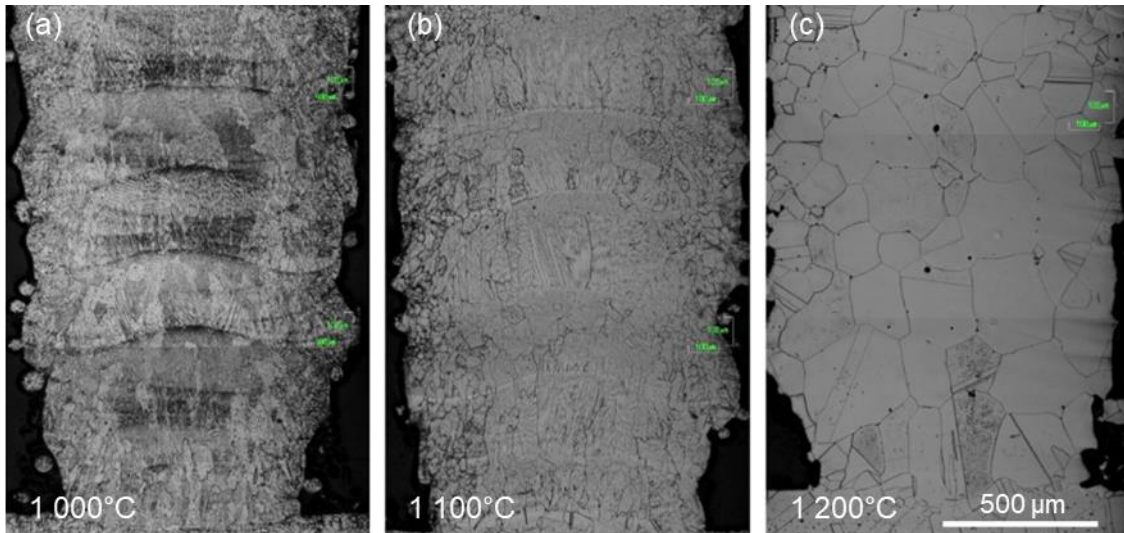


Figure I-16. Microstructures des échantillons déposés par LMD-*p* après 1 h à (a) 1 000, (b) 1 100 et (c) 1 200°C [46].

Pour des vieillissements à des températures entre 700 et 1 000°C [46,69,72], la littérature rapporte la précipitation de la phase aciculaire  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb. Verdi *et al.* [73] ont notamment observé cette phase dès 1 h à 800°C, située préférentiellement au niveau des espaces interdendritiques de l'alliage 625 issu de Laser Cladding. En augmentant la durée d'exposition à 24 puis à 336 h, les auteurs observent une augmentation de la fraction volumique de la phase  $\delta$ , visible en *Figure I-17*.

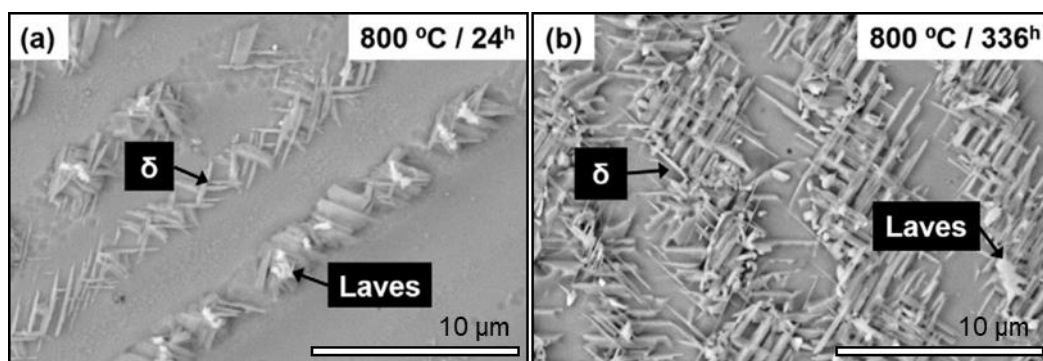


Figure I-17. Phases précipitées suite à une exposition à 800°C de l'alliage 625 issu de Laser Cladding pendant (a) 24 et (b) 336 h [73].

La localisation de ces phases préférentiellement au niveau des espaces interdendritiques a été rapportées par de nombreux auteurs [74–77] et est expliquée par l'enrichissement en Nb de ces régions [76]. Dû à cet enrichissement, Stoudt *et al.* [78] observent une cinétique de précipitation de la phase  $\delta$  100 fois plus rapide que dans le cas d'un alliage 625 présentant une microstructure homogène.

Pour des températures de vieillissement entre 550 et 750°C, la phase durcissante  $\gamma''$  précipite dans la matrice  $\gamma$  [46,69,69].

La formation des carbures MC,  $M_{23}C_6$  et  $M_6C$  dans l'alliage 625 est observée pour des vieillissements à partir de 650°C [71] et évolue suivant les conditions d'exposition [47,69]. Les carbures  $M_{23}C_6$  ne sont plus stables au-delà de 850°C alors que les carbures  $M_6C$  se forment à plus hautes températures ou après de longues durées d'exposition (au-delà de 1 000 h à 750°C [69]. Yang *et al.* [79] ont observé des carbures de type MC pour des températures allant jusqu'à 1 150°C. Au-delà de cette température, la taille des grains de l'alliage augmente considérablement due à la dissolution quasi-totale des carbures situés au niveau des joints de grains.

## I.4 OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE DE L'ALLIAGE 625

### I.4.1 MORPHOLOGIE ET COMPOSITION DES COUCHES D'OXYDE FORMEES

De nombreuses études ont été consacrées au comportement à haute température de l'alliage 625 et ont démontré son excellente résistance à l'oxydation, qu'il soit issu de la métallurgie conventionnelle ou de fabrication additive. La plupart de ces études ont rapporté que pour une plage de température allant de 600 à 1 000°C, la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage est dense, adhérente et principalement composée de  $Cr_2O_3$  [62,63,80–90]. En fonction des conditions d'exposition étudiées, les auteurs rapportent également la présence d'oxydes contenant d'autres éléments d'addition présents dans la composition de l'alliage 625.

La présence de Mn dans l'alliage peut conduire à la formation d'un oxyde de type spinelle ( $Cr, Mn$ ) $_3O_4$  dans la partie externe de la couche, *i.e.* au-dessus de la chromine [91]. Perez *et al.* [92] ont observé la présence d'une couche continue d'oxyde de type spinelle ( $Cr, Mn$ ) $_3O_4$  d'environ 1,4  $\mu m$  d'épaisseur au-dessus de la couche de  $Cr_2O_3$ , dans le cas d'un alliage Ni-25Cr-0,5Mn après 100 h d'oxydation à 1 050°C. La présence de cet oxyde spinelle peut contribuer à réduire les phénomènes de volatilisation des espèces chromées [93]. Holcomb et Alman [93] ont ainsi observé, pour des alliages Ni-Cr, une vitesse de volatilisation de la chromine réduite d'un facteur 35 et 55, respectivement à 800 et 700°C, grâce à la présence de ( $Cr, Mn$ ) $_3O_4$ . La formation de l'oxyde spinelle Cr-Mn au-dessus de la chromine, à l'interface oxyde/gaz, est expliquée par Lobnig *et al.* [94] par la cinétique de diffusion rapide du Mn à travers  $Cr_2O_3$ . Les auteurs ont ainsi mis en avant un coefficient de diffusion du Mn près de 100 fois plus grand que celui du Cr dans  $Cr_2O_3$  pour l'alliage Fe-20Cr-12Ni [94]. La formation de l'oxyde de type spinelle Cr-Mn est favorisée dans des atmosphères contenant de fortes pressions partielles en oxygène et conduit à une augmentation des constantes paraboliques d'oxydation. La capacité de l'alliage à former l'oxyde spinelle est étroitement liée à la teneur en Mn qui, en quantité trop faible, ne permet pas de former la couche continue nécessaire pour réduire la volatilisation de la chromine.

Plusieurs auteurs ont comparé l'oxydation de l'alliage 625 contenant différents teneurs de Mn et provenant de la métallurgie conventionnelle ou de la fabrication additive [62,80,83,95]. Le *Tableau I-4* fait la synthèse de ces études.

*Tableau I-4. Effet de la teneur en Mn dans l'alliage 625 issu de la métallurgie conventionnelle (MC) ou de la fabrication additive (FA) sur la formation de l'oxyde de type spinelle  $(Cr,Mn)_3O_4$ .*

Conditions d'exposition	Teneur en Mn (en %massique)	Procédé de fabrication	Présence de $(Cr, Mn)_3O_4$ ?	Référence
Air – > 1 000 h – 800°C	0,53	MC	OUI	[83]
Air – 50 h – 1 050°C	0,41	MC	OUI	[62]
Air – 120 et 240 h – 1 000°C	0,25	MC	OUI	[95]
Air – 50 h – 1 050°C	0,12	FA	NON	[62]
Air – 800 / 1 100°C	< 0,1	FA	NON	[80]

D'après les résultats mis en avant par le *Tableau I-4*, l'oxyde de type spinelle  $(Cr, Mn)_3O_4$  n'est pas observé dans la couche d'oxyde de l'alliage 625 FA alors qu'il est identifié, dans des conditions d'exposition similaires, pour l'alliage 625 issu de la métallurgie conventionnelle. La raison la plus probable pour expliquer cette différence est la faible teneur en Mn des poudres utilisées en FA.

Les éléments mineurs comme le Si sont susceptibles de former des oxydes plus stables thermodynamiquement que la chromine et sont donc sujets à l'oxydation interne. Le Si, tend à former une couche plus ou moins continue de  $SiO_2$  au niveau de l'interface métal/oxyde [96] selon les conditions d'exposition. La silice formée est souvent décrite comme étant amorphe [97]. Sous air sec à 1 050°C, Perez et *al.* [92] observent une réduction de la cinétique d'oxydation des alliages Ni-25Cr contenant entre 0,5 et 2% massique de Si par rapport à l'alliage sans Si. La littérature rapporte généralement que la diminution des vitesses d'oxydation des alliages contenant du silicium est liée à la présence de cette couche plus ou moins continue de silice qui joue le rôle de barrière de diffusion [97]. Toutefois, Perez et *al.* [92] observent, pour l'alliage Ni-25Cr-0,5Si, une réduction de la cinétique d'oxydation sans observer la présence d'îlots de silice. Les auteurs proposent alors une explication reposant sur la présence de silice au niveau des joints de grains de chromine, qui a pour effet de limiter la diffusion du Cr dans la chromine.

La présence de précipités de  $SiO_2$  au niveau de l'interface métal/oxyde de l'alliage 625 avec 0,41% massique de Si a également été observée par Garcia-Fresnillo et *al.* [84] après exposition de 10 000 h à 700 et 750°C sous atmosphère Ar-50%  $H_2O$ . Ces précipités n'ont cependant pas été observés par les auteurs dans le cas d'un alliage 625 avec 0,07% massique de Si, oxydé dans les mêmes conditions. La présence de  $SiO_2$  n'a pas non plus été mise en évidence par Sharifitabar et *al.* [80] après exposition entre 800 et 1 100°C de l'alliage 625 issu du procédé WAAM et contenant moins de 0,1% massique de Si. La présence de silice à l'interface métal/oxyde lors de l'oxydation de l'alliage 625 semble dépendre de la teneur en Si dans l'alliage.



Après oxydation de l'alliage 625 pendant 1 000 h à 900 et 1 000°C, Chyrkin et *al.* [82] distinguent, au sein du substrat métallique, deux zones affectées par l'exposition à haute température : une première située à l'interface métal/oxyde présentant de gros précipités de phase  $\delta$  riches en Nb et, plus en profondeur, une seconde, où la matrice est appauvrie en précipités par rapport à la matrice à cœur. Ces deux zones sont visibles en *Figure I-18a*. La littérature rapporte couramment la présence de larges précipités de la phase intermétallique  $\delta$ , riche en Nb, au niveau de l'interface métal/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour des températures inférieures à 1 000°C [62,80,82,84,95,98].

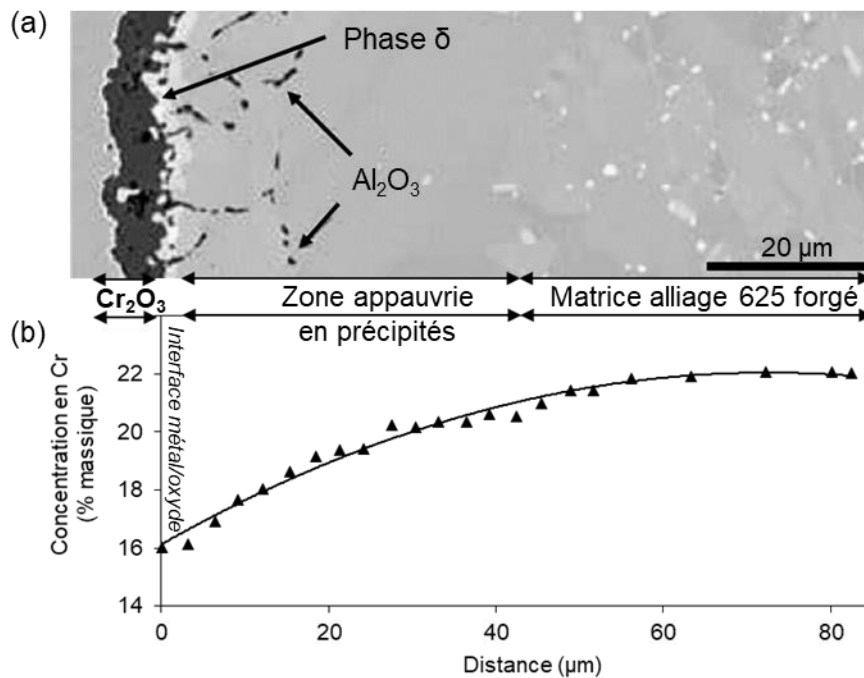


Figure I-18. (a) Image MEB en coupe transverse et (b) évolution de la concentration en Cr dans la matrice sous la surface d'un échantillon d'alliage 625 issu de la métallurgie conventionnelle après 1 000 h d'exposition sous air à 900°C [82].

En plus de ces changements de microstructures, Chyrkin et *al.* [82] rapportent également un appauvrissement en Cr de la matrice dans la région située en extrême surface du substrat métallique, visible sur le profil en *Figure I-18b*. Cet appauvrissement est expliqué par la formation de la couche de chromine et est à l'origine de la force motrice permettant la diffusion du Nb du cœur de l'alliage 625 vers l'interface métal/oxyde. En effet, à l'aide de calculs thermodynamiques, Chyrkin et *al.* [82] ont montré que la teneur en Cr avait une influence directe sur le potentiel chimique du Nb. Ainsi, pour une teneur en Nb constante, une diminution de la concentration en Cr s'accompagne d'une diminution du potentiel chimique du Nb. Cette diminution du potentiel chimique du Nb entraîne la diffusion de cet élément du substrat vers l'interface métal/oxyde, *i.e.* la zone la plus appauvrie en Cr, et conduit à la formation des larges précipités de phase  $\delta$  à cet endroit. Les auteurs rapportent un comportement similaire du Mo à celui du Nb mais moins prononcé. Cette tendance peut expliquer la présence de Mo dans les larges précipités de phase  $\delta$  rapportée par Garcia-Fresnillo et *al.* [84] à 700 et 800°C. Les auteurs ajoutent qu'à ces températures plus basses, la phase  $\delta$  peut dissoudre des quantités importantes de Mo. Enfin, pour expliquer la présence de la seconde zone exempte de phase  $\delta$ , Chyrkin et *al.* [82]

mettent en évidence l'existence d'une valeur critique de Cr dans la matrice (autour de 18% massique), en dessous de laquelle la teneur en Nb n'est plus suffisante pour stabiliser la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb.

Lorsque la température d'exposition dépasse 1 000°C, un changement de composition de la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage 625 se produit, comme montré en *Figure I-19a* [80]. En effet, pour des températures supérieures à 1 000°C, Ramenatte et *al.* [62] (LBM), Sharifitabar et *al.* [80] (WAAM) et Rollland *al.* [99] (métallurgie conventionnelle), observent, indépendamment du procédé d'élaboration, la présence d'oxydes riches en Nb après exposition sous air de l'alliage 625 pendant 50 h à 1 050°C, 20 h à 1 100°C et 48 h à 1 100°C, respectivement. En parallèle de ces observations, Sharifitabar et *al.* [80] rapportent la présence de pores, visibles en *Figure I-19c*, au sein de la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui était dense aux températures inférieures à 1 000°C, tel que montré en *Figure I-19b*. La présence de ces pores favorise la perméation de l'oxygène et conduit à l'oxydation du Nb qui enrichie la matrice sous la couche d'oxyde, en raison de l'appauvrissement en Cr. La formation de l'oxyde CrNbO<sub>4</sub>, identifié par les auteurs résulte alors de la réaction décrite comme suit :

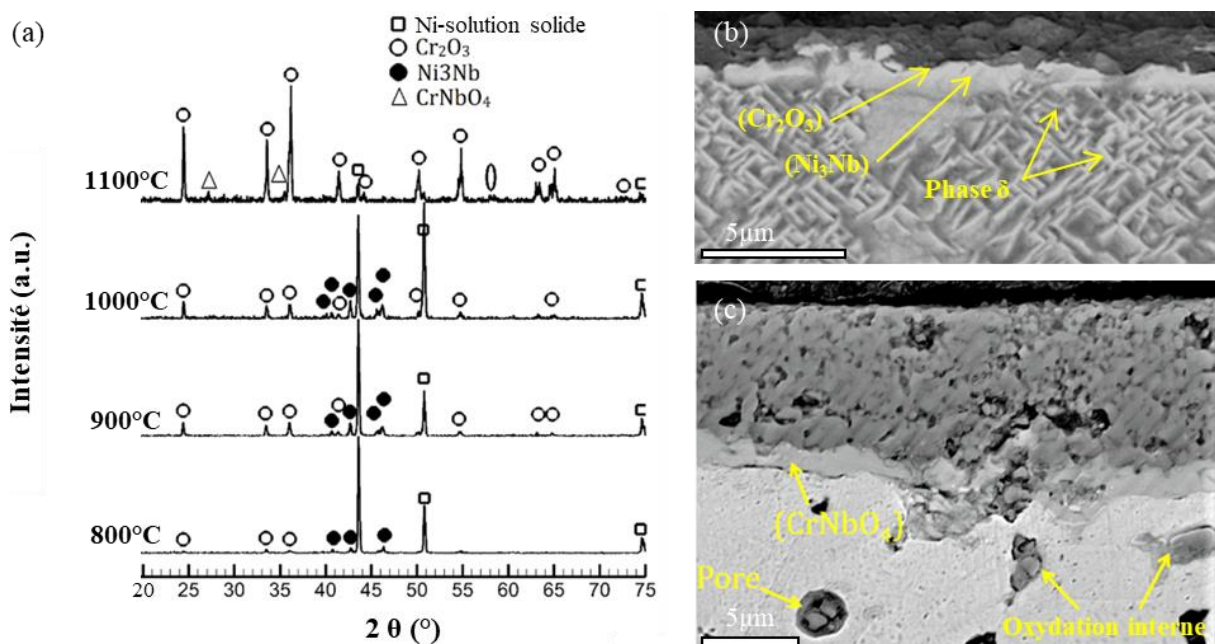
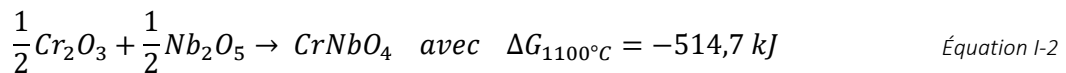


Figure I-19. (a) Diffractogrammes de rayons X de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage 625 issu du procédé WAAM après 20 h d'exposition sous air à différentes températures et observations MEB en coupe transverse des échantillons oxydés à (b) 800°C et (c) 1 100°C [80]

Bien que la présence de l'oxyde CrNbO<sub>4</sub> soit rapportée à la fois pour l'alliage 625 issu de la métallurgie conventionnelle et de la fabrication additive, Ramenatte et *al.* [62] l'observent sous forme de couche continue dans le cas de l'alliage 625-LBM, alors qu'il est sous forme d'îlots dans le cas de l'alliage issu de la métallurgie conventionnelle. Les auteurs justifient cette différence de morphologie par la microstructure cellulaire des échantillons issus de fabrication additive, qui rend le Nb plus disponible en

raison de sa tendance à ségréger au niveau des espaces interdendritiques, que dans l'alliage conventionnel où le Nb est en solution solide. De plus, les auteurs ont déterminé une cinétique de croissance de la couche de chromine plus rapide pour l'alliage issu de FA, conduisant à un appauvrissement de la matrice en Cr plus important et donc un enrichissement en Nb à l'interface métal/oxyde plus important.

#### 1.4.2 CINÉTIQUE D'OXYDATION

La littérature comporte de nombreuses études portant sur la cinétique d'oxydation à haute température de l'alliage 625, dont la plupart sont réalisées sous air à des températures comprises entre 800 et 1 100°C [62,63,80–83,85,87,89,90,100,101]. Ces études mettent en évidence une cinétique parabolique liée à la formation de chromine entre 800 et 1 100°C. Pour des températures supérieures à 1 000°C, d'autres oxydes sont susceptibles de se former, comme décrit dans le paragraphe précédent. Le diagramme d'Arrhenius représenté en *Figure I-20* recense les constantes paraboliques d'oxydation de l'alliage 625, notées  $k_{pm}$ . Ces données sont issues d'études réalisées sous air, à des températures comprises entre 800 et 1 100°C et sur des échantillons issus à la fois de la métallurgie conventionnelle et de la fabrication additive. Les constantes paraboliques ont été déterminées par les auteurs en utilisant la loi parabolique simple décrite en *Équation I-3* :

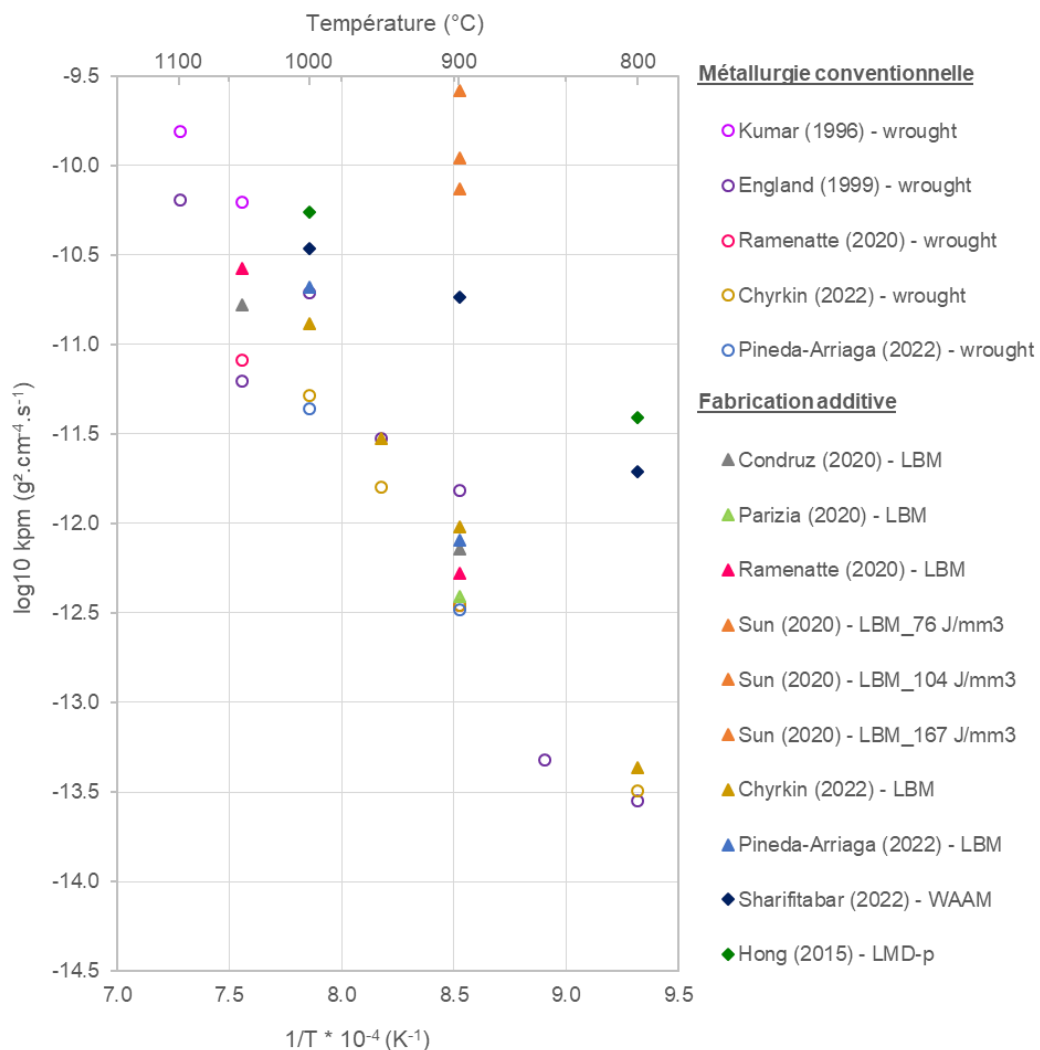
$$\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{k_{pm} * t} \quad \text{Équation I-3}$$

où  $\frac{\Delta m}{S}$  est le gain de masse par unité de surface (en  $\text{g.cm}^{-2}$ ),  $k_{pm}$  la constante parabolique d'oxydation (en  $\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ ) et  $t$  le temps (en s). Seules les données de la littérature où une loi parabolique simple était applicable ont été prises en compte pour le tracé d'Arrhenius.

Les valeurs de constantes paraboliques obtenues par la plupart des auteurs sont de l'ordre de  $10^{-14} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  à 800°C,  $10^{-13} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  à 900°C et de  $10^{-11} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  à 1 000°C. De manière générale, la constante d'oxydation parabolique de l'alliage issu de la métallurgie conventionnelle semble suivre une loi d'Arrhenius dans le domaine de température considéré. Les valeurs  $k_{pm}$  des échantillons issus des procédés LBM s'alignent sur une même droite de tendance, avec toutefois, une cinétique d'oxydation qui semble légèrement plus rapide que pour l'alliage 625 issu de la métallurgie conventionnelle. Une exception est néanmoins visible pour les valeurs de  $k_{pm}$  déterminées par Sun et *al.* [88]. En effet, leurs travaux effectués à 900°C conduisent à des valeurs supérieures de 2 ordres de grandeur par rapport aux autres travaux réalisés à la même température. Plusieurs explications peuvent justifier cette différence importante, notamment le fait que leurs échantillons ne sont pas polis en amont des essais d'oxydation, mais également le fait qu'un échantillon soit utilisé pour plusieurs durées d'oxydation, et enfin le fait que les auteurs rapportent la présence d'autres d'oxydes tels que des oxydes spinelles de type  $(\text{Ni,Cr})_3\text{O}_4$  et  $(\text{Ni,Fe})_3\text{O}_4$ , résultant de la réaction entre NiO et respectivement  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En raison de toutes ces différences, les valeurs de  $k_{pm}$  déterminées par Sun et *al.* [88] ne seront pas prise en compte pour la suite de l'étude.

A notre connaissance, peu d'études ont été réalisées, sur l'alliage 625 issu du procédé LMD-*p*, ou de procédés similaires tels que le WAAM. Toutefois, les quelques valeurs de  $k_{pm}$  présentes dans la littérature semblent suivre une tendance différente de celle discutée précédemment pour l'alliage conventionnel ou fabriqué par LBM. Une droite de tendance de pente légèrement différente pourrait décrire les points déterminés par Sharifitabar et *al.* [80] et Hong et *al.* [85]. Pour expliquer cela, il faut mentionner que les auteurs [80,85] ont utilisé les mêmes échantillons pour le suivi de prise de masse à différentes durées. A noter toutefois que, jusqu'à 1 000°C, les auteurs ne mentionnent pas la présence d'oxydes autres que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



A partir du diagramme d'Arrhenius représenté en *Figure I-20*, les énergies d'activation  $E_a$  (en  $\text{J.mol}^{-1}$ ) de l'oxydation de l'alliage 625 issu des procédés de métallurgie conventionnelle et les procédés de fabrication additive, ont pu être déterminées à partir de l'Équation I-4 :

$$k_p = k_{p0} * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation I-4}$$

avec  $k_{p0}$  une constante,  $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , la constante des gaz parfaits, l'énergie d'activation en  $\text{J.mol}^{-1}$ . Le tracé  $\ln(k_p) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est une droite de pente  $\frac{-E_a}{R}$ .

Le *Tableau I-5* rassemble les valeurs d'énergie d'activation ainsi déterminées à partir des données de la littérature. Ces résultats montrent que l'énergie d'activation est similaire pour les procédés de métallurgie conventionnelle et le procédé de fabrication additive LBM.

*Tableau I-5. Energies d'activation déterminées dans la littérature pour l'oxydation de l'alliage 625 en fonction du procédé d'élaboration.*

Procédé d'élaboration	$T(^{\circ}\text{C})$	$E_a (\text{kJ.mol}^{-1})$	Référence
Conventionnel	800 – 1000	329	[62,63,81,83]
LBM	800 – 1000	346	[62,63,81,90,100]

Les études comparatives du comportement à haute température de l'alliage 625 issu de fabrication additive et de procédés conventionnels s'accordent à montrer que, de manière générale, les échantillons issus de FA présentent une cinétique légèrement plus rapide que les échantillons la de métallurgie conventionnelle [62,63,81,86]. Une revue de la littérature sur l'oxydation à haute température des matériaux issus de fabrication additive effectuée par Monceau et Vilasi [102] révèle que certaines particularités des procédés de FA comme la composition chimique de la matière première, le procédé d'élaboration, le taux de porosité... pouvaient être à l'origine des cinétiques d'oxydation différentes par rapport aux matériaux issus de la métallurgie conventionnelle.

Comme montré précédemment, une teneur en Mn inférieure est souvent rapportée dans la littérature pour l'alliage 625 issu de FA par rapport à l'alliage issu de MC. Cette différence peut également être liée à la volatilisation de l'élément lors du procédé d'élaboration de la poudre utilisée en FA. A ces températures, d'autres éléments sont également susceptibles de se volatiliser lors de la fabrication. Ainsi, de faibles variations en Si peuvent alors avoir un effet sur l'oxydation interne [102]. De plus, certaines impuretés peuvent provenir de la présence de gaz ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), même en faible pression partielle, lors de la fabrication. Ainsi, le S, même de l'ordre du ppm, peut augmenter les cinétiques d'oxydation en altérant l'adhérence de la couche d'oxyde [102].

La fabrication additive conduit également à des microstructures particulières. Chyrkin et *al.* [81] ont cherché à comprendre l'effet de la microstructure issue de FA (taille de grain, texture) sur le comportement à haute température de l'alliage 625 brut de fabrication LBM (noté FA sur les images de

la *Figure I-21*) en le comparant à un alliage 625 forgé (noté MC par les auteurs). Les microstructures des alliages 625 issus de LBM et forgé sont présentées en *Figure I-21b* et *Figure I-21c* respectivement. Différents traitements thermomécaniques ont été réalisés par les auteurs sur les échantillons issus du procédé LBM, dans l'objectif d'induire une taille de grains contrôlée avant exposition à haute température de l'alliage issu de LBM. Un premier traitement de laminage à 980°C a été effectué afin d'obtenir une microstructure avec des grains équiaxes, illustrée en *Figure I-21d* (FA-GE), dont la taille est similaire à celle des grains de l'alliage 625 forgé, environ 12 – 15 µm. Un second traitement a été réalisé pendant 100 h à 1 250°C, sous un vide de 10<sup>-5</sup> mbar, pour obtenir une microstructure à gros grains, de l'ordre du millimètre illustrée en *Figure I-21e* (FA-GG). La *Figure I-21a* montre les résultats des évolutions de prise de masse au cours du temps d'exposition en fonction de la microstructure, sous air à 900°C.

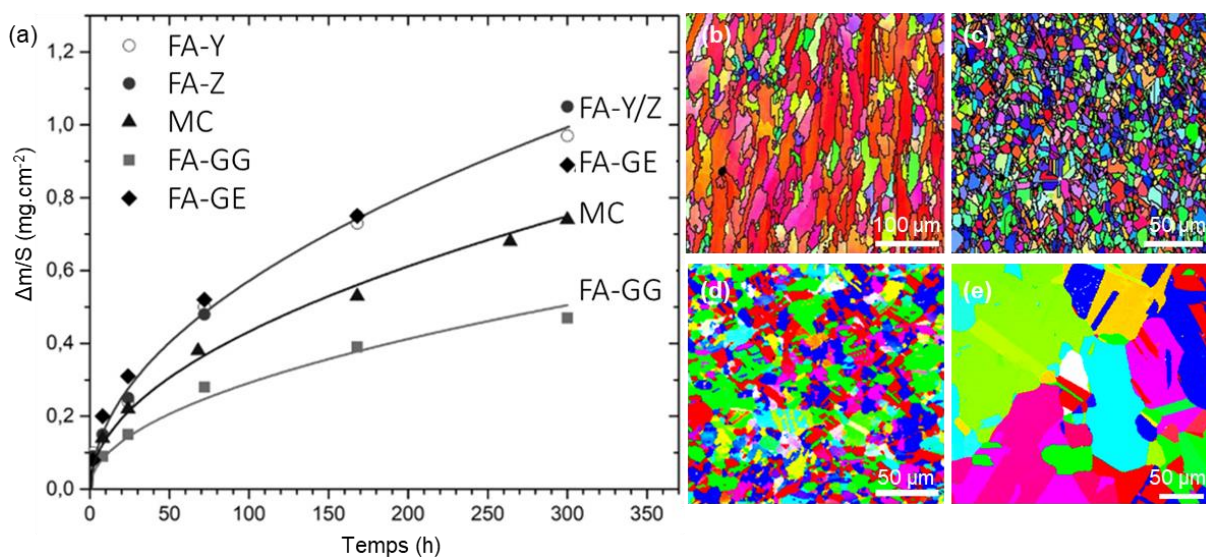


Figure I-21. (a) Effet de la microstructure de l'alliage 625 sur les prises de masse par unité de surface au cours du temps à 900°C sous air, et morphologie des grains des échantillons (b) brut de fabrication LBM (FA-Y), (c) forgé (MC), (d) LBM + laminé à chaud (FA-GE), (e) LBM + TTh 1 00 h à 1 250°C (FA-GG) [81].

D'après les résultats de Chyrkin et al. [81] présentés en *Figure I-21a*, l'anisotropie de la microstructure issue de FA, entre la direction parallèle, montrée en *Figure I-21b*, et perpendiculaire à la direction de construction, respectivement Y et Z, n'a pas d'incidence sur les cinétiques d'oxydation. De plus, en accord avec d'autres études portant sur le même alliage, les cinétiques d'oxydation sont plus rapides pour l'alliage FA que pour l'alliage MC [62,63]. Il apparaît également à travers les résultats de la *Figure I-21a*, que l'alliage 625 traité thermiquement présentant de gros grains (FA-GG) montre la cinétique d'oxydation la plus lente. En effet, les observations en coupe transverse, dont une image est montrée en *Figure I-22*, ont révélé la présence de nombreux pores sous la surface mais également une couche d'oxyde plus épaisse à l'aplomb des joints de grains. La diminution de la cinétique d'oxydation de l'échantillon à gros grains peut donc être expliquée par le plus petit nombre de joints de grains.

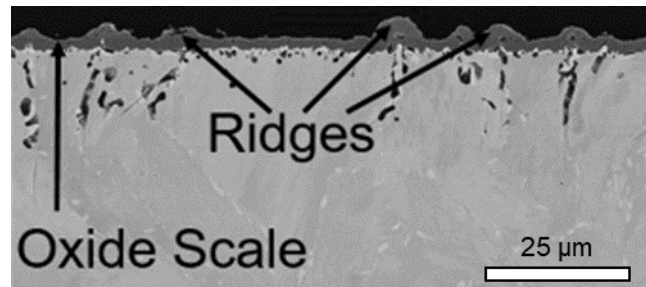


Figure I-22. Image MEB de l'alliage 625\_AM après 168 h d'exposition à 900°C sous air [81].

La littérature rapporte également une plus grande pénétration par oxydation intergranulaire dans le cas des matériaux issus de FA par rapport à la métallurgie conventionnelle [62,63,81]. Pineda-Arriaga et al. [63] ont ainsi mis en avant une profondeur d'oxydation intergranulaire d'environ 6,5 μm après 25 h à 900°C pour l'alliage 625 issu de la métallurgie conventionnelle, contre 23,5 μm pour l'alliage 625 issu du procédé de fabrication additive, comme montré en Figure I-23.

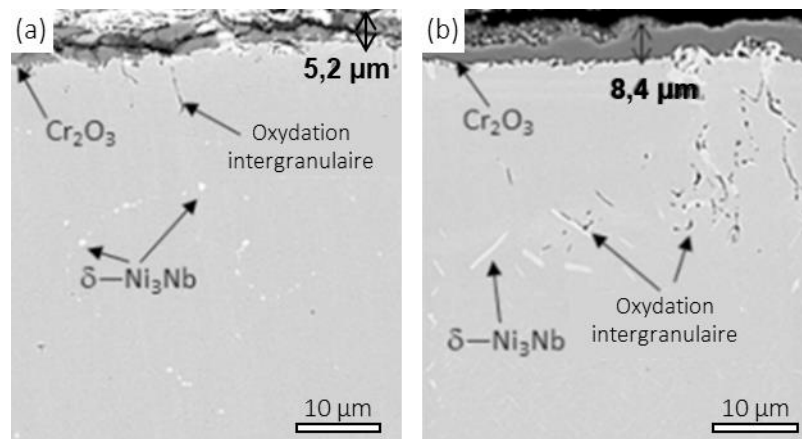


Figure I-23. Images MEB de l'alliage 625 issu de (a) MC, (b) FA, après 25 h à 900°C sous air [63].

Les pièces issues de FA présentent aussi une rugosité de surface importante, qui donne l'impression que les prises de masse sont plus importantes si la rugosité n'est pas prise en compte dans le calcul pour déterminer l'aire de la surface. Ramenatte et al. [62] ont comparé les prises de masse de l'alliage 625-FA brut de fabrication et de l'alliage 625-FA poli au grade P1200. Après 400 h d'oxydation à 900°C air, les auteurs ont mesuré une prise de masse de 0,55 mg.cm<sup>-2</sup> pour les échantillons polis et une prise de masse comprise entre 0,7 et 0,9 mg.cm<sup>-2</sup> pour les échantillons non polis dont l'aire est sous-estimée ne tenant pas compte de la rugosité de surface. Toutefois, en considérant la surface réelle des échantillons non polis, qui est 1,4 fois supérieure à celle des échantillons polis, les auteurs trouvent finalement une prise de masse sensiblement similaire. Ces observations sont en accord avec celles faites par Sanviemvongsak et al. [103] pour l'alliage 718 issu du procédé Electron Beam Melting (EBM) sur des échantillons bruts de fabrication et polis. Les auteurs rapportent qu'en tenant compte de la rugosité dans la mesure de l'aire de la surface, les prises de masses sont similaires. Il est fortement probable que ces résultats expliquent les différences de constantes paraboliques issues des travaux de Sun et al. [88] par rapport à la tendance mise en avant sur la Figure I-20. Les auteurs [88] ont observé qu'une forte

rugosité de surface, induite par une densité d'énergie plus faible, était à l'origine d'une prise de masse plus importante. Dans la même optique, Jia et *al.* [104] ont mis en avant que la présence de pores ouverts sur surface, due aux paramètres de fabrication utilisés conduisant à une mauvaise santé matière, avait pour effet d'augmenter les prises de masse en raison de l'augmentation de la surface réelle de l'échantillon.

## 1.5 INFLUENCE D'UN DEPOT DE NaCl SUR LE COMPORTEMENT DE L'ALLIAGE 625 A HAUTE TEMPERATURE

Les mécanismes complexes mis en jeu dans certains environnements industriels comme les unités de valorisation énergétique des déchets ou l'aéronautique sont tels que de nombreux matériaux et revêtements ont dû être développés pour supporter des conditions sévères. Ces matériaux doivent ainsi résister à l'exposition à des gaz hautement corrosifs pouvant contenir du carbone, du soufre ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ), de l'oxygène, du chlore ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ), de la vapeur d'eau, mais également à la présence d'impuretés solides pouvant former des chlorures et/ou des sulfates alcalins et de métaux lourds (Na, K, Zn, Sn) [105,106]. Ces espèces sont susceptibles de se retrouver dans l'atmosphère gazeuse ou de se déposer sous forme solide à la surface du matériau. Des réactions entre ces espèces peuvent conduire à la formation de mélanges eutectiques à bas point de fusion participant à l'accélération des mécanismes de corrosion [105]. Les mécanismes de corrosion mis en jeu dans ces conditions ultra-complexes sont difficiles à identifier. De ce fait, des études dans des conditions « simplifiées » sont généralement effectuées pour tenter d'appréhender ces mécanismes.

La présence d'espèces chlorées et/ou chlorurées dans l'environnement oxydant, que ce soit sous forme gazeuse ( $\text{Cl}_2$  ou  $\text{HCl}$ ) ou sous forme solide combinée à d'autres éléments notamment sous forme de chlorures alcalins ou métalliques ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ), a pour effet d'empêcher la formation de couches d'oxyde protectrices et d'accélérer la dégradation des matériaux [107]. La *Figure I-24* illustre l'effet de la présence de  $\text{Cl}_2$  dans l'atmosphère oxydante sur la résistance à haute température de l'alliage 625.

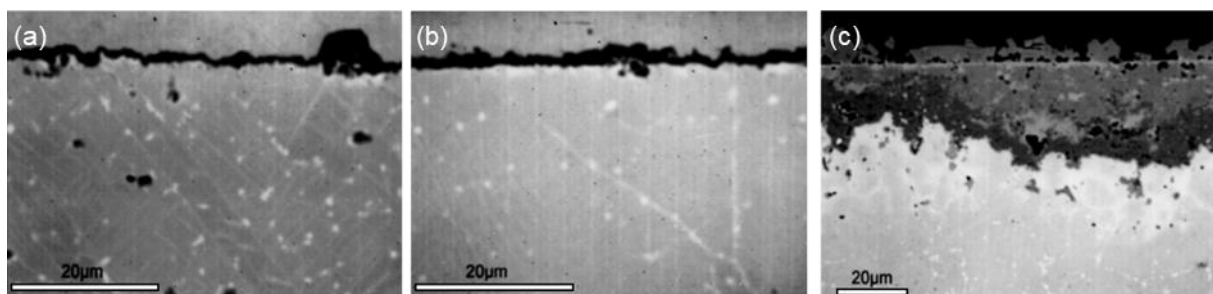


Figure I-24. Morphologie de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage 625 exposé à différentes atmosphères : (a) 1 000 h à 800°C sous air, (b) 300 h à 800°C sous air + 0,1 %vol.  $\text{Cl}_2$ , (c) 300 h à 800°C sous air + 2 %vol.  $\text{Cl}_2$  [108].

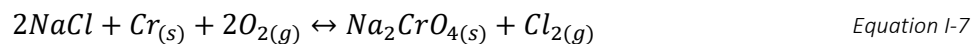
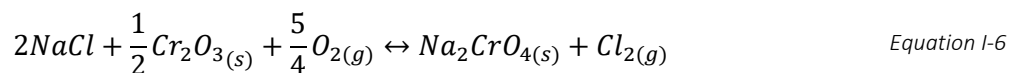
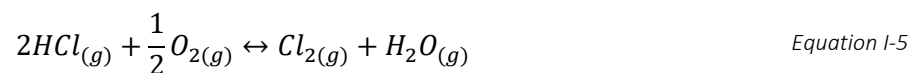


A travers cette étude, Bender et Schütze [108] ont mis en avant qu'en présence de  $Cl_2$  les couches de produits de corrosion formées sont plus épaisses, n'offrent aucun caractère protecteur et ont une composition différente par rapport à la couche formée dans le cas où il n'y a pas de chlore dans l'environnement. La partie du substrat en contact avec la couche d'oxyde est également endommagée, notamment par la présence de pores et par un fort appauvrissement en Cr de la matrice.

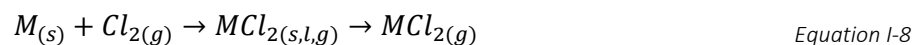
Le mécanisme d'oxydation active est souvent utilisé pour expliquer les phénomènes mis en jeu lorsqu'une espèce chlorée est présente dans l'environnement [106,109–112].

### 1.5.1 MECANISME D'OXYDATION ACTIVE

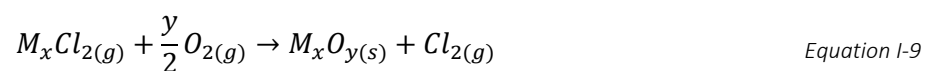
Le mécanisme d'oxydation active comprend plusieurs étapes dont la première est la formation de dichlore  $Cl_{2(g)}$ , élément moteur de l'oxydation active. Le dichlore peut résulter de la réaction de Deacon, décrite par l'Equation I-5, de la réaction entre les chlorures alcalins et les oxydes ou l'élément métallique, Equation I-6 et Equation I-7 respectivement [105,110,113] :



Le schéma général illustrant le mécanisme de corrosion active est présenté en Figure I-25. Le dichlore est transporté à l'état gazeux à travers la couche d'oxyde présente à la surface du métal, jusqu'au substrat métallique. A l'interface métal / oxyde, la pression partielle en oxygène est très faible, ce qui favorise la réaction entre le chlore gazeux et les éléments métalliques du substrat. Cette réaction conduit alors à la formation de chlorures métalliques, selon la réaction :



A haute température et faible pression partielle d'oxygène, les chlorures métalliques formés présentent une forte pression de vapeur saturante, suffisante pour assurer leur transport en phase gazeuse. Les chlorures métalliques fortement volatiles peuvent diffuser vers l'extérieur de la couche d'oxyde. Lors de leur migration vers la surface, la pression partielle en oxygène augmente, jusqu'à la pression d'équilibre où l'oxyde métallique correspondant est thermodynamiquement plus stable que le chlorure. La réaction de formation de cet oxyde va libérer du chlore gazeux, comme décrit par la réaction :



Le dichlore est alors à nouveau disponible pour reproduire le cycle décrit précédemment. Le mécanisme d'oxydation active est ainsi auto-entretenu.

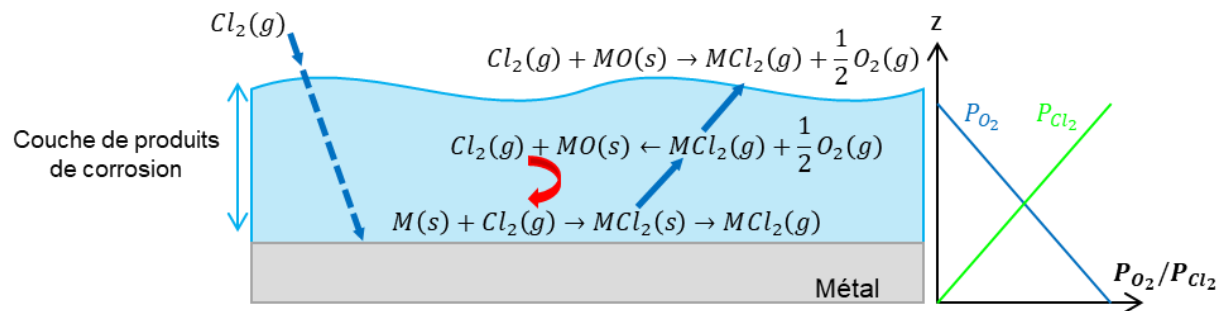


Figure I-25. Schéma général du mécanisme d'oxydation active (adapté de [114]).

Au fur et à mesure des cycles, le transport gazeux conduit à la formation de couches d'oxydes poreuses, fissurées, peu adhérente et surtout non protectrices. De plus, la consommation d'éléments métalliques à l'interface métal / oxyde lors de la formation et la volatilisation des chlorures métalliques génère une dégradation du matériau métallique (formation de fissures et/ou de pores, changement de la composition chimique de la matrice métallique).

Hiramatsu et al. [113] ont montré que, dans le cas d'un dépôt solide de NaCl à 627°C, la réaction entre la chromine, présente en surface des aciers inoxydables, et la vapeur saturante de NaCl ( $\text{NaCl}_{(g)}$ ), était thermodynamiquement plus favorable que celle avec les cristaux solides de NaCl ( $\text{NaCl}_{(s)}$ ), comme montré par les enthalpies libres des deux réactions données dans le *Tableau I-6*. La formation de l'oxyde mixte  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , produit de la réaction entre NaCl et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , serait ainsi la première étape du mécanisme de corrosion active des alliages chromino-formeurs [115,116].

Tableau I-6. Comparaison des enthalpies de réaction pour NaCl (g) ou NaCl(s) d'après les résultats de [113].

Réactions	$\Delta G_{627^\circ\text{C}}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$4\text{NaCl}_{(s)} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + \frac{5}{2}\text{O}_{2(g)} = 2\text{Na}_2\text{CrO}_{4(s)} + 2\text{Cl}_{2(g)}$	171,5
$4\text{NaCl}_{(g)} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + \frac{5}{2}\text{O}_{2(g)} = 2\text{Na}_2\text{CrO}_{4(s)} + 2\text{Cl}_{2(g)}$	-205

Schaal et al. [105] ont mis en avant une pression de vapeur saturante des chlorures alcalins NaCl et KCl, non négligeable à haute température (*Figure I-26*), justifiant ainsi que la réaction puisse se faire avec la vapeur saturante de NaCl et non avec les cristaux solides de NaCl.

Wang et al. [117] ont déterminé la cinétique d'évaporation de NaCl à 750 et 850°C en mesurant la perte de masse d'un dépôt de  $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  de NaCl à la surface d'un creuset en alumine. Pour chacune des températures, l'évaporation de NaCl suit une loi cinétique linéaire, de sorte qu'après 8 h à 750°C ou 1 h à 850°C, la quasi-totalité du dépôt est évaporée, confirmant ainsi la présence de NaCl à l'état gazeux

dans l'environnement à haute température. La *Figure I-27* montre l'évolution de la prise de masse mesurée par les auteurs pour l'acier 304 avec et sans dépôt de NaCl. Il est intéressant de constater que, dans le cas avec dépôt de NaCl, la prise de masse de l'échantillon continue d'augmenter même après l'évaporation totale du dépôt. Ces observations révèlent que le dépôt de NaCl ne constitue que la source initiale nécessaire pour former  $\text{Cl}_{2(g)}$  et amorcer le mécanisme de corrosion active. Une fois présent, le dichlore perdure dans le système, ce qui conduit au caractère auto-entretenu du mécanisme d'oxydation active.

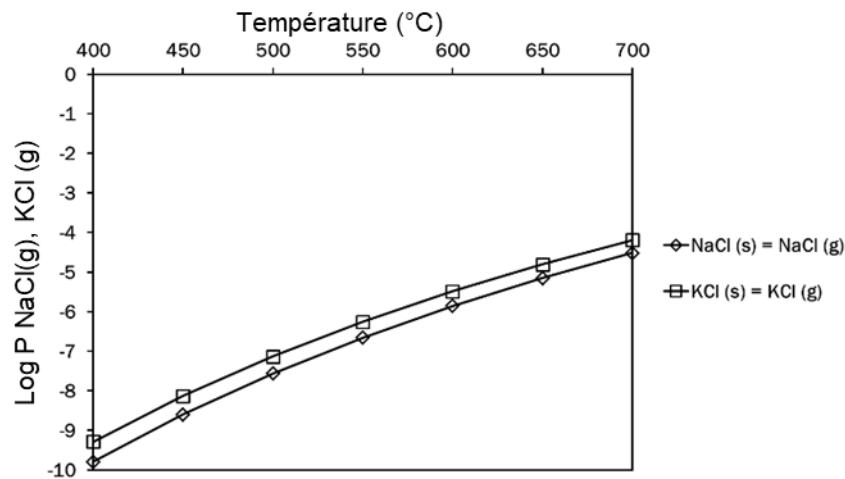


Figure I-26. Pression de vapeur des chlorures alcalins en fonction de la température [105].

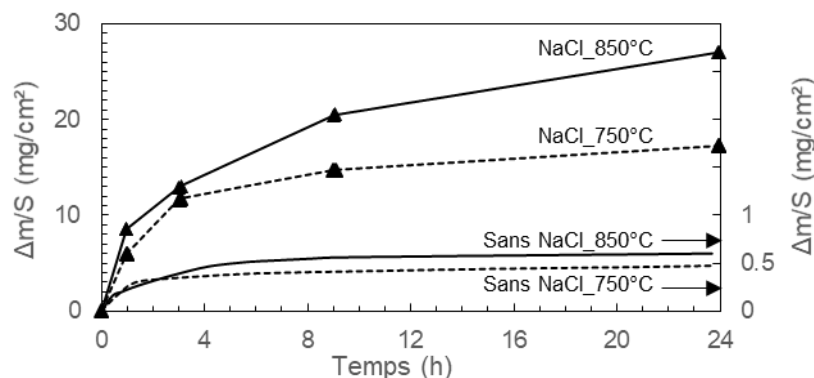


Figure I-27. Effet du dépôt de NaCl sur la prise de masse de l'alliage 304 [117].

Cependant, l'évaluation des cinétiques de corrosion est difficile dans le cas de l'oxydation active car la croissance des couches d'oxydes conduit à l'augmentation de la masse, mais cet effet est contrebalancé par la formation, en parallèle, d'espèces volatiles qui contribuent à faire perdre de la masse à l'échantillon [108,116,118].

De manière générale, l'attaque par le chlore est sélective et dépend principalement de la stabilité thermodynamique des chlorures métalliques formés à partir des éléments d'alliage présents dans le matériau [119]. La réaction conduisant à la formation des chlorures se fait à l'interface métal/oxyde où le chlore va réagir avec les différents éléments présents selon des réactions dont quelques exemples sont présentés dans le *Tableau I-7*.

Tableau I-7. Réactions entre les éléments Fe, Ni et Cr, du substrat métallique et le dichlore gazeux.

$Cr_{(s)} + Cl_{2(g)} = CrCl_{2(s,g)}$	Équation I-10
$Cr_{(s)} + \frac{3}{2}Cl_{2(g)} = CrCl_{3(s,g)}$	Équation I-11
$Ni_{(s)} + Cl_{2(g)} = NiCl_{2(s,g)}$	Équation I-12
$Fe_{(s)} + Cl_{2(g)} = FeCl_{2(s,g)}$	Équation I-13
$Fe_{(s)} + \frac{3}{2}Cl_{2(g)} = FeCl_{3(s,g)}$	Équation I-14

De ce fait, plus le nombre d'éléments présents dans l'alliage est important, plus la complexité du mécanisme augmente et le rôle de chaque élément est difficile à identifier. Afin de prédire la tenue à la corrosion des alliages contenant du Ni, du Cr et du Fe, Zahs et *al.* [107] ont réalisés des calculs thermodynamiques afin de comparer les énergies libres de formation des chlorures métalliques de ces éléments à 600°C. Leurs résultats montrent que, dans ces conditions de pression et de température,  $CrCl_2$  est le chlorure le plus susceptible de se former ( $\Delta G_{\text{Équation I-10}}^0 = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), suivi de  $FeCl_2$  ( $\Delta G_{\text{Équation I-13}}^0 = -232,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et  $NiCl_2$  ( $\Delta G_{\text{Équation I-12}}^0 = -174,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Ces données thermodynamiques révèlent une grande sensibilité du Cr à l'attaque du Cl par rapport au Ni qui est l'élément le moins réactif.

Néanmoins, la sévérité du mécanisme d'oxydation active résulte principalement dans le transport à l'état gazeux lié à la forte volatilité des chlorures métalliques, mise en évidence par Zahs et *al.* [107] pour des températures comprises entre 400 et 750°C. La Figure I-28a montre qu'au-dessus de 500°C, la pression de vapeur des chlorures  $CrCl_3$ ,  $FeCl_2$  et  $NiCl_2$  dépasse  $10^{-6}$  bar, valeur considérée par Schaal et *al.* [105] comme la pression minimale pour assurer le transport en phase gazeuse. Daniel et *al.* [120] ont déterminé une valeur critique de la pression de vapeur de  $10^{-4}$  bar au-delà de laquelle la volatilité des chlorures métalliques formés est considérée comme catastrophique. A 650°C, cette valeur critique est atteinte par les chlorures  $CrCl_3$ ,  $FeCl_2$  et  $NiCl_2$  [120,121].

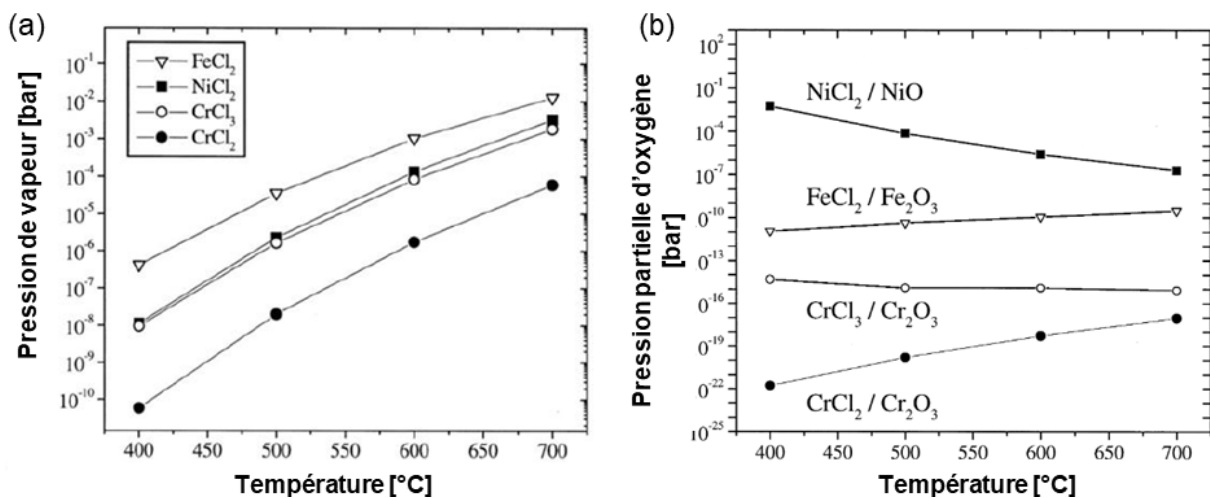
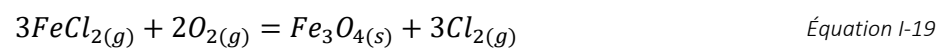
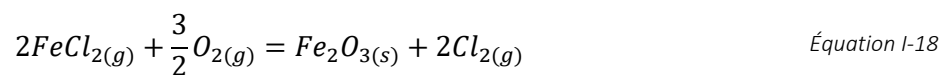
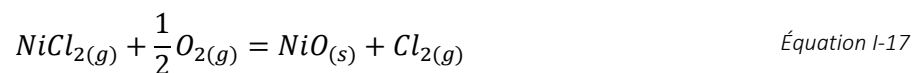
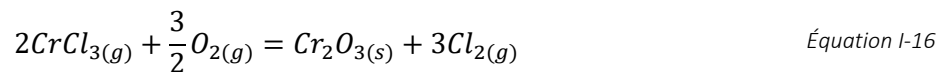
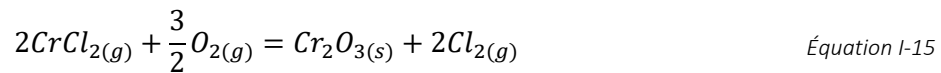


Figure I-28. Evolution en fonction de la température : (a) de la pression de vapeur saturante des chlorures métalliques Ni, Fe, Cr et (b) des pressions partielles d'équilibre de réaction du chlorure métallique gazeux vers l'oxyde correspondant [107].

Ces chlorures volatils vont ensuite migrer vers l'interface oxyde/gaz, à travers la couche d'oxyde. La formation de la couche d'oxyde est liée à la pression partielle d'oxygène nécessaire pour déstabiliser le chlorure métallique volatile en l'oxyde correspondant, selon la réaction générale de l'Equation I-9.

Les réactions entre les chlorures métalliques gazeux de Cr, Ni ou Fe et l'oxygène pour former les oxydes correspondants sont présentées dans les équations suivantes :



La Figure I-28b montre les pressions partielles d'oxygène pour différents équilibres chlorure/oxyde, calculées entre 400 et 700°C pour une activité en Cl<sub>2</sub> correspondant à une atmosphère contenant 500 vppm de HCl. Zahs et al. [107] montrent ainsi que les chlorures de Cr sont oxydés à une pression partielle d'oxygène plus faible que celles nécessaires pour l'oxydation des chlorures de Fe et de Ni. Les oxydes de Cr se trouvent donc proche de l'interface métal/oxyde, alors que les oxydes de Fe et Ni sont localisés en partie intermédiaire et respectivement externe de la couche de produits de corrosion. Cette organisation des produits de corrosion a été rapportée par d'autres auteurs pour l'alliage 625 exposé dans différentes conditions d'atmosphère oxydante contenant des espèces chlorées [116,122–125].

Les réactions d'oxydation des chlorures libèrent également du Cl<sub>2(g)</sub> qui est de nouveau disponible pour réagir avec les éléments d'alliage. Les réactions de formation de chlorures métalliques du Tableau I-7 peuvent se produire de nouveau, le mécanisme cyclique de l'oxydation active est ainsi mis en place.

### 1.5.2 IMPACT DES ELEMENTS D'ALLIAGE SUR LES CARACTERISTIQUES DES COUCHES D'OXYDE FORMEES LORS DE L'OXYDATION ACTIVE

De nombreux auteurs rapportent une accélération de la dégradation des matériaux dans le cas où du chlore est présent dans l'atmosphère oxydante. Cet effet est notamment lié à la formation, dans ces conditions, de couches non protectrices qui présentent des fissures, des pertes d'adhérence et des pores [115,116]. Ces observations ont été constatées aussi bien dans le cas des métaux purs [109,115] que pour des alliages de natures différentes : aciers faiblement alliés et inoxydables [107,111,113,126], alliages de Ni [107,108,124,126], alliages de Ti [127–129].

Cet effet catastrophique a été mis en avant dans le cas du Cr pur en présence de NaCl solide en surface des échantillons [115] ou de NaCl gazeux présent dans l'atmosphère oxydante [118]. Shu et *al.* [115] observent, entre 500 et 700°C, des couches d'oxyde plus épaisses, poreuses, fissurées et non protectrices ainsi qu'une accélération des cinétiques de corrosion par rapport aux échantillons sans dépôt de NaCl. Un effet similaire a été rapporté par Shinata et *al.* [118] à 750°C. Les auteurs mettent également en avant une accélération des cinétiques d'oxydation lorsque la concentration de vapeur de NaCl dans l'atmosphère oxydante augmente.

En plus de la formation de couches fortement endommagées, la littérature fait mention de couches de produits de corrosion constituées de différents oxydes. De manière générale et en accord avec les prédictions de Zahs et *al.* [107] de la *Figure I-28b*, les alliages de Ni ont tendance à former, en présence de chlore, des oxydes riches en Ni et en Fe en partie externe et des oxydes riches en Cr en partie interne. La composition exacte de ces oxydes dépend des conditions expérimentales et du type d'alliage étudié. Ainsi, à 800°C sous air de laboratoire avec 2% vol. de Cl<sub>2</sub>, Bender et Schütze [108,119] observent la formation, en surface de l'alliage 625, d'une épaisse couche de produits de corrosion, constituée de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en partie interne de la couche d'oxyde et d'un oxyde mixte Cr-Fe-Ni en partie externe. Wang et *al.* [116] ont étudié le comportement à 650°C pendant 168 h de l'alliage 625 déposé par Laser Cladding en présence d'un dépôt solide de  $2 \pm 0,5$  mg.cm<sup>-2</sup> de 50% KCl + 50% NaCl (en % massique). Les auteurs rapportent la formation d'un oxyde contenant d'un oxyde riche en Ni, principalement NiO, en partie externe et d'un oxyde riche en Cr en partie interne. Au milieu de la couche de corrosion, les auteurs identifient la présence de l'oxyde de type spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ainsi que l'oxyde NbO<sub>2</sub>. Après exposition de l'alliage 625 à un environnement complexe de type UVED, Phongphiphat et *al.* [123] rapportent la formation d'une couche contenant des oxydes de Ni, principalement NiO, en partie externe et en partie interne Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les auteurs mentionnent aussi la présence de l'oxyde de type spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, situé entre NiO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ainsi que l'oxyde MoO<sub>2</sub> présent au niveau de l'interface métal/oxyde, sous la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces observations quant à la localisation des oxydes dans la couche corroborent celles de Kawahara et *al.* [126] pour le même alliage. En effet, les auteurs rapportent que la déstabilisation des chlorures de Cr et de Mo vers les oxydes correspondants se fait à plus basse pression partielle en O<sub>2</sub> que pour les chlorures de Ni.

Plusieurs auteurs ont comparé le comportement d'aciers et d'alliages de Ni dans des atmosphères contenant du chlore et des environnements plus complexes allant jusqu'à reproduire les conditions les plus sévères correspondant aux UVED [105,108,112,119,123,130]. Ces études s'accordent sur le fait que les alliages de Ni présentent une meilleure résistance à la corrosion dans ces conditions d'exposition que les aciers. Phother-Simon et *al.* [112] ont ainsi observé qu'en présence de KCl<sub>(g)</sub>/KCl<sub>(s)</sub> à 600°C, l'alliage 625, qui a le plus petit ratio Fe/Cr, présente la meilleure résistance à la corrosion par rapport aux alliages P91/T91, 304L et Sanicro 28. Ces conclusions corroborent les travaux de Viklund et *al.* [130] qui ont comparé les vitesses de corrosion de différents alliages en conditions réelles d'UVED (métal à

440°C et fumées, dont la composition est donnée en *Tableau I-8*, à 635°C). Pour ce faire, les auteurs ont évalué la perte d'épaisseur maximale et moyenne des alliages. Leurs résultats sont présentés en *Figure I-29* et montrent un meilleur comportement des alliages de Ni.

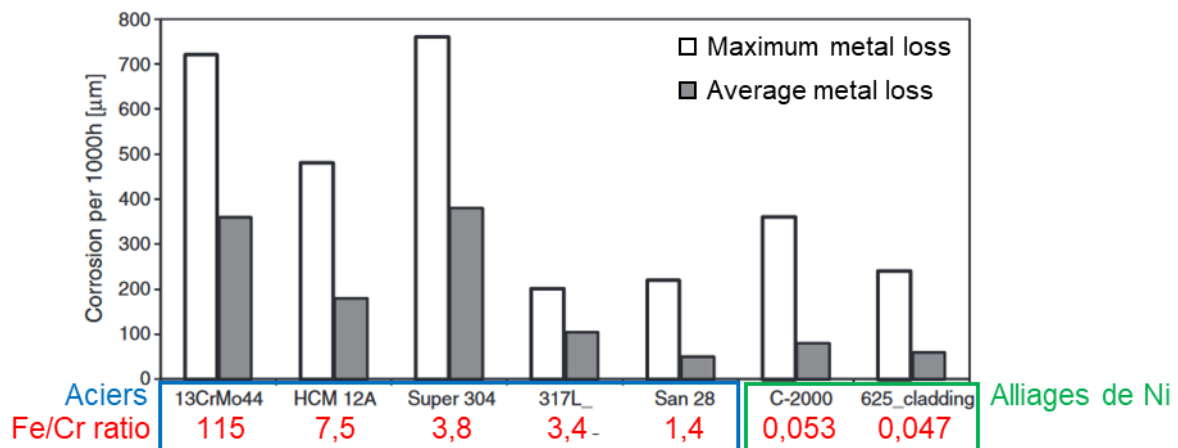


Figure I-29. Pertes de masse moyenne et maximale pour des aciers et des alliages de Ni après exposition à 440°C [130].

Tableau I-8. Composition des fumées pour les essais dont les résultats sont présentés en Figure I-29 [130].

O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	HCl (ppm)	NaCl + KCl (ppm)	SO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> n)
5,7 ± 1,2	9,6 ± 0,5	23,8 ± 2,3	400 – 700	50 – 100	400 – 900

Dans le but d'identifier le rôle des éléments d'addition en présence de chlore dans l'atmosphère à haute température, Bender et Schütze [108,119] ont étudié le comportement de plusieurs alliages de Ni sous air avec et sans Cl<sub>2</sub> entre 650 et 1 000°C. La *Figure I-30* présente des images en coupe transverse issues de leurs travaux et met en évidence l'effet aggravant de la présence de chlore sur la résistance à la corrosion des alliages, dont les compositions sont données *Tableau I-9*. Dans ce dernier cas, des couches d'oxyde épaisses et poreuses, qui n'avaient pas été formées en absence de chlore, se sont formées.

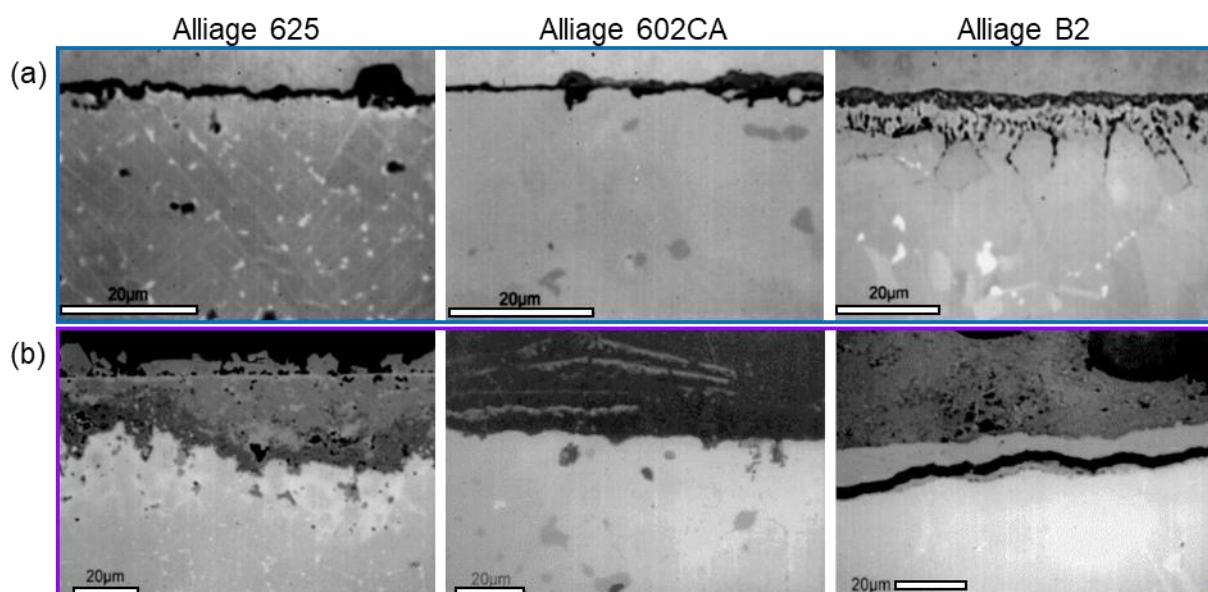


Figure I-30. Images en coupe transverse d'alliages de Ni exposés à 800°C (a) pendant 1 000 h sous air et (b) pendant 300 h sous air + 2%vol. Cl<sub>2</sub> [108]

Tableau I-9. Composition des alliages présentés en Figure I-30 [108].

% massique	Ni	Cr	Fe	Mo	Al	Si	C	Co	Mn	Autres
Alliage B2	Bal.	0.64	1,88	26,7		0,02	0,003	0,06	0,57	Cu 0,01
Alliage 625	Bal.	22,2	4,65	9,2	0,14	0,09	0,019	0,06	0,07	Nb 3,45
Alliage 602CA	Bal.	25,15	9	0,04	2,08	0,05	0,172		0,1	Zr+Y 0,08

L'effet du Cr sur la résistance à la corrosion des alliages de Ni et des aciers sous atmosphères contenant de l'oxygène et du chlore a été étudié par plusieurs auteurs [108,118,131]. Ces études ont montré qu'une teneur croissante de Cr avait un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion. Toutefois, la littérature rapporte également qu'une teneur trop importante de Cr a pour effet d'accélérer la dégradation du matériau [116]. En effet, le Cr présente une forte sensibilité à l'attaque du chlore et forme des chlorures très volatiles à l'origine d'une accélération des phénomènes de corrosion [116]. Shinata et *al.* [132] ont étudié l'influence de la teneur en Cr et en Ni sur le comportement de différents aciers inoxydables recouverts d'un dépôt de  $20 \pm 1 \text{ mg.cm}^{-2}$  de  $\text{NaCl}_{(s)}$  exposés sous air à des températures entre 650 et 900°C. Les auteurs ont confirmé l'effet bénéfique de la présence du Ni dans les aciers avec une meilleure tenue à la corrosion de l'acier austénitique Fe-16Cr-10Ni par rapport à l'acier ferritique Fe-16Cr. Les auteurs ont également montré que parmi les quatre alliages de l'étude, celui présentant la plus forte teneur en Cr (Fe-24Cr-5Ni) était le plus altéré par la corrosion en raison de la forte réactivité de cet élément avec le chlore.

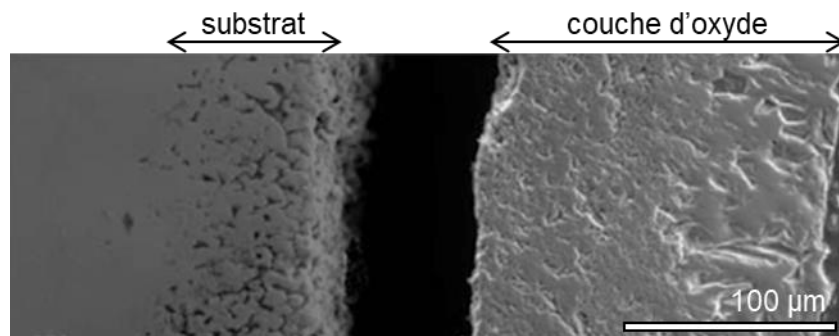
L'impact du Mo sur la résistance envers la corrosion active est également discuté dans la littérature. La présence de Mo dans l'alliage peut contribuer à la résistance à la corrosion en raison de sa faible réactivité avec le chlore [111,116,119,124]. Toutefois, la littérature a également montré que l'effet bénéfique du Mo était étroitement lié à sa teneur dans l'alliage et à la température d'exposition. En effet, Chen et *al.* [124] ont mis en avant un effet limité de l'ajout de Mo dans le cas d'alliages Ni-Cr-xMo (avec  $x = 0, 4,5, 9$  et  $13 \text{ % mass.}$ ) exposés à 750°C sous air en présence d'un dépôt solide de  $4 \text{ mg.cm}^{-2}$  de NaCl. Les auteurs rapportent une meilleure résistance pour l'alliage avec 9% massique de Mo. L'effet aggravant de l'augmentation de la teneur en Mo au-delà de cette valeur est notamment dû à la tendance à former l'oxyde  $\text{MoO}_3$  et l'oxychlorure  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  très volatiles [108,119].

### 1.5.3 SUBSTRAT METALLIQUE ENDOMMAGE PAR L'OXYDATION ACTIVE

En plus de couches de corrosion d'épaisseurs extrêmement importantes, poreuses et/ou fissurées, la présence de chlore dans l'atmosphère peut également affecter le métal sous-jacent et altérer ses propriétés à proximité de la couche d'oxyde. L'endommagement de la partie métallique sous l'interface avec l'oxyde est lié à l'attaque cyclique du chlore qui provoque une consommation rapide



des éléments du substrat et à la forte volatilité des chlorures métalliques formés [133]. Il en résulte la formation de pores, de fissures ou encore des changements de composition chimique de la matrice initiale. Dans le cas d'un acier inoxydable 310 recouvert d'un dépôt de  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  de NaCl et exposé pendant 36 h à  $850^\circ\text{C}$ , Wang et al. [133] ont mis en évidence la formation d'un réseau de pores interconnectés dans la zone de sous-surface, visible en *Figure I-31*. Des analyses EPMA ont également révélé une forte déplétion en Cr de la matrice dans cette zone. D'après les auteurs, ces deux effets sont directement liés à l'attaque préférentielle du Cr par le chlore et le caractère cyclique du mécanisme.



*Figure I-31. Image MEB en coupe transverse d'un acier inoxydable 310 recouvert d'un dépôt de NaCl et exposé à  $850^\circ\text{C}$  pendant 36 h [133].*

L'endommagement du métal est étroitement lié à la composition du substrat métallique. Schwalm et al. [125,134] ont mis en avant l'effet de la teneur en Cr d'aciers et d'alliages de Ni sur l'épaisseur de métal endommagé lors d'exposition à  $800^\circ\text{C}$  sous atmosphère air + 2%vol.  $\text{Cl}_2$ . Leurs résultats montrent que la profondeur de métal endommagé est nettement plus importante dans le cas des aciers par rapport aux alliages de Ni et que le Cr n'est pas un élément efficace pour protéger les métaux de l'attaque par le chlore. Dans la continuité, Wang et al. [116] ont comparé le comportement de deux alliages binaires Ni-Cr contenant 20 et 40% massique de Cr recouverts d'un dépôt 50% KCl-50% NaCl (en % massique) et exposés à  $650^\circ\text{C}$ . Leurs résultats ont montré que la prise de masse correspondant à l'alliage Ni-40Cr était inférieure à celle de l'alliage Ni-20Cr. Afin d'évaluer la résistance à la corrosion des alliages, les auteurs ont également observé la portion de perte d'épaisseur des deux alliages et ont observé qu'en considérant uniquement la couche externe de produits de corrosion les résultats obtenus corroborent les résultats de prise de masse avec une meilleure résistance de l'alliage avec 40% massique de Cr (résultats en orange sur la *Figure I-32*). Toutefois, les observations en coupe transverse réalisées ont mis en évidence une zone interne de métal affecté. En considérant cette région dans l'évaluation de la portion de perte d'épaisseur, les résultats montrent une inversion de la tendance avec une moins bonne résistance de l'alliage avec 40% massique de Cr par rapport à celui en contenant 20% massique (résultats en vert sur la *Figure I-32*). Les auteurs soulignent l'effet aggravant d'une forte teneur en Cr dû à l'attaque sélective du chlore de cet élément. Cet effet est notamment mis en avant par un appauvrissement en Cr de la matrice au niveau de la partie externe du métal sur 60 - 80  $\mu\text{m}$  pour l'alliage Ni-40Cr contre 20 - 30  $\mu\text{m}$  pour l'alliage Ni-20Cr.

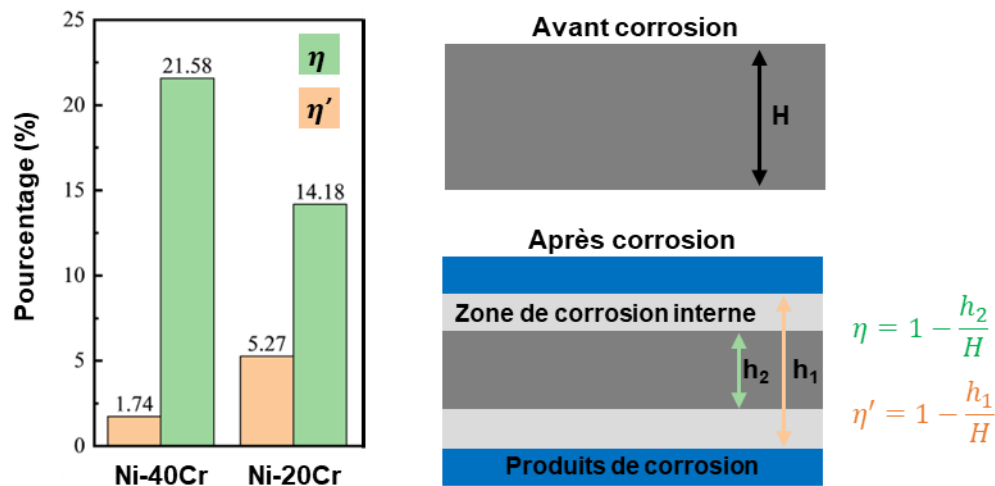


Figure I-32 : Taux de perte d'épaisseur des alliages Ni-20Cr et Ni-40Cr élaborés par Laser Cladding ( $\eta$  : en considérant la zone de corrosion interne ;  $\eta'$  : en excluant la zone de corrosion interne) [116].

Phother-Simon et *al.* [112] ont observé une attaque importante au niveau des joints de grains dans le cas des alliages 625 et 304L exposés pendant 24 h à 600°C en présence de KCl<sub>(s)</sub>/KCl<sub>(g)</sub>. La profondeur de métal affecté par l'attaque aux joints de grains est moins importante pour l'alliage 625, entre 1 et 11  $\mu\text{m}$ , que pour l'alliage 304L, entre 8 et 50  $\mu\text{m}$ . Les auteurs observent toutefois des différences de cette attaque aux joints de grains entre les deux alliages comme montré en Figure I-33. En effet, dans le cas de l'alliage 625, l'attaque se traduit par la formation de pores qui se développent et vont jusqu'à former de larges cavités, alors que pour l'acier 304L les joints de grains sont oxydés contiennent des oxydes de Fe.

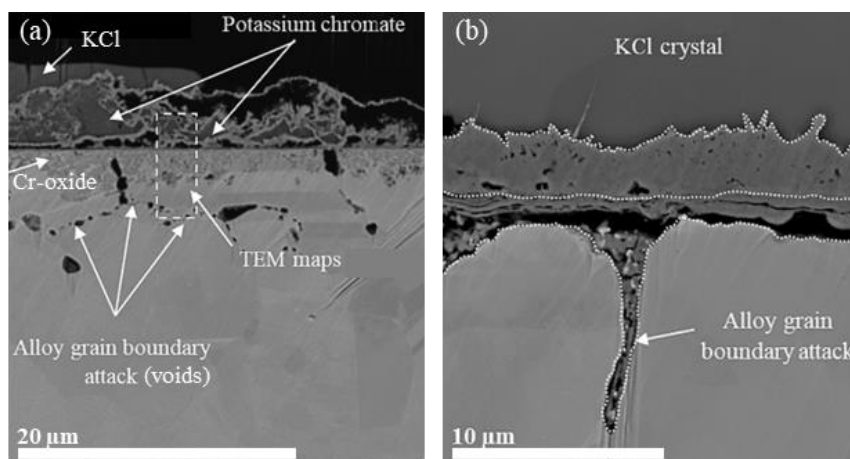


Figure I-33. Images des alliages (a) 625 et (b) 304L, après une exposition de 24 h à 600°C en présence de KCl [112].

Une situation similaire est observée par Bender et Schütze [108] dans le cas d'un alliage 600H exposé à 800°C sous atmosphère contenant 2% vol. de Cl<sub>2</sub>. Les auteurs rapportent que la zone métallique sous la fine et perméable couche de chromine est endommagée par la formation d'oxydes au niveau des joints de grains visibles en Figure I-34a. Ces observations révèlent une avancée du front de corrosion dans le matériau préférentiellement au niveau des joints de grains. Un fort appauvrissement en Cr de la matrice dans la région autour des joints de grains est également observé sur la cartographie EDS du Cr, visible en Figure I-34b.

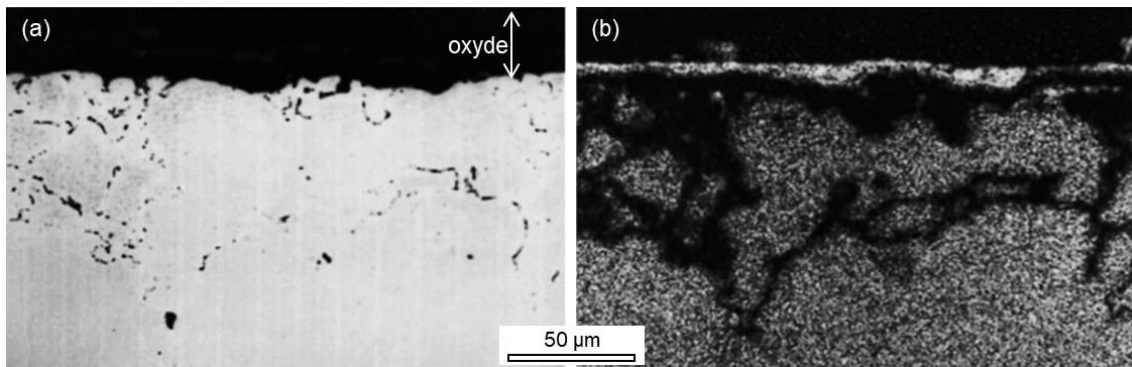
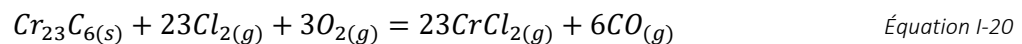


Figure I-34. (a) Image en coupe transverse de l'alliage 600H exposé 300 h à 800°C sous air avec 2 %vol. de  $Cl_2$  et (b) cartographie EDS du Cr correspondante.

Grabke et al. [135] rapportent une attaque importante des carbures  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$ , sous atmosphère contenant du chlore, favorisant la corrosion des joints de grains des alliages contenant ce type de carbures. L'attaque privilégiée par le chlore de ces carbures sur les joints de grains est liée à leur forte teneur en Cr [121,136]. A l'issue de cette réaction, présentée en Équation I-20, sont formées des espèces gazeuses, qui vont conduire à la formation de pores dans la matrice.



Montgomery et al. [137] ont étudié un échantillon Sanicro 63, qui présente une composition proche de celle de l'alliage 625, après 1 400 h d'exposition en conditions industrielles à des températures entre 500 et 600°C. Les auteurs observent une zone métallique sous la couche d'oxyde extrêmement poreuse, montrée en Figure I-35a.

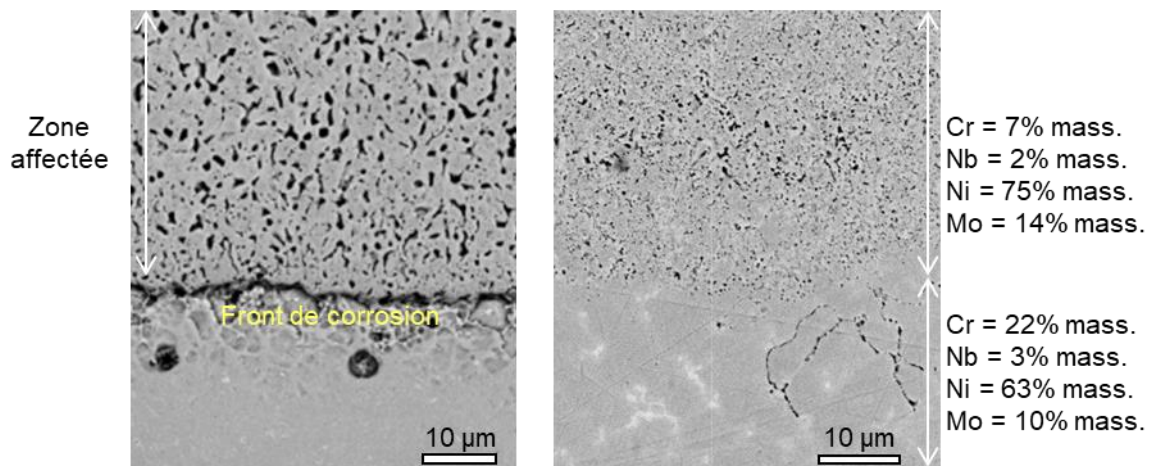


Figure I-35. Images après exposition en conditions industrielles (a) de la zone métallique sous la couche d'oxyde d'un alliage Sanicro 63 et (b) de l'effet de la structure dendritique de l'alliage 625 sur l'avancée du front de corrosion [137].

Cette zone métallique est également appauvrie en Cr et Nb, révélant ainsi une forte affinité du chlore pour le Nb. A l'inverse, la matrice est plus riche en Ni et Mo suggérant qu'à ces températures, ces éléments sont peu attaqués par le chlore. Les auteurs ont observé des résultats similaires pour l'alliage 625 après 10 000 h d'exposition à 560-580°C dans une chaudière à biomasse. A noter que, dans ces

conditions d'utilisation, l'alliage 625 est généralement déposé par soudage et présente donc une structure dendritique [138]. Les auteurs rapportent un effet de cette structure dendritique sur l'avancée du front de corrosion avec une pénétration dans le métal au niveau des espaces interdendritiques enrichi en Nb et Mo, comme montré en *Figure I-35b*. Cependant, seul le Nb et le Cr sont appauvris dans la matrice, le Mo est quant à lui enrichi, tout comme le Ni.

## 1.6 SYNTHÈSE

Cette revue bibliographique a permis, dans un premier temps, de présenter le procédé Laser Metal Deposition-*powder* et les paramètres le gouvernant, en lien avec l'élaboration de matériaux à gradient de composition. La microstructure spécifique de l'alliage 625 issu de fabrication additive a été discutée, ainsi comme les transformations de phase susceptibles de se produire à haute température.

La résistance envers l'oxydation à haute température de l'alliage 625 a ensuite été discutée. Pour des températures entre 800 et 1 100°C, l'alliage exposé sous air forme une couche continue de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  suivant une cinétique parabolique. Selon la composition exacte de l'alliage, un oxyde de type spinelle  $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$  et des îlots de  $\text{SiO}_2$  sont également rapportés au-dessus et en dessous de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  respectivement. Enfin, la littérature portant sur l'oxydation active de l'alliage 625 met en avant un effet catastrophique de la présence du chlore sur la résistance envers la corrosion, indépendamment de la forme initiale sous laquelle se trouve le chlore. Les couches d'oxyde sont épaisses, ne présentent plus de caractère protecteur et contiennent également du Fe et du Ni. De plus, le matériau métallique sous la couche d'oxyde est fortement appauvri en Cr et peut présenter une forte porosité.



## CHAPITRE II

### MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES



## II.1 ELABORATION D'ÉCHANTILLONS PAR LASER METAL DEPOSITION-POWDER

### II.1.1 MACHINE LMD-P BEAM MODULO 400

Toutes les fabrications par la technique LMD-*p* faisant l'objet de ces travaux ont été réalisées sur la machine BeAM Modulo 400 présente au sein de la plateforme technologique de l'IRT Saint Exupéry (Toulouse). Cette machine permet la fabrication de pièces nécessaires à la recherche et développement jusqu'à la fabrication de pièces industrielles. Le volume de travail maximum est de 650 x 400 x 400 mm (axes X x Y x Z). Les conditions environnementales de la pièce dans laquelle se trouve la machine sont contrôlées en termes d'hygrométrie (40-50 %) et de température ( $21 \pm 3$  °C) afin de ne pas altérer les propriétés des poudres utilisées. La machine est également équipée d'un système d'inertage qui permet de travailler avec des poudres réactives comme celles de titane sous gaz neutre, de l'argon. Une buse coaxiale (axes du faisceau laser et du jet de poudre alignés), de modèle 24Vx, fixée sur une machine 5 axes à commande numérique permet de déposer des cordons de soudure allant de 2 à 2,4 mm de large avec une vitesse de déplacement allant jusqu'à 5000 mm/min. La distance de travail optimisée (WD), *i.e.* la distance entre la sortie de buse et la surface de dépôt représentée par le rectangle gris, illustrée en *Figure II-1*, est de 13 mm. La machine est équipée d'une source laser Yb-fibre délivrant une puissance maximale de 2 kW dont le diamètre du faisceau au point focal est de 2,1 mm pour la buse 24Vx.

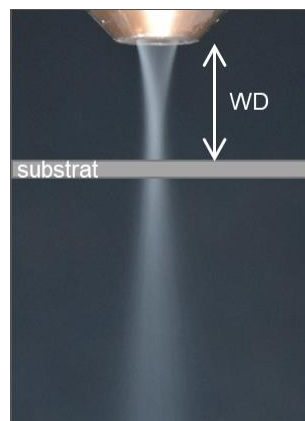


Figure II-1. Photo prise en caméra de la buse 24Vx illustrant la distance focale d'une poudre de TA6V ( $WD = 13$ mm).

La buse est constituée de 3 cônes permettant l'approvisionnement de 3 canaux différents illustrés en *Figure II-2*. Le canal extérieur est celui qui permet le transport de la poudre vers le bain de fusion par l'intermédiaire du gaz porteur (argon). Le deuxième canal, permet de modeler la forme du jet de poudre grâce à un flux de gaz afin d'améliorer l'interaction des particules avec le faisceau laser. Le dernier est le canal du faisceau laser dans lequel est également transporté un flux de gaz central destiné à protéger le système optique des éventuelles projections du bain de fusion. La forme du jet de poudre en sortie de buse (distance de travail et diamètre du point focal), comme visible en *Figure II-1*, dépend des débits de ces trois gaz : porteur, de formation et secondaire.



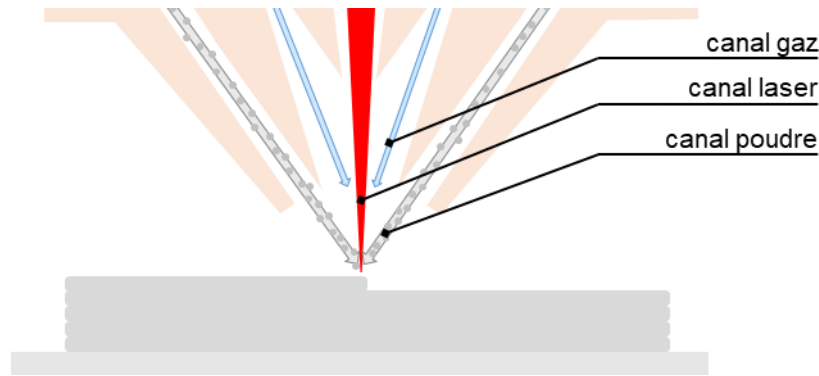


Figure II-2. Schéma de la buse 24Vx en coupe avec les différents canaux d'apport de poudre grâce au gaz porteur (en gris), du gaz permettant de contrôler la forme du cône de poudre (en bleu) et de gaz central protecteur injecté parallèlement au faisceau laser (en rouge).

Deux systèmes d'approvisionnement de la poudre sont disponibles sur la machine, des bols vibrants ou des bols tournants, permettant de régler le débit de poudre acheminée jusqu'à la buse par l'intermédiaire d'un gaz porteur, de l'argon, à un débit contrôlé entre 2 et 10 L/min. Le débit de poudre est contrôlé à partir d'une vitesse de rotation du plateau dans le cas des bols tournants et par une amplitude de vibration pour les bols vibrants. La valeur de ce paramètre est déterminée en amont de la fabrication et dépend des caractéristiques de la poudre utilisée (morphologie, granulométrie, coulabilité, densité, humidité).

### II.1.2 CHOIX DES PARAMETRES DE FABRICATION

Afin de procéder à l'élaboration d'échantillon par procédé LMD-*p*, il est nécessaire de choisir les bons paramètres et la bonne stratégie de fabrication qui vont assurer la qualité du dépôt.

L'étude des paramètres de fabrication adaptés au couple dépôt /substrat s'est concentrée sur les trois paramètres suivant :

- la puissance laser **P** (en W),
- le débit de poudre **Q** (en g/min),
- la vitesse de déplacement de la buse **V** (en mm/min).

Plusieurs combinaisons de ces trois paramètres ont été sélectionnées pour fabriquer des mono-cordons d'une longueur de 30 mm. Des exemples de mono-cordons fabriqués avec des paramètres différents sont présentés en *Figure II-3*. Un mono-cordon correspond ainsi à une combinaison des trois paramètres P, V, Q. Une fois fabriqué, chaque mono-cordon est découpé à mi-longueur (comme indiqué par le trait en pointillé en *Figure II-3*) à l'aide de la tronçonneuse PRESI Mecatome T330. Les mono-cordons sont ensuite enrobés à chaud dans une résine phénolique conductrice, puis polis jusqu'à une finition à la suspension diamantée 1  $\mu$ m. Les mono-cordons sont ensuite attaqués au réactif Nital 2% (2 mL d'acide nitrique + 98 mL d'éthanol) pendant 90 s afin de distinguer clairement le matériau du dépôt de celui du substrat. Les mono-cordons sont ensuite observés au microscope numérique Keyence VHX7000.

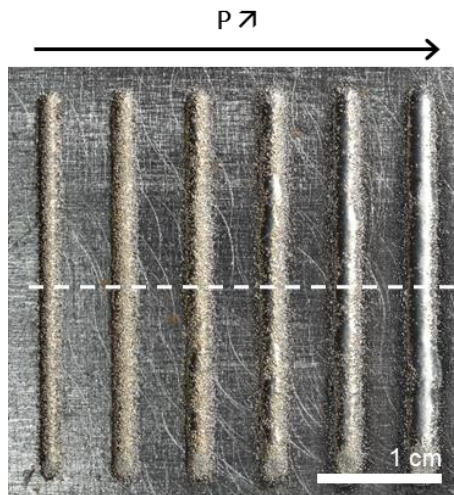


Figure II-3. Photo de mono-cordons en alliage 625 déposés sur un substrat en acier A387 ( $V = 975 \text{ mm/min}$ ,  $Q = 22 \text{ g/min}$ ).

Chaque image de mono-cordon est ensuite étudiée et va permettre, à partir d'une appréciation de sa morphologie, de le classer suivant trois catégories :

- collage : pas de fusion du substrat sous le cordon ;
- tête de clou : fusion du substrat seulement dans la partie centrale sous le cordon ;
- bon cordon : fusion du substrat sous tout le cordon.

Des exemples de mono-cordons illustrant chacune de ces catégories sont présentés en Figure II-4.

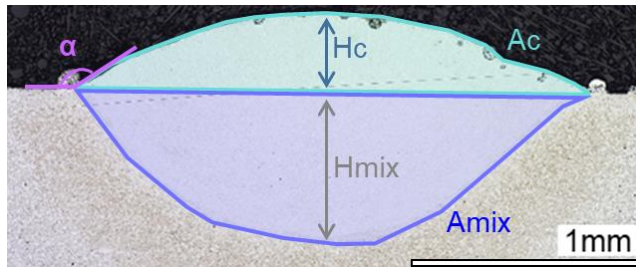


Figure II-4. Images en coupe transverse de mono-cordons illustrant la catégorie, (a) collage, (b) tête de clou et (c) bon cordon.

Les micrographies des « bon cordons » sont ensuite analysées à l'aide du logiciel d'analyse d'image ImageJ afin de déterminer les paramètres géométriques ( $H_c$ ,  $H_{mix}$ ,  $A_c$ ,  $A_{mix}$  et  $\alpha$ ) associés au mono-cordon comme illustré en Figure II-5. Les critères permettant de déterminer un « bon cordon » sont les suivants :

- un taux de dilution  $D\% = \frac{A_{mix}}{A_c + A_{mix}} * 100$  entre 10 et 40% ;
- un rapport  $\frac{H_c}{H_{mix}}$  entre  $\frac{1}{5}$  et  $\frac{1}{3}$  ;
- un angle de mouillage  $\alpha > 100^\circ$ .

Finalement, à l'issue de cette étude paramétrique, une combinaison de paramètres adaptée au couple de matériau dépôt/substrat et devant réduire les risques d'apparition de défaut lors de l'ajout de cordons en 3D est retenue puis utilisée pour les fabrications qui suivent.



$A_c$  : aire du mono-cordon

$A_{mix}$  : aire de la zone de dilution

$H_c$  : hauteur du mono-cordon

$H_{mix}$  : profondeur de pénétration

$\alpha$  : angle de mouillage

Figure II-5. Paramètres géométriques d'un mono-cordon.

Une fois les paramètres  $P$ ,  $V$ ,  $Q$  déterminés à partir de l'élaboration d'un mono-cordon, une étude est menée afin de déterminer le taux de recouvrement optimal entre les mono-cordons juxtaposés nécessaire à la fabrication de patches bidimensionnels, ou mono-couche. Pour cela, plusieurs patches bidimensionnels constitués de mono-cordons déposés côte à côte sont fabriqués avec différents taux de recouvrement allant de 20 à 70 % avec un pas de 10 %, soit 7 patches au total. La valeur de l'incrément latéral ( $\Delta XY$ ) entre deux mono-cordons, illustré en Figure II-6a, est déterminée à partir du taux de recouvrement ( $TR$ ) et de la largeur du mono-cordon ( $W_c$ ) d'après la relation :

$$\Delta XY = W_c * (1 - \%TR)$$

Après leur fabrication, ces patches sont préparés pour observation métallographique selon un protocole similaire à celui détaillé pour la préparation des mono-cordons (tronçonnage, enrobage à froid, polissage en coupe transverse, attaque au réactif Nital 2% et observation au microscope optique). Le taux de recouvrement retenu est un juste équilibre entre un recouvrement suffisant entre les cordons pour limiter la rugosité de surface et la formation de pores lors du dépôt des couches supérieures mais pas trop élevé pour garder une dilution acceptable du substrat et éviter la formation de pores liés à une mauvaise adhérence.

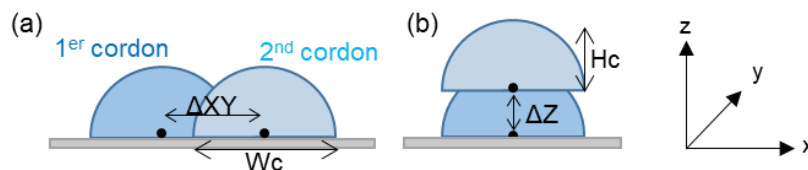


Figure II-6. Schémas illustrant les distances (a)  $\Delta XY$  entre deux cordons côte à côte et (b)  $\Delta Z$  entre deux couches successives.

Finalement, afin de procéder à la fabrication d'une pièce 3D, la valeur de l'incrément vertical ( $\Delta Z$ ), *i.e.* le décalage de la buse dans la direction  $Z$  entre deux couches successives, illustré en Figure II-6b, est le paramètre restant à déterminer. Ce paramètre évolue au fur et à mesure de la fabrication et dépend de la hauteur de couche qui elle-même dépend : de la hauteur du cordon ( $H_c$ ), du taux de recouvrement ( $TR\%$ ), de la température et de la géométrie de la pièce. Ce paramètre d'incrément vertical est donc mis au point sur chaque pièce de géométrie différente par un ajustement itératif en essais-erreur via la fabrication de pièces de même géométrie. La hauteur de pièce fabriquée est mesurée et comparée à la hauteur théorique de la pièce et l'incrément vertical est ensuite ajusté pour se rapprocher au plus de la hauteur de couche moyenne de la pièce. L'incrément vertical déterminé doit toujours assurer une distance de travail de 13 mm pour la buse 24Vx.

## II.2 MATÉRIAUX DE L'ÉTUDE

L'alliage sélectionné pour cette étude de vieillissement à haute température sous atmosphères complexes est l'alliage 625, couramment utilisé comme revêtement de tube d'acier faiblement allié (type ASTM A387) pour les échangeurs de chaleur dans les UVED.

### II.2.1 DEPOT EN ALLIAGE 625

La poudre d'alliage 625 utilisée dans cette étude est obtenue par atomisation au gaz et présente une granulométrie entre 45-90  $\mu\text{m}$  communément utilisée pour le procédé Laser Metal Deposition- powder (LMD-*p*). La poudre utilisée est une poudre commerciale fournie par Oerlikon.

Le *Tableau II-1* compare la composition élémentaire de la poudre donnée par le fournisseur à la composition déterminée expérimentalement par spectrométrie de plasma à couplage inductif (ICP) et par spectroscopie de fluorescence X. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les données du fournisseur.

*Tableau II-1. Composition chimique de la poudre d'alliage 625 (en % massique) selon le fournisseur Oerlikon et déterminée expérimentalement.*

Méthode de détermination	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	Mn	Si	C	Autre
Certificat fournisseur (ICP)	62,72	21,8	1,6	9,1	3,66	0,4	0,4	0,01	Al : 0,01 Co : 0,1 Ti < 0,1
ICP	Bal.	21,9	1,5	9,2	3,6	0,41	n-d	n-d	Co : 0,05 P : 0,06 S < 0,04 Al : 0,1 Ti < 0,04 B : 0,01
Spectroscopie de fluorescence X	Bal.	20,6	1,4	10,3	4,1	0,37	0,32	n-d	S : 0,19 P : 0,09 Al : 0,02 Co : 0,04

Les particules de poudre ont été observées par microscopie électronique à balayage en 3D et en coupe transverse. Les images ainsi obtenues sont présentées en *Figure II-7*. La *Figure II-7a* montre que les grains de poudre sont majoritairement sphériques et présentent une distribution en taille plutôt homogène. La présence de satellites, résultat de matière agglomérée, sur la surface des particules est également observée. La coupe transverse de la *Figure II-7b* révèle que certaines particules de poudre, une minorité, présentent des pores.

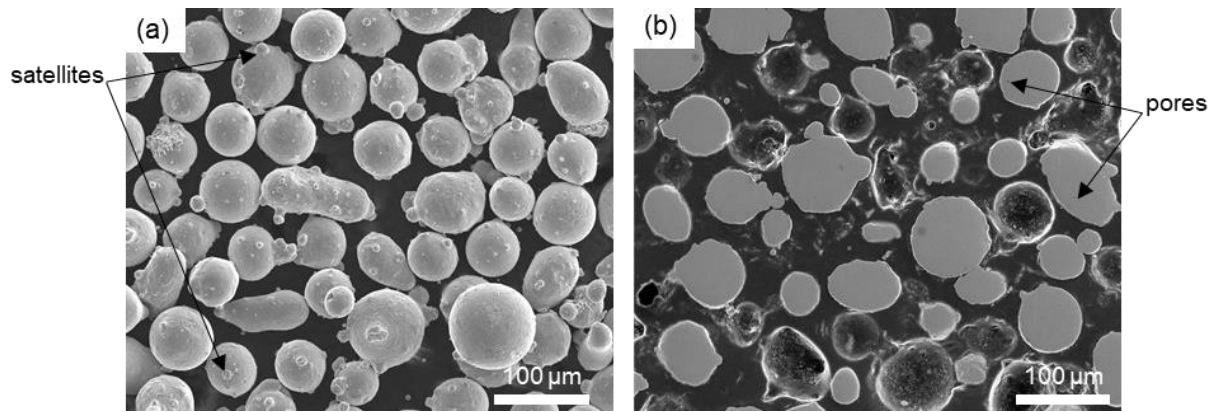


Figure II-7. Images MEB de la poudre d'alliage 625 obtenue par atomisation gaz, (a) en vue 3D, (b) en coupe transverse.

### II.2.2 SUBSTRAT EN ACIER FAIBLEMENT ALLIÉ A387

Les substrats utilisés pour fabriquer les pièces de l'étude sont issus d'une plaque d'acier laminé de type A387 grade 22 classe 2 (ou EN 10CrMo9-10) de 2000 x 1000 x 10mm. Les substrats de forme rectangulaire (100 x 200 x 10 mm) et carrée (100 x 100 x 10 mm) sont extraits par découpe au jet d'eau. La composition de l'acier A387 Grade 22 Classe 2 renseignée par le fournisseur est donnée en *Tableau II-2*.

Tableau II-2. Composition chimique du substrat en acier A387 grade 22 classe 2 (% massique) donnée par le fournisseur.

Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	P	S	Al	N	Cu	Sn
Bal.	0,11	0,27	0,57	2,07	0,94	0,04	0,011	0,002	0,027	0,007	0,02	0,01

La *Figure II-8* révèle la microstructure ferrito-perlitique de l'acier A387 qui résulte des traitements de normalisation (940°C) et de revenu (740°C). Des essais de dureté Vickers avec une charge de 200 g ont permis de déterminer une dureté moyenne du matériau de  $184 \pm 5 \text{ HV}_{0,2}$  dans l'état de réception.

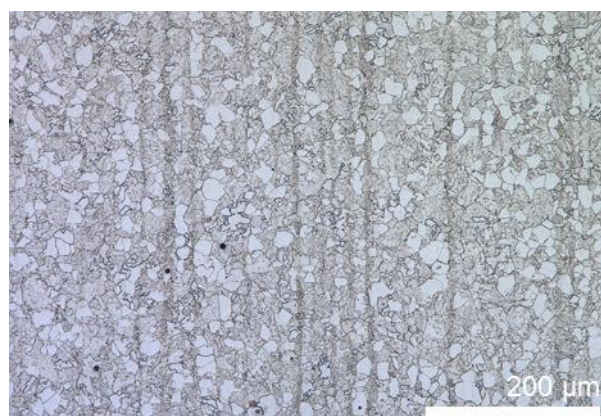


Figure II-8. Image au microscope optique de la microstructure de l'acier A387 après attaque au réactif Nital 2%.

Après découpe, chaque substrat est d'abord décapé sur toutes ses faces à l'aide d'une roue de décapage Scotch-Brite CG-SZ afin d'enlever l'épaisse couche de corrosion. En vue de la réalisation des dépôts qui s'ensuit, ce décapage permet d'améliorer l'absorptivité du laser et d'améliorer la qualité de l'interface substrat/dépôt. Puis, à l'aide d'une ponceuse orbitale équipée d'une grille abrasive P80, les faces sont polies afin d'obtenir un état de surface mat qui permettra de limiter, lors de la fabrication, le réfléchissement du laser dans les lentilles pouvant être à l'origine d'erreurs machine. Les substrats sont ensuite dégraissés à l'acétone et nettoyés à l'éthanol. Le résultat ainsi obtenu à partir de l'état initial et après chacune des deux étapes de préparation est illustré en *Figure II-9*. A l'issue de la préparation, les substrats sont directement placés dans la machine sous atmosphère inerte d'argon pour protéger les surfaces préparées.

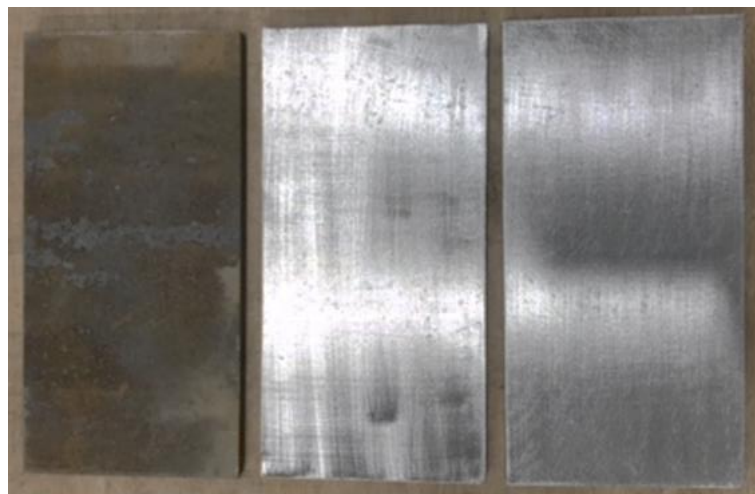


Figure II-9. Evolution du substrat en acier A387 au cours des différentes étapes de préparation de surface en vue du dépôt d'alliage 625.

## II.2.3 ELABORATION DES ECHANTILLONS

### II.2.3.1 Architecture des échantillons

Dans le cadre de ces travaux, des pièces à architecture à gradient de composition ont été élaborées par LMD-*p* sur substrat laminé en A387 de dimensions 100 x 100 x 10 mm. Aucune poudre d'acier A387 n'étant disponible sur le marché, les mélanges permettant les compositions intermédiaires du gradient ont été réalisés à l'aide d'une poudre de fer pur à 99,5% et de granulométrie 38-106  $\mu\text{m}$ . Cette poudre est commercialisée par NEYCO et la composition donnée par le fournisseur est présentée en *Tableau II-3*.

Tableau II-3. Composition chimique selon le fournisseur NEYCO de la poudre de Fer pur à 99,5% (en ppm).

Fe	Co	Ni	Si	P	S
Bal.	12	10	10	100	95

Pour chaque pièce ainsi fabriquée, le dépôt est constitué 8 couches successives, composées chacune de 78 cordons de longueur 85 mm. La hauteur totale de dépôt est de 11 mm. Afin de réaliser le gradient de composition, deux compositions intermédiaires ont été retenues : 80% Ni625 + 20% Fe et 20% Ni625 + 80% Fe (en % massique). Chacune de ces compositions intermédiaires est déposée deux fois, soit un total de 4 couches de compositions intermédiaires. Finalement, 4 couches d'alliage 625 sont déposées. L'architecture à gradient de composition est schématisée en *Figure II-10a*.

Afin d'étudier l'intérêt de l'architecture à gradient de composition (AG), une seconde architecture de dépôt direct a également été fabriquée afin de servir de référence (AR). Cette architecture est constituée de 4 couches d'alliage 625, conduisant à un dépôt de 5 mm d'épaisseur, et est schématisée en *Figure II-10-b*.

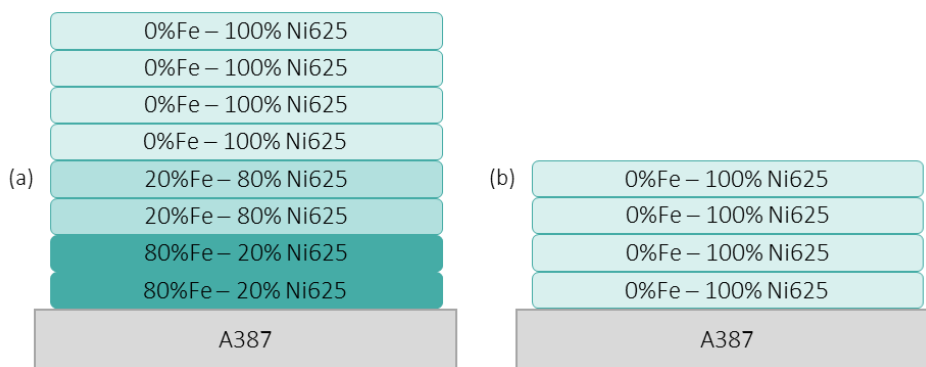


Figure II-10. Schémas illustrant les architectures (a) à gradient de composition (AG), et (b) de référence (AR).

### II.2.3.2 Mélanges de poudres

Afin de procéder à la préparation des compositions intermédiaires qui constituent le gradient chimique de l'architecture à gradient, les poudres d'alliage 625 et de Fe sont mélangées en amont de la fabrication. Dans un premier temps, 50 % de la masse totale des poudres d'alliage 625 et de Fe nécessaires à l'obtention du mélange souhaité sont prélevés. Les deux poudres sont mélangées manuellement pendant 3 minutes, par une agitation manuelle imitant les mouvements d'un mélangeur dynamique 3D puis le reste des poudres est ajouté et le mélange continue pendant 3 minutes supplémentaires. Le *Tableau II-4* présente les compositions théoriques des deux mélanges (80% Ni625 + 20% Fe et 20% Ni625 + 80% Fe).

Tableau II-4. Compositions théoriques des mélanges de poudre constituant le gradient de composition en % massique.

% massique	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb	Mn	Si
80% Ni625 + 20% Fe	49,7	21,3	17,2	7,6	3,2	0,3	0,3
20% Ni625 + 80% Fe	12,4	80,3	4,3	1,9	0,8	0,1	0,1

## II.2.4 ECHANTILLONS ISSUS DE LA METALLURGIE CONVENTIONNELLE

Une barre d'alliage 625 forgée, de dimensions 250 x 25 x 5 mm et dont la composition a été mesurée par spectroscopie de fluorescence X est présentée dans le *Tableau II-5*, a été mise à disposition par l'entreprise *VEOLIA Environnement*.

Tableau II-5. Composition de l'alliage 625 en % massique

Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	C	Mn	Si	Ti	Cu
61,8	21,3	4,6	8,4	3,1	n-d	n-d	0,2	0,2	0,1

## II.3 ESSAIS D'OXYDATION À HAUTE TEMPÉRATURE

### II.3.1 PRÉPARATION DES ECHANTILLONS EN VUE DES ESSAIS A HAUTE TEMPÉRATURE

Des échantillons parallélépipédiques de dimensions latérales 10 mm x 10 mm ont été extraits des pièces issues du procédé LMD-*p* par électroérosion à fil. La hauteur des échantillons de référence (dépôt direct) ou d'architecture à gradient de composition est de 15 ou 21 mm respectivement (*Figure II-11*). Pour les échantillons oxydés à 800°C, en raison de la forte réactivité de l'acier A387 à cette température et donc dans un souci d'encombrement dans le creuset, une partie du substrat acier a été tronçonnée à l'aide de la tronçonneuse PRESI MECATOME 201A pour n'en conserver que 3 mm (illustré par les pointillés en *Figure II-11*).

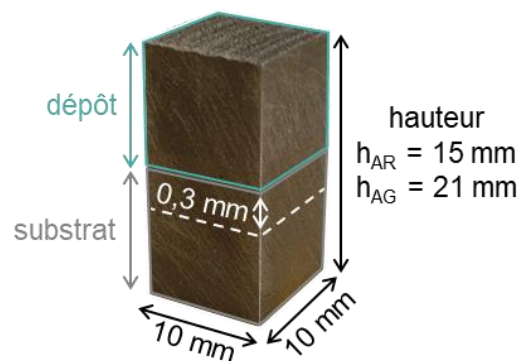


Figure II-11. Dimensions des échantillons après découpe par électroérosion à fil.

Pour tous les échantillons, un polissage au papier SiC jusqu'au grade P600 a été effectué sur chacune des 6 faces afin d'avoir un état de surface initial de référence, normalisé et similaire pour tous les échantillons. Ce polissage permet également de s'affranchir de la rugosité de surface due au procédé LMD-*p* et des éventuelles modifications microstructurales générées lors de la découpe par électroérosion. Les échantillons sont ensuite nettoyés à l'éthanol dans un bac à ultrasons et leur masse ainsi que leurs dimensions initiales sont mesurées respectivement à l'aide d'une balance Mettler Toledo (de précision  $\pm 0,1$  mg) et d'un pied à coulisse numérique Fischer (précision  $\pm 10$   $\mu$ m). À l'issue de la prise de mesure, les échantillons sont à nouveau nettoyés à l'éthanol au bain à ultrasons.



En conditions réelles d'utilisation, seule la surface externe du dépôt en alliage 625 est en contact avec l'atmosphère corrosive. De ce fait, les dépôts solides de NaCl sont effectués uniquement sur la face supérieure des échantillons qui subiront par la suite des essais d'oxydation active. Aussi, lors du dépôt, les cinq autres faces de l'échantillon sont protégées grâce à une enveloppe en papier aluminium. En amont du dépôt, l'aire de la surface supérieure et la masse de l'échantillon sont déterminées afin de déterminer la masse de NaCl déposée par unité de surface. La méthode permettant de réaliser un dépôt solide de NaCl [129] consiste à porter l'échantillon à environ 70-80°C, à l'aide d'une plaque chauffante, et de pulvériser à sa surface une solution sursaturée en NaCl (3,6 g pour 10 mL d'eau distillée) (*Figure II-12*). Les pulvérisations sont réitérées jusqu'à obtenir un dépôt solide de NaCl de 3 à 4 mg.cm<sup>-2</sup>. Afin d'avoir un dépôt le plus homogène possible, des rotations de 90° de l'échantillon sont effectuées à fréquence régulière. Ce dépôt peut être qualifié de couvrant, comme montré en *Figure II-13* sur les images MEB. L'analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ a conduit à l'obtention d'un taux de recouvrement de la surface des échantillons de 75 à 85 %.



Figure II-12. Dispositif permettant de réaliser les dépôts solides de NaCl.

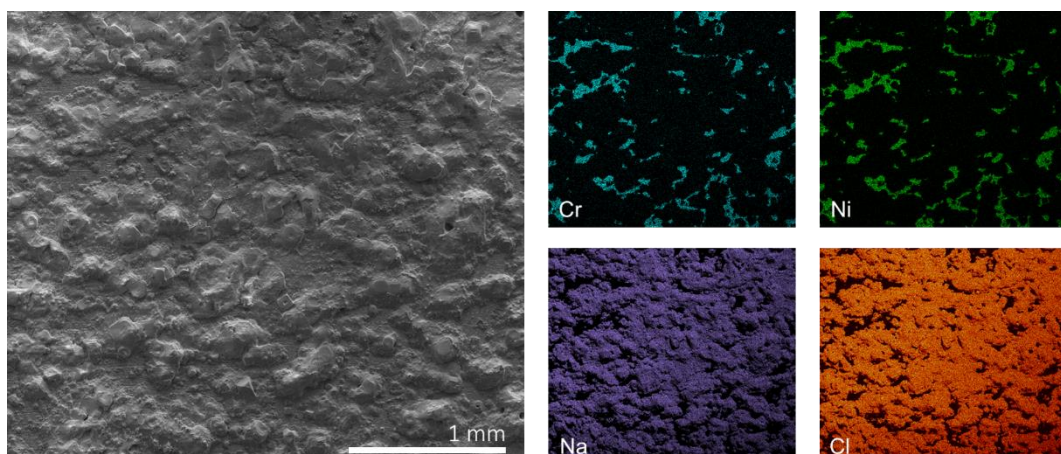


Figure II-13. Cartographie MEB-EDS d'un dépôt couvrant (3 – 4 mg/cm<sup>2</sup>) de NaCl.

### II.3.2 ESSAIS D'OXYDATION EN CONDITIONS ISOTHERMES

Les essais d'oxydation à haute température ont été effectués à 650 et 800°C sous air de laboratoire pour des durées allant jusqu'à 5 000 h. Les températures choisies sont représentatives des environnements dans lesquels évolue l'alliage 625. Les traitements d'oxydation ont été réalisés dans des fours à moufle Carbolite CWF 1300 équipés d'un contrôleur Eurotherm (Figure II-14a). La température réelle du four est contrôlée à l'aide d'un thermocouple extérieur inséré dans le four avant le début des essais d'oxydation. Les essais avec et sans dépôt de NaCl sont réalisés dans deux fours à moufle différents afin d'éviter la contamination par le chlore des échantillons sans dépôt. Chaque échantillon est disposé dans un creuset individuel cylindrique en alumine pure à 99,8 % (Figure II-15). Avant les essais d'oxydation, les creusets sont passés à 800°C pendant 24 h puis nettoyés à l'éthanol. Un creuset neuf est utilisé pour chaque échantillon. Lors des essais d'oxydation, les échantillons sont placés au centre du four et un échantillon correspond à une durée d'exposition. Une fois la durée d'exposition atteinte, le creuset avec l'échantillon est retiré du four chaud et subit un refroidissement à l'air ambiant.

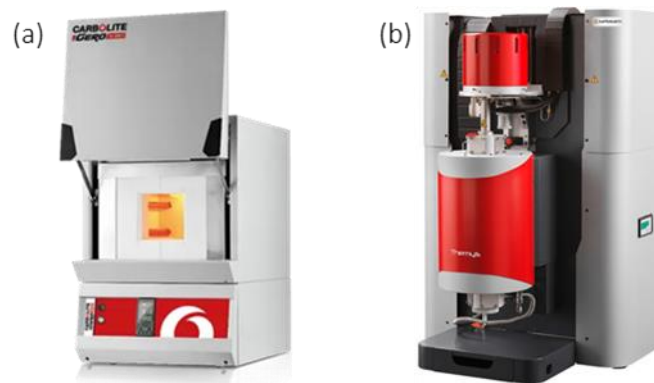


Figure II-14. (a) four Carbolite CWF 1300 (b) thermobalance SETSYS Evolution utilisés pour les essais d'oxydation

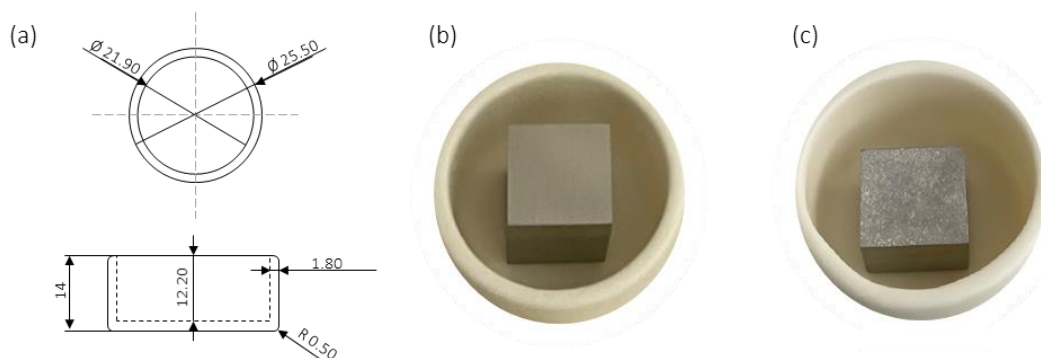
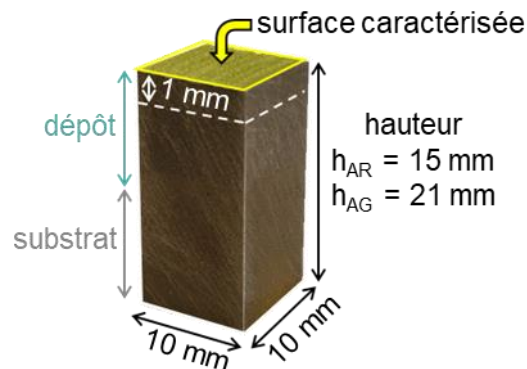


Figure II-15. (a) Dessins techniques des creusets en alumine utilisés, échantillons (b) sans, (c) avec dépôt solide de NaCl avant la mise au four.

Dans le cadre de ce travail, il a été décidé d'étudier uniquement la cinétique de croissance des couches d'oxyde formées au niveau de la surface supérieure des échantillons, soit où la composition est celle de l'alliage 625. En effet, en conditions réelles d'utilisation, seule cette surface est en contact avec

l'atmosphère corrosive. La *Figure II-16* met en avant la face étudiée lors de cette étude. Dans un premier temps, au vue de la nature des échantillons, il a été décidé de suivre les cinétiques d'oxydation à partir de l'évolution dans le temps de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée.



*Figure II-16.* Face de l'échantillon étudiée pour déterminer les cinétiques d'oxydation de l'alliage 625 LMD-p.

Le logiciel d'analyse d'images ImageJ a été utilisé afin de mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde. La constante cinétique ( $k_{pe}$ ) a ensuite été déterminée à partir de l'Équation II-1.

$$e = \sqrt{k_{pe} \times t} \quad \text{Équation II-1}$$

Des analyses thermogravimétriques de courtes durées ont également été réalisées afin de suivre l'évolution de la prise de masse surfacique en fonction de la durée d'exposition. Ces essais ont été réalisés dans une thermobalance SETARAM THEMYS (*Figure II-14b*) à 800°C. Néanmoins, l'architecture complexe des échantillons, comportant 2 à 4 compositions différentes selon le type d'architecture, nécessite une préparation supplémentaire. Pour cela, des échantillons d'alliage 625 de dimensions 10 x 10 x 1,5 mm ont été prélevés dans les échantillons LMD-*p* à l'aide de la micro-tronçonneuse PRESI Mecatome T180, comme illustré en *Figure II-16*, et polis jusqu'au papier P600. Les essais ont été réalisés sous flux d'air sec de 40 mL/min, la montée et la descente en température se font respectivement à une vitesse de 10 et 50°C/min. Le temps de maintien en température est de 100 h.

Le *Chapitre I* a montré l'influence de la microstructure initiale sur les cinétiques d'oxydation. Aussi, un traitement thermique de remise en solution à 1 100°C pendant 2 h suivi d'une trempe à l'eau, a été réalisé sur des échantillons d'architecture de référence. L'objectif de ce traitement thermique est d'effacer la structure dendritique résultant de la ségrégation de certains éléments [139] et à l'origine d'une hétérogénéité chimique pouvant influencer la résistance à l'oxydation haute température de l'alliage 625 [62,80]. Le comportement à haute température des échantillons remis en solution a été testé lors d'essais d'oxydation réalisés à 800°C sous air de laboratoire pour des durées d'exposition de 100 et 1000 h sans dépôt de NaCl uniquement. La préparation de ces échantillons est similaire à celle détaillée en *Section II.3.1*.

La cinétique d'oxydation de l'alliage 625 issu de la métallurgie conventionnelle, présenté en *Section II.2.4*, a également été étudié par analyse thermogravimétrique afin d'avoir une comparaison avec les échantillons LMD-*p* dans les mêmes conditions d'exposition. Des échantillons de dimensions 10 x 10 x 5 mm ont été prélevés dans la barre puis préparés selon le même protocole que celui présenté en *Section II.3.1*.

Les différents essais d'oxydation de l'alliage 625 en conditions isothermes sous air de laboratoire réalisés dans le cadre de ces travaux sont synthétisés dans les tableaux suivants :

Tableau II-6. Essais réalisés en four à moufle sous air de laboratoire sans dépôt de NaCl.

Durée d'exposition (h)	Conditions	800°C	
		LMD- <i>p</i> <i>Brut de fabrication</i>	LMD- <i>p</i> <i>Traité thermiquement</i>
24		x	
100		x	x
500		x	
1 000		x	x
2 500		x	

Tableau II-7. Essais réalisés par analyse thermogravimétrique sous air sec, sans dépôt de NaCl.

Durée d'exposition (h)	Conditions	800°C		
		LMD- <i>p</i> <i>Brut de fabrication</i>	LMD- <i>p</i> <i>Traité thermiquement</i>	Conventionnel <i>Forgé</i>
100		x	x	x

Tableau II-8. Essais réalisés en condition isotherme en four à moufle, sous air de laboratoire avec dépôt de NaCl.

Durée d'exposition (h)	Conditions	800°C	650°C
		LMD- <i>p</i> <i>Brut de fabrication</i>	LMD- <i>p</i> <i>Traité thermiquement</i>
1		x	x
24		x	x
100		x	x
500		x	
1 000		x	x
2 500		x	x
5 000			x

## II.4 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

### II.4.1 MICROSCOPIE OPTIQUE

La microscopie optique est utilisée pour mettre en avant les changements de composition des échantillons et étudier leur microstructure dans un état initial (brut de fabrication, appelé par la suite brut de FA) et après vieillissement. Afin de caractériser les échantillons brut de FA, ces derniers sont enrobés de sorte à observer les deux directions de fabrication : le plan XZ, qui correspond à une vue en coupe transverse des cordons et le plan YZ, qui correspond à une vue longitudinale des cordons, l'axe Z étant l'axe de construction (*Figure II-17*). Pour les échantillons vieillis, seul le plan parallèle à la direction des cordons (YZ) est observé.



Figure II-17. Images au microscope optique après attaque Adler de l'interface 100% Ni625 / 80% Ni625 + 20%Fe en coupe : (a) transverse-XZ et (b) longitudinale-YZ.

Une fois enrobés, les échantillons sont polis jusqu'à la suspension diamantée 1  $\mu\text{m}$ . Pour révéler les microstructures, les échantillons sont ensuite attaqués à l'aide d'un réactif chimique afin de révéler des caractéristiques telles que la forme des grains, la structure dendritiques et les bains de fusion. Au vu de la nature des échantillons et des compositions différentes qui les constituent, différents réactifs d'attaques chimiques ont dû être utilisés afin de mettre en évidence la microstructure. Le *Tableau II-9* résume les différentes conditions d'attaque en fonction du matériau.

Tableau II-9. Réactifs d'attaque chimique en fonction du matériau et condition d'attaque.

Réactif	Matériau	Composition	Temps d'attaque (s)
Nital 2%	Acier A387 20% Ni625 + 80%Fe	HNO <sub>3</sub> Ethanol	90s
Adler	Ni625 80% Ni625 + 20%Fe	HCl Fer III chorure, 6H <sub>2</sub> O Ammonium tetrachlorocuprate(II) dihydrate	3-4s

Pour effectuer les observations métallographiques, deux microscopes optiques ont été utilisés :

- un microscope KEYENCE VHX7000 (IRT Saint-Exupéry – Toulouse),
- un microscope Olympus DSX510 (SATT SAYENS – Dijon).

#### II.4.2 MICRODURETE VICKERS (HV)

La microdureté Vickers a été utilisée afin de réaliser des profils sur toute la hauteur de l'échantillon dans l'objectif de relier les évolutions microstructurales (précipitation ou remise en solution de phases secondaires, diffusion des éléments, évolution de la taille de grain) à la dureté. Les mesures de microdureté ont été effectuées à IRT Saint-Exupéry (Toulouse) et à SATT SAYENS (Dijon) à l'aide d'un duromètre Micro-Vickers ZHV $\mu$  ZWICK/ROELL avec une charge de 200 g. Les échantillons caractérisés par microdureté sont les échantillons brut de fabrication LMD- $p$  et ceux vieillis à 800°C pendant 100 et 1 000 h (sélectionnés pour l'étude de caractérisation de l'évolution métallurgique). Les profils ainsi réalisés commencent dans la partie supérieure en alliage 625 et se terminent dans la partie inférieure en acier A387. Afin de diminuer le pas entre deux indents tout en veillant à conserver une distance inter-indent suffisante pour ne pas perturber les mesures, les indents sont espacés de 260  $\mu\text{m}$  et un décalage de 20  $\mu\text{m}$  est prévu afin de couvrir la plus grande surface possible. La *Figure II-18* illustre les conditions dans lesquelles sont réalisés les essais de dureté. La lecture des empreintes se fait de manière automatique au grossissement x40 et la mise au point est ajustée toutes les deux empreintes. Une fois la lecture automatique des indents terminée, certaines mesures sont reprises manuellement afin de vérifier de leur exactitude.

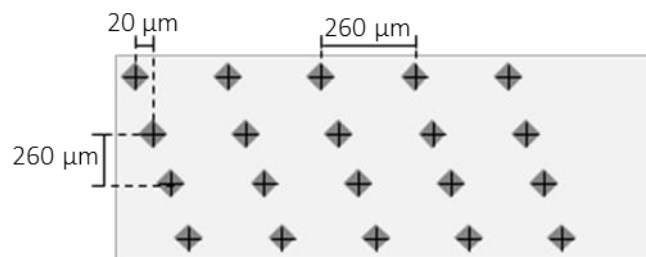


Figure II-18. Schéma illustrant le modèle de mesure des profils de dureté.

#### II.4.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Les échantillons bruts de FA et vieillis à haute température ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage. Les échantillons bruts de FA ont été caractérisés en coupe transverse selon les plans XZ et YZ, décrits ci-dessus. Les échantillons vieillis ont quant à eux été caractérisés à la fois en surface et en coupe transverse. Pour les observations en coupe transverse, tous les échantillons, bruts de FA et vieillis ont été enrobés à froid dans une résine IP époxy à faible retrait, choisie afin d'éviter d'endommager les couches d'oxyde formées à la surface des échantillons vieillis. Les échantillons ont été polis à l'aide d'une polisseuse automatique ESCIL Saphir 520 jusqu'à la suspension diamantée 1  $\mu\text{m}$ .

Une fois polis, les échantillons sont métallisés au carbone pour éviter les phénomènes de charge. Les caractérisations MEB des coupes transverses ont permis, à la fois, de caractériser les produits de corrosion (épaisseur, morphologie et distribution élémentaire) et de suivre l'évolution métallurgique (phases en présence, comportement des interfaces et distribution élémentaire) du matériau métallique suite au vieillissement. Des profils MEB-EDS réalisés avec des pointés tous les 30  $\mu\text{m}$  sur toute la hauteur des échantillons ont permis de suivre l'évolution de la composition élémentaire le long du dépôt.

Toutes ces caractérisations ont été réalisées au Laboratoire ICB à Dijon à l'aide d'un microscope JEOL JSM-7600F à émission de champ (FEG) équipé d'un détecteur EDX de Oxford Instruments permettant les analyses chimiques. La majorité des analyses ont été faites à une tension d'accélération de 15 keV, néanmoins, dans certains cas, une baisse de la tension d'accélération à 5 keV a été nécessaire pour observer les éléments fins de la microstructure (phases secondaires, chlorures métalliques). Les données acquises ont été traitées avec le logiciel INCA de Oxford Instruments.

#### II.4.4 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La diffraction des rayons X a permis les phases cristallines présentes dans les couches d'oxyde. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire ICB à Dijon sur le diffractomètre BRUKER D8 Advance utilisant une source de rayons X ayant la longueur d'onde du Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) et couplé avec un détecteur LYNXEYE. Les analyses DRX ont été réalisées uniquement sur la face supérieure des échantillons correspondant à l'alliage 625 (*Figure II-19*).

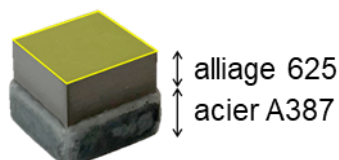


Figure II-19. Exemple de surface (en jaune) analysée par diffraction des rayons X après essai d'oxydation.

Pour les échantillons oxydés sans dépôt de NaCl, une géométrie à angle fixe d'incidence de  $2^\circ$  à  $8^\circ$  a été utilisée pour diminuer le signal de la matrice et mettre en évidence les phases présentes dans la couche d'oxyde et en extrême surface de la matrice. Pour les échantillons vieillis avec dépôt solide de NaCl, les diffractogrammes sont obtenus en géométrie  $\theta$ - $\theta$  afin d'analyser des couches de produits de corrosion nettement plus épaisses. Les diffractogrammes ont été analysés à l'aide du logiciel DiffracEVA (Bruker) utilisant la base de données ICDD.

#### II.4.5 DIFFRACTION DES ÉLECTRONS RÉTRODIFFUSÉS (EBSD)

La technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron BackScattered Diffraction - EBSD) a permis de suivre l'évolution de la microstructure le long du dépôt de fabrication LMD- $p$  (taille, morphologie et orientation des grains). Ces analyses ont été également réalisées afin d'identifier les

phases secondaires observées pour les échantillons bruts de FA. En vue de ces caractérisations, les coupes transverses des échantillons ont été polies jusqu'à l'état miroir en terminant avec une finition à l'alumine (0,3  $\mu\text{m}$ ). Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un MEB-FEG JSM-7100TTL LV équipé d'un détecteur EDS (XMax, Oxford Instruments) et d'une caméra EBSD (NordlysNano, Oxford Instruments) au Centre de Microcaratérisation Raimond Castaing à Toulouse. Les résultats des analyses EBSD ont été exploitées avec les logiciels AZtec Energy et Channel 5 (Oxford Instruments).

#### *II.4.6 MICROSONDE DE CASTAING (EPMA-WDS)*

La microsonde de Castaing (Electron Probe Micro Analyzer - EPMA) a été utilisée pour quantifier finement la composition chimique de la zone métallique endommagée par la corrosion active. Les analyses ont été réalisées au Centre de Microcaratérisation Raimond Castaing à Toulouse. Cette technique a permis de réaliser une cartographie qualitative de la distribution élémentaire dans les zones d'intérêt, ainsi que des profils quantitatifs pour mettre en avant la déplétion ou l'enrichissement de certains éléments de l'alliage. Pour ces analyses, les échantillons ont été métallisés au carbone pour améliorer la conductivité électrique de la surface et éviter les phénomènes de charge. Les analyses sont effectuées à l'aide de la microsonde Cameca SXFiveFE (CAMECA), calibrée sur des standards, à une tension de 10 keV et un courant de 50 nA.

#### *II.4.7 MICROTOMOGRAPHIE X*

La microtomographie aux rayons X [140,141] est une méthode non destructive de visualisation 3D et de caractérisation de la structure interne des matériaux. Son principe consiste à acquérir des séries de radiographies X d'un échantillon mis en rotation sur 360° (tomographie de laboratoire). Un générateur de rayons X émet un faisceau conique qui traverse l'échantillon, puis le signal est ensuite transmis à un détecteur qui enregistre chaque radiographie. L'ensemble des radiographies est utilisé pour reconstruire, à l'aide d'un algorithme de reconstruction 3D, l'intérieur de l'objet. Cette technique a permis de caractériser la zone poreuse observée dans le cas des échantillons exposés à 800°C sous air de laboratoire avec dépôt de NaCl. Les analyses ont été réalisées sur un échantillon parallélépipédique d'environ 2 mm de section et 5 mm de hauteur. Un système de microtomographie EasyTom 230 (RX Solutions) a été utilisé, avec une résolution d'acquisition de 1,48  $\mu\text{m}$  / voxel. La reconstruction a été effectuée avec le logiciel X-Act (RX Solutions). La taille finale du volume reconstruit est de 1,55 mm x 1,83 mm x 0,83 mm. Le traitement des images 3D a été réalisé avec le logiciel Avizo 2023.1 (Thermo Fisher Scientific). La phase poreuse est séparée de la matrice par combinaison de méthodes de filtrages suivi d'un seuillage automatisé sur l'histogramme de l'image. L'identification des pores par tomographie X permet d'évaluer leur volume, leur répartition spatiale et leur connectivité.





## CHAPITRE III

APPROCHE A GRADIENT POUR L'ELABORATION D'UN  
SYSTEME EN ACIER FERRITIQUE ET ALLIAGE 625



Ce chapitre se propose de décrire la méthodologie utilisée afin de fabriquer, grâce au procédé Laser Metal Deposition-*powder*, le système de matériau à gradient de composition faisant l'objet de ces travaux de thèse. Deux matériaux de dépôt ont été envisagés pour la réalisation de ces systèmes.

Le premier est un alliage NiCrSiB (Colmonoy 6®), couramment utilisé pour des applications nécessitant une bonne résistance à la corrosion et à l'usure [142–144], est généralement déposé par projection thermique et semble être un bon candidat aux techniques de déposition laser [142,145]. L'étude visant à l'élaboration d'un système à gradient de composition a d'abord été concentrée sur le Colmonoy 6®. Dans ce sens, de nombreuses optimisations, et notamment l'architecture du gradient, ont été effectuées uniquement pour cet alliage. Cependant, malgré le travail réalisé, aucune des tentatives de fabrication de coupons à gradient « acier → Colmonoy 6® » n'a permis de réaliser des échantillons pouvant être utilisés pour des essais d'oxydation.

Ce chapitre se concentre donc uniquement sur la réalisation des dépôts d'alliage 625 et détaille le développement des différents paramètres utilisés pour la fabrication d'échantillons par LMD-*p*. Deux architectures de dépôt ont été réalisées et étudiées dans ces travaux. La première est une architecture de référence (AR) et consiste en un dépôt direct de l'alliage 625 sur le substrat en acier ASTM A387 (EN 10CrMo9-10). Cette approche est appelée « approche directe » ou « acier A387 / alliage 625 ». La seconde architecture utilise l'approche à gradient (AG), qui sera aussi appelée « acier A387 → alliage 625 » dans la suite du manuscrit, avec deux compositions intermédiaires : 20% Ni625 + 80% Fe et 80% Ni625 + 20% Fe (en % massique). Le choix de ces compositions intermédiaires vient de l'étude sur l'alliage NiCrSiB et résulte du bon compromis entre une transition douce entre les matériaux et une hauteur totale de fabrication limitée.

Dans ce chapitre, en plus de la recherche des paramètres optimaux du procédé, les résultats des caractérisations métallurgiques réalisées sur les deux architectures de référence et à gradient, seront détaillés. L'objectif de ce chapitre est de décrire la démarche adoptée afin de réaliser un système à gradient de composition pour un couple de matériaux de nature différente et d'avoir une idée précise de l'état métallurgique de ce système qui sera, par la suite, exposé à haute température. Ce chapitre regroupe une partie orientée procédé de fabrication et une partie axée sur la caractérisation métallurgique des matériaux fabriqués.

### III.1 CHOIX DES PARAMETRES DU PROCEDE ET ELABORATION DES ECHANTILLONS

Cette première partie du chapitre a pour objectif d'explicitier la méthodologie mise en place pour déterminer les paramètres de fabrication du couple de matériaux acier A387 et alliage 625. Le premier objectif consiste à identifier une fenêtre de bon fonctionnement de la machine, le second à fabriquer des dépôts de bonne qualité, avec une bonne accroche et une bonne santé matière.

#### III.1.1 ETUDE PARAMETRIQUE EN VUE D'UN DEPOT D'ALLIAGE 625 SUR L'ACIER FERRITIQUE A387

##### III.1.1.1 Elaboration de la cartographie procédé

L'étude paramétrique vise à déterminer les paramètres de fabrication : puissance laser P, vitesse de déplacement de la buse V et débit de poudre injectée Q, qui soient à la fois adaptés au couple de matériaux et qui remplissent les critères de qualité énoncés ci-dessus. Pour ce faire, plusieurs mono-cordons sont fabriqués avec différentes combinaisons des paramètres P, V et Q. Dans un premier temps, l'étude paramétrique a été réalisée pour le couple de référence, dépôt en alliage 625 sur substrat en acier A387. Les paramètres déterminés à l'issue de cette étude ne seront donc pas optimisés pour les mélanges de l'architecture à gradient, mais l'optimisation des paramètres pour chacun des mélanges entrainerait une augmentation considérable du nombre de mono-cordons à fabriquer.

Le choix de la valeur des paramètres testés a été fait de sorte à balayer la fenêtre de capacité de la machine BeAM Modulo400, soit :

- $450 < P < 2000$  W ;
- $290 < V < 2000$  mm/min ;
- $4 < Q < 30$  g/min.

C'est ainsi que 7 puissances, 6 vitesses et 5 débits, soit au total 210 combinaisons de paramètres, ont été testés.

Chacune des combinaisons a permis de fabriquer un mono-cordon en alliage 625 d'une longueur de 30 mm sur un substrat en acier A387 préparé selon le protocole décrit en *Section II.2.2*. La fabrication des 210 mono-cordons de l'étude paramétrique a été optimisée à la fois dans un souci de temps et pour faciliter les caractérisations ultérieures. Ainsi, sur un substrat sont fabriqués 42 mono-cordons avec un même débit, l'étude a donc nécessité 5 substrats pour les 5 débits étudiés. Sur un même substrat, il est possible de distinguer 6 îlots de 7 mono-cordons. Un îlot correspond à une vitesse et les vitesses sont testées de la plus rapide ( $V_1$ ) à la plus lente ( $V_6$ ). Au sein d'un îlot, la vitesse de déplacement de la buse est donc constante et la puissance laser augmente de  $P_1$  à  $P_7$  pour chaque mono-cordon. La *Figure III-1* présente un substrat avec les mono-cordons fabriqués pour illustrer la stratégie d'optimisation utilisée lors de l'étude paramétrique.

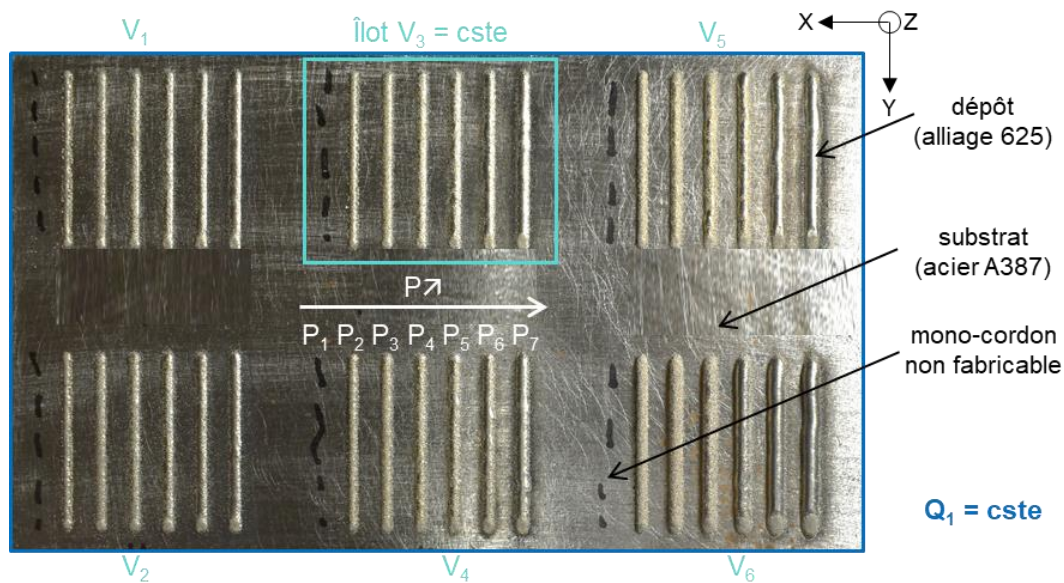


Figure III-1. Photo d'un substrat en acier A387 illustrant la stratégie de fabrication des mono-cordons en alliage 625 pour l'étude paramétrique.

Lors du dépôt d'un mono-cordon, la température du substrat proche de la trajectoire du laser augmente. Cette augmentation de température peut alors affecter la morphologie du mono-cordon déposé à côté. Aussi afin de s'assurer que la température du substrat soit identique pour chaque mono-cordon déposé, une stratégie de dépôt particulière a été adoptée. Celle-ci consiste à d'abord déposer tous les mono-cordons d'une même puissance (et d'un même débit), en faisant varier les vitesses de la plus rapide à la plus lente. Un schéma illustrant la stratégie de dépôt adoptée lors de la réalisation des mono-cordons pour l'étude paramétrique est disponible en *Annexe 4*. Cette stratégie permet d'augmenter le temps entre le dépôt de deux mono-cordons côte-à-côte, afin de laisser le substrat refroidir et d'avoir une température de substrat équivalente pour tous les mono-cordons.

Une fois la fabrication des 210 mono-cordons achevée, chacun est préparé puis caractérisé comme décrit en *Section II.1.2*. Les mono-cordons sont ensuite distingués selon les trois catégories :

- collage : pas de fusion du substrat sous le cordon ;
- tête de clou : fusion du substrat seulement dans la partie centrale sous le cordon ;
- bon cordon : fusion du substrat sous tout le cordon.

La *Figure III-2* propose une représentation du résultat de cette étude paramétrique où chaque point correspond à une combinaison de  $P$ ,  $V$  et  $Q$ . Le choix a été fait de tracer le rapport  $P/Q$  (en  $J/g$ ) en fonction du rapport  $P/V$  (en  $J/mm$ ). Cette représentation permet d'avoir une représentation 2D des résultats en fonction des 3 paramètres et peut être assimilée à une densité d'énergie massique ( $P/Q$ ) en fonction d'une densité d'énergie linéique ( $P/V$ ).

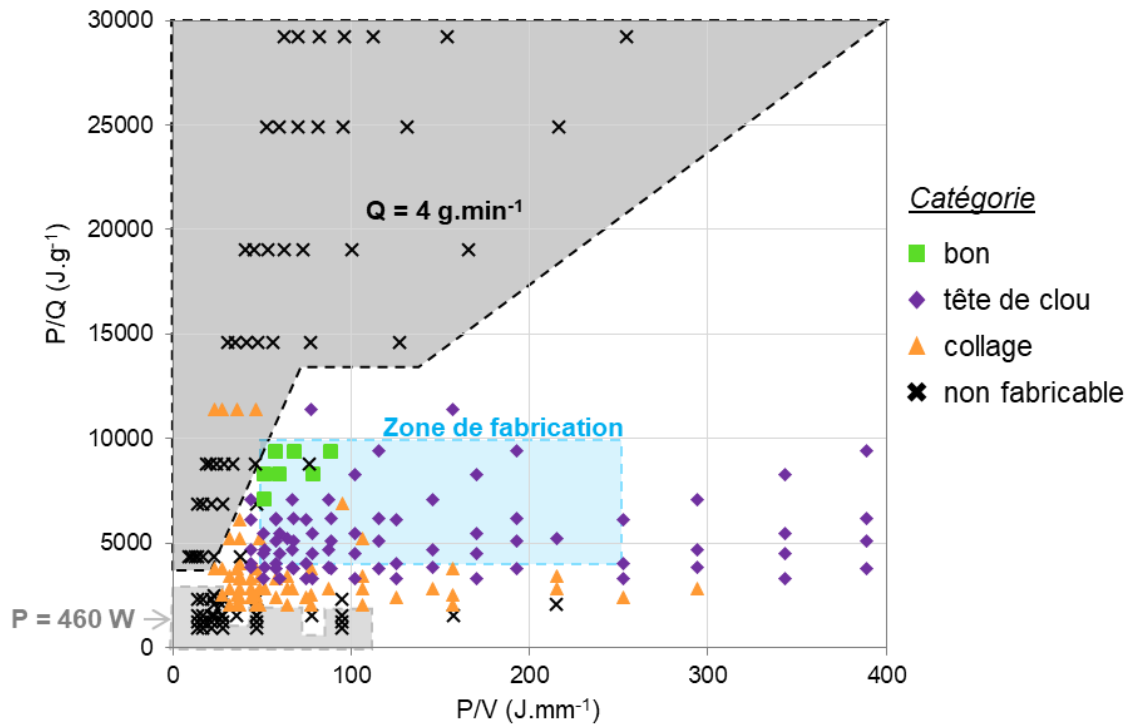


Figure III-2. Résultat de l'étude paramétrique pour un dépôt d'alliage 625 sur de l'acier A387 permettant la mise en évidence d'une fenêtre de bon fonctionnement machine.

Dans un premier temps, la Figure III-2 permet d'identifier deux zones majeures où les paramètres utilisés n'ont pas permis de fabriquer des mono-cordons continus et solidaires du substrat. Les combinaisons de paramètre en question sont représentées sur la figure par les symboles « X ». Ces deux zones correspondent aux conditions limites de la cartographie. La première région correspond aux combinaisons de paramètres avec un débit fixe de  $4 g.min^{-1}$ . La seconde région correspond aux combinaisons de paramètres fabriqués avec une puissance de 460 W. Parmi les combinaisons avec un débit de  $4 g.min^{-1}$ , certaines ont été à l'origine d'arrêts d'urgence de la machine pendant la fabrication. La mise en sécurité de la machine est due à une réflexion trop importante du laser dans les lentilles risquant d'endommager le bloc optique. Ainsi, au-delà d'une proportion critique de faisceau réfléchi, la machine se met en sécurité et stoppe la fabrication en cours. Le manque de poudre lié à l'utilisation de la machine proche de ses limites de capacité, en termes de faible débit, provoque une instabilité du débit de poudre délivré et est à l'origine de ces arrêts de sécurité. Pour ce qui est des mono-cordons non-fabricables à faible puissance, la puissance délivrée n'est pas suffisante pour fusionner à la fois la poudre et le substrat et permettre la formation d'un dépôt et son adhérence au substrat.

La question d'adhérence dépôt/substrat est aussi mise en avant dans la Figure III-2, qui présente de nombreux mono-cordons appartenant à la classe « collage ». Les mono-cordons de cette catégorie ont pu être fabriqués mais l'aire de la zone refondue, *Amix*, est quasiment inexistante, comme visible en Figure III-3a. Or, cette zone refondue est primordiale puisqu'elle assure après solidification, par l'intermédiaire du mélange de matière, l'adhérence du dépôt au substrat ou des couches successives lors de la réalisation d'un coupon à plusieurs couches. Lorsque le lien métallurgique entre le dépôt et le

substrat n'est pas correctement établi, des défauts tels que des pores sont susceptibles d'apparaître, pouvant conduire à une décohésion du dépôt [14]. C'est pour cela qu'il a été possible d'observer des mono-cordons fabriqués, mais complètement décollés du substrat. La zone de mono-cordons collés correspond à des conditions de rapport  $\frac{P}{V}$  et/ou  $\frac{P}{Q}$  faibles.

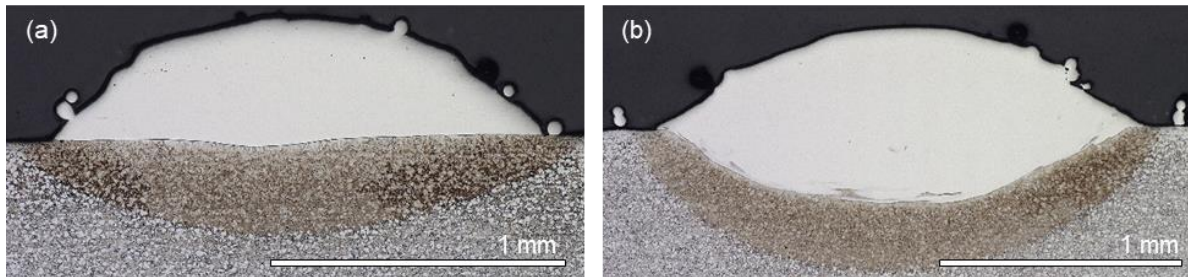


Figure III-3. Image en coupe transverse après attaque au réactif Nital 2% d'un mono-cordon (a) appartenant à la catégorie « collage » et (b) dont les paramètres de fabrication sont ceux retenus à l'issue de l'étude paramétrique ( $D\%=41,3$ ).

Au cours de cette étude, sur 210 combinaisons de paramètres testées, seulement 83 mono-cordons ont été fabriqués avec une bonne adhérence au substrat et sans provoquer d'arrêt machine, soit un taux de réussite de moins de 40 %. Ces résultats ont toutefois permis de mettre en avant une fenêtre opérationnelle de la machine, identifiée sur la Figure III-2, pour fabriquer des mono-cordons pour ce couple de matériaux alliage 625/acier A387. A noter que celle-ci se révèle être nettement plus réduite que les limites de capacité de la machine.

Parmi les 83 combinaisons de paramètres qui ont conduit à des mono-cordons adhérents et sans problème machine, 76 font partie de la catégorie « tête de clou ». Ces mono-cordons sont fabricables mais présentent toutefois une morphologie qui n'est pas acceptable car la fusion du substrat est incomplète et se fait seulement dans la partie centrale sous le cordon. De plus, pour la fabrication d'une pièce en trois dimensions, cette géométrie de dilution en tête de clou peut être à l'origine de défauts de manque de fusion, néfastes pour la qualité du matériau fabriqué, lors de l'ajout de cordons côte-à-côte.

Lors de la caractérisation des mono-cordons, aucun ne respectait le critère nécessaire du taux de dilution compris entre 10 et 40 %, énoncé au Chapitre II, pour appartenir à la catégorie « bon cordon ». Afin de poursuivre l'étude paramétrique, la limite supérieure du critère de dilution habituellement utilisée a été étendue à 60 %. En effet, un taux de dilution de 60 % n'est pas néfaste pour la qualité de la fabrication, il s'agit plutôt d'un critère donné pour des questions de rendement, qui n'est pas pris en compte dans le cadre de ces travaux.

Ainsi, une zone de fabrication de « bons cordons » a alors pu être mise en avant sur la cartographie procédé de la Figure III-2. Parmi les combinaisons de paramètres présentes dans cette zone, un jeu de paramètres « optimaux » a été retenu :  $P = 1660$  W,  $V = 1950$  mm/s et  $Q = 12$  g/min. La coupe transverse du mono-cordon correspondant est montrée en Figure III-3b.



### III.1.1.2 Influence des paramètres de fabrication sur la géométrie des mono-cordons

L'étude de l'influence des paramètres de fabrication sur la géométrie des mono-cordons est normalement réalisée sur des bons cordons. A partir de l'étude paramétrique et de la caractérisation des mono-cordons, il est possible de déterminer un modèle statistique-empirique décrivant l'évolution des caractéristiques géométriques du mono-cordon,  $H_c$ ,  $W_c$ ,  $H_{mix}$  et  $D\%$ , en fonction du paramètre combiné défini comme  $P^\alpha \cdot V^\beta \cdot Q^\gamma$  [6–12]. Les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  pondèrent l'influence des paramètres de fabrication sur les caractéristiques géométriques du mono-cordon. L'analyse par régression linéaire donnée en Équation III-1, est utilisée pour déterminer les valeurs des coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  grâce à des logiciels tels que MINITAB ou Microsoft Excel par essai-erreur [9,11] :

$$Y = a * (X) + b \quad \text{Équation III-1}$$

avec  $Y$  la caractéristique géométrique du mono-cordon,  $X$  le paramètre combiné  $P^\alpha \cdot V^\beta \cdot Q^\gamma$  et  $a$  et  $b$  des constantes.

Toutefois, à l'issue de l'étude paramétrique, le nombre de bons mono-cordons est insuffisant pour réaliser ce type d'étude. Néanmoins, il est tout de même possible d'observer l'effet des paramètres de fabrication  $P$ ,  $V$  et  $Q$  sur la géométrie des mono-cordons en considérant dans l'étude les mono-cordons « fabricables ». La Figure III-4 présente les images des mono-cordons fabriqués avec une vitesse de déplacement de la buse et un débit de poudre constants et une puissance qui augmente, ainsi que le graphique associé représentant l'évolution des paramètres géométriques en fonction de la puissance laser. Lorsque la puissance augmente, la profondeur de pénétration  $H_{mix}$  et l'aire de la zone fusionnée  $A_{mix}$  augmentent, ce qui a pour effet d'augmenter considérablement le taux de dilution  $D\%$ . Les autres paramètres géométriques du mono-cordon ne montrent pas de changement particulier.

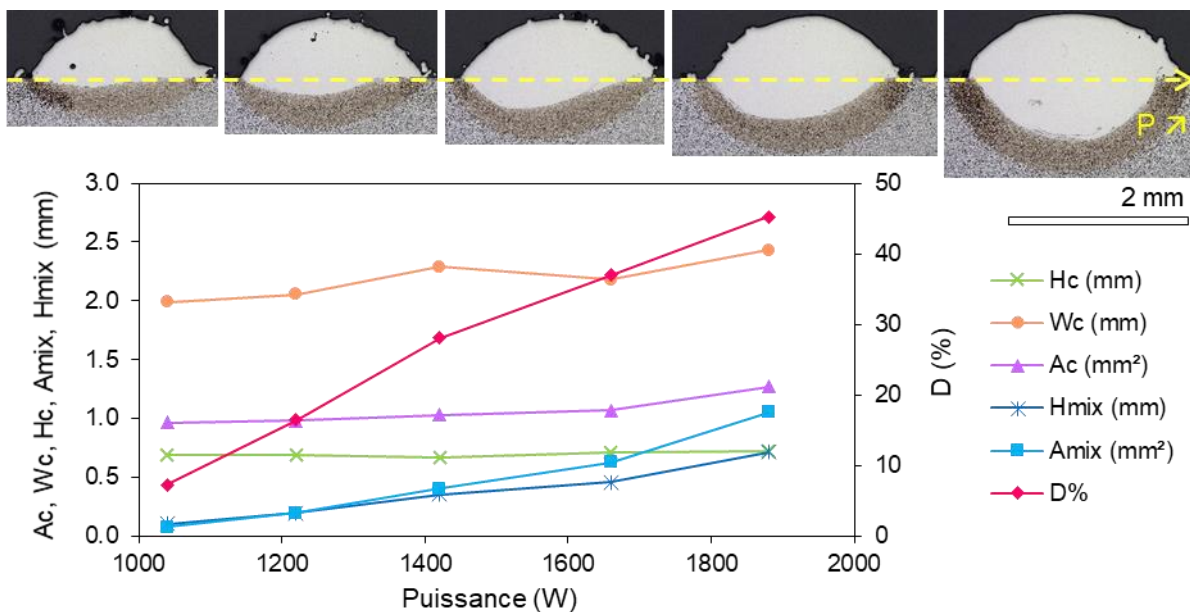


Figure III-4. Images en coupe transverse des mono-cordons fabriqués avec un débit de poudre et une vitesse de déplacement constants et évolution des paramètres géométriques lorsque la puissance laser augmente.

Cette étude a été déclinée pour évaluer l'influence des autres paramètres de fabrication, vitesse de déplacement de la buse et débit de poudre injecté, sur la morphologie des mono-cordons. Les résultats sont présentés en *Annexe 5* et le *Tableau III-1* fait la synthèse des observations réalisées lors de cette étude.

*Tableau III-1. Synthèse de l'effet des paramètres de fabrication sur les caractéristiques géométriques de mono-cordons d'alliage 625 déposés sur un acier A387.*

	Hc	Wc	Ac	Hmix	Amix	D%
si P ↗	=	=	=	↗	↗	↗
si V ↗	↘	↘	↘	↘	↘	↗
si Q ↗	↗	=	↗	↘	↘	↘

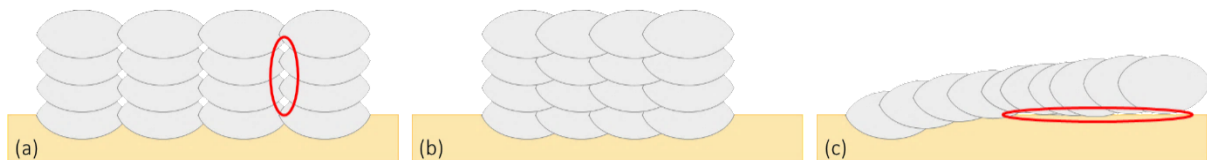
### III.1.1.3 Choix des paramètres d'incrément en vue d'une construction 3D

A partir de la cartographie procédé, le point de fonctionnement, P = 1660 W, V = 1950 mm/min et Q = 12 g/min, a pu être identifié et a été utilisé pour la suite de l'étude afin de déterminer les paramètres d'incrément latéral  $\Delta XY$  et vertical  $\Delta Z$  qui permettent de passer d'un mono-cordon à un coupon, *i.e.* un système en trois dimensions.

La première étape vise à déterminer la valeur de l'incrément latéral entre deux mono-cordons juxtaposés :  $\Delta XY$ . La valeur de  $\Delta XY$  dépend de la largeur du mono-cordon,  $W_c$ , qui elle-même dépend des paramètres de fabrication, et du taux de recouvrement imposé (%TR). La valeur de  $\Delta XY$  est définie comme suit :

$$\Delta XY = \left(1 - \frac{\%TR}{100}\right) * W_c \quad \text{Équation III-2}$$

Il est important de choisir un bon taux de recouvrement pour la fabrication car, dans le cas contraire, d'importants défauts peuvent être générés au moment de la construction. La *Figure III-5* illustre des exemples de fabrications réalisées avec différents taux de recouvrement.



*Figure III-5. Schémas illustrant une fabrication avec un taux de recouvrement (a) insuffisant et (b) idéal, (c) excessif.*

Des patches, *i.e.* des couches de plusieurs mono-cordons déposés côte-à-côte, avec des taux de recouvrement allant de 20 à 70 % avec un pas de 10 % ont ainsi été réalisés. Après dépôt, des coupes transverses ont été préparées pour caractérisations métallographiques. Les images des patches en coupe transverse et après attaque chimique sont présentées en *Figure III-6*.

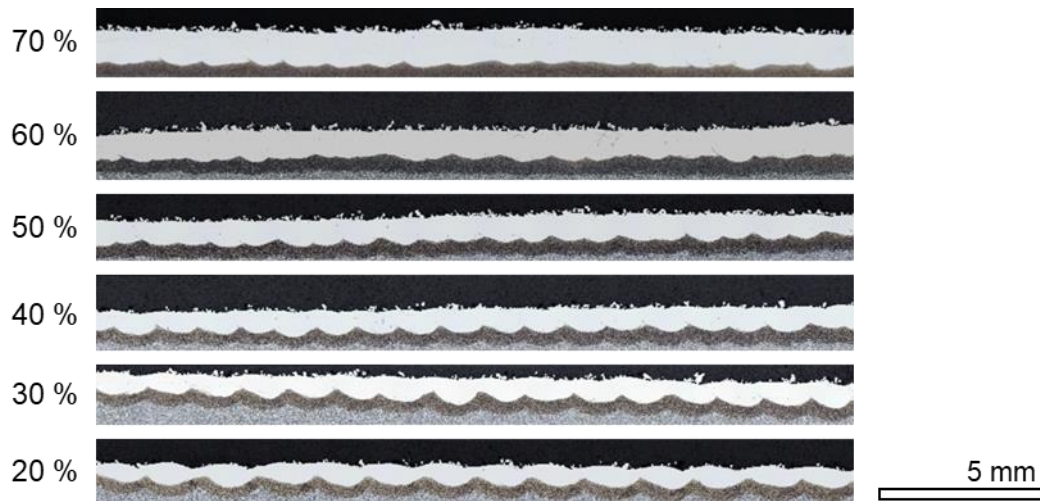


Figure III-6. Images en coupe transverse après attaque au Nital 2% des patches fabriqués avec des taux de recouvrement allant de 20 à 70 %.

Les observations laissent remarquer une ondulation de la surface pour les taux de recouvrement allant de 20 à 40 %. Cette ondulation est d'autant plus marquée que le taux de recouvrement est faible. De plus, pour ces faibles taux de recouvrement, le recouvrement des bords de fusion n'est pas suffisant et pourra être à l'origine de pores entre les mono-cordons lors du dépôt des couches supérieures, comme schématisé en Figure III-5a. Afin d'avoir une surface de dépôt la plus plane possible lors du dépôt de la couche supérieure, les taux de recouvrement de 50, 60 et 70 % sont acceptables.

Le taux de recouvrement a également un effet sur le taux de dilution. Le taux de dilution du patch,  $D_{patch}$ , donne la fraction de métal refondu, substrat ou couche  $n-1$ , lors de la fabrication de couche  $n$  et est défini par :

$$D_{patch}(\%) = \left( \frac{A_{mix}}{A_{mix} + A_{patch}} \right) * 100 \quad \text{Équation III-3}$$

où  $A_{mix}$  et  $A_{patch}$  sont respectivement l'aire de substrat refondu et l'aire du patch et sont illustrés en Figure III-7.



Figure III-7. Image illustrant les paramètres  $A_{mix}$  et  $A_{patch}$ .

Comme illustré par le schéma en Figure III-5c, des taux de recouvrements trop importants peuvent conduire à la formation de pores au niveau de l'interface dépôt/substrat. A noter que phénomène n'a pas été observé dans le cadre de cette étude.

L'évolution du taux de dilution en fonction du taux de recouvrement est présentée en Tableau III-2. Les résultats, montrent que le taux de dilution diminue lorsque le taux de recouvrement augmente. En effet, lors du dépôt, l'énergie apportée par le laser doit permettre de fusionner le mono-cordon précédent et le substrat en plus de la poudre. Aussi, plus le taux de recouvrement est important, plus la proportion

refondue du mono-cordon précédemment déposé est grande. L'énergie restante pour fusionner le substrat est donc moins importante ; à paramètres identiques,  $Amix$  diminue donc  $D_{patch}$  diminue jusqu'à une pénétration insuffisante et la formation de pores.

Tableau III-2. Evolution du taux de dilution du patch fabriqué en fonction du taux de recouvrement.

Taux de recouvrement %TR (%)	20	30	40	50	60	70
Taux de dilution $D_{patch}$ (%)	37,6	37,7	37,2	32,5	24,8	16,9

Suite à cette étude, le taux de recouvrement optimal de 50 % est retenu. Celui-ci permet à la fois un bon taux de dilution, pour assurer une bonne cohésion entre le dépôt et le substrat, un bon recouvrement des bords de fusion et une surface supérieure relativement plane. La valeur de  $\Delta XY$  correspondante est de 1,03 mm.

Le paramètre restant à déterminer avant de pouvoir procéder à l'élaboration d'une pièce est l'incrément vertical  $\Delta Z$ , soit le décalage dans la direction Z de la buse entre deux couches successives. L'incrément vertical déterminé doit permettre d'assurer une distance de travail constante de 13 mm, correspondant à la distance focale du jet de poudre et du faisceau laser. La valeur de  $\Delta Z$  a été déterminée par rapport à la hauteur moyenne de la couche et ajustée de façon empirique par essais-erreurs. La valeur de  $\Delta Z$  ainsi déterminée est de 0,6 mm.

La stratégie de fabrication utilisée pour déposer la couche est une stratégie en « aller-retour » puis un contour est réalisé avant de passer à la couche suivante qui commence où le premier cordon s'est arrêté. Le schéma présenté en Figure III-8 illustre cette stratégie de fabrication.

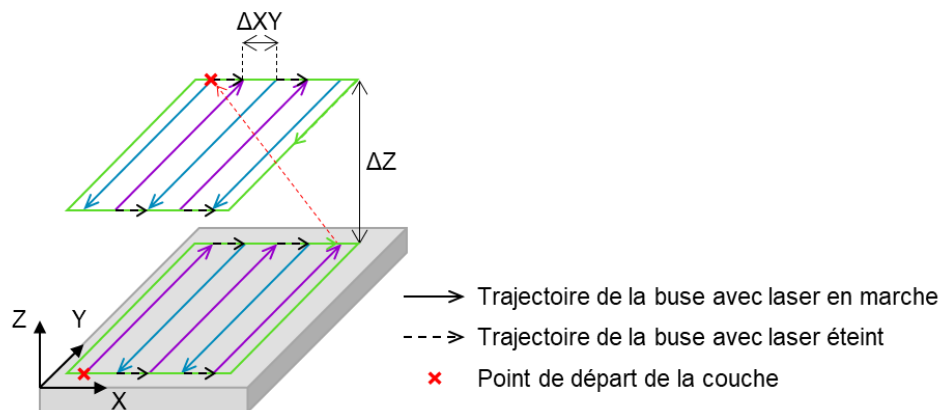


Figure III-8. Schéma de la stratégie de construction utilisée.

A l'issue de cette étude, tous les paramètres ont été déterminés pour déposer un alliage 625 par LMD-p sur un acier A387. Ces paramètres sont rassemblés dans le Tableau III-3.

Tableau III-3. Paramètres de fabrication déterminés à l'issue de l'étude paramétrique dépôt d'alliage 625 sur substrat acier A387 par LMD-p.

Puissance (W)	1660
Vitesse (mm.min <sup>-1</sup> )	1950
Débit de poudre (g.min <sup>-1</sup> )	12
$\Delta XY$ (mm)	1,03
$\Delta Z$ (mm)	0,6
Stratégie de fabrication	Aller-Retour

Ces paramètres ont été utilisés pour fabriquer les coupons à architecture à gradient et de référence schématisés en *Figure III-9*. L'architecture à gradient, en *Figure III-9a*, est constituée de deux mélanges intermédiaires de compositions 20% Ni625 + 80% Fe et 80% Ni625 + 20% Fe. Ces mélanges sont déposés chacun sur deux couches, soit un total de quatre couches avec des compositions intermédiaires. Quatre couches d'alliage 625 sont ensuite déposées. Il est important de préciser que le changement de composition de la poudre d'apport implique une temporisation telle que la première couche de la nouvelle composition est déposée sur une surface froide. L'architecture de référence, représentée en *Figure III-9b*, est composée uniquement de quatre couches d'alliage 625 déposées directement sur le substrat en acier.

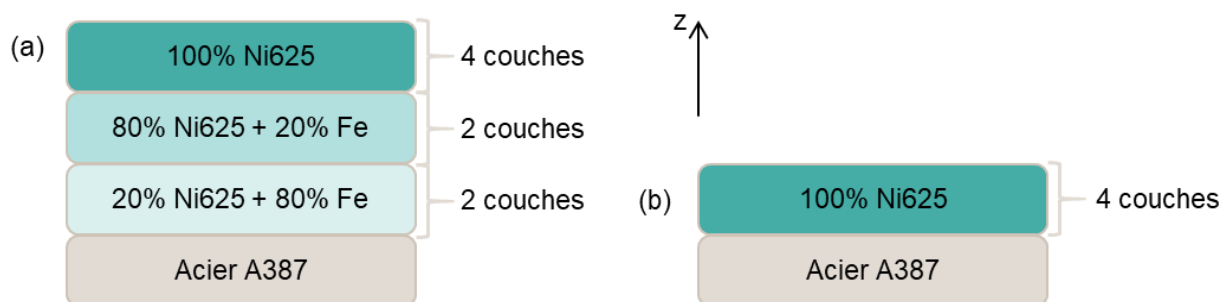


Figure III-9. Schémas des architectures (a) à gradient de composition et (b) de référence.

Le protocole détaillant la préparation des mélanges de poudres d'alliage 625 et de Fe pour les compositions intermédiaires qui constituent le gradient chimique est présenté en *Section II.2.3.2*. Avant la réalisation des coupons, des prélèvements de poudre en sortie de buse ont été réalisés pour les deux mélanges, 80% Ni625 + 20% Fe et 20% Ni625 + 80% Fe, dans le but de s'assurer de la composition du mélange de poudre projeté. Les analyses ont été réalisées par spectrométrie par fluorescence X et sont présentées en *Tableau II-4* et *Tableau III-5*, qui comparent les mesures expérimentales aux calculs théoriques.

Tableau III-4. Synthèse des résultats d'analyse élémentaire en % massique du mélange 80% Ni625+20% Fe.

% massique	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb	Mn	Si
Théorique	49,7	21,3	17,2	7,6	3,2	0,3	0,3
Fluorescence X	52,9	22,8	13,6	7,3	2,8	0,3	0,2

Tableau III-5. Synthèse des résultats d'analyse élémentaire en % massique du mélange 20% Ni625+80% Fe.

% massique	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb	Mn	Si
Théorique	12,4	80,3	4,3	1,9	0,8	0,1	0,1
Fluorescence X	19,59	74,9	2,73	1,8	0,7	0,1	0,1

Pour chacun des mélanges, les résultats montrent que les analyses par spectrométrie par fluorescence X réalisées sur les poudres présentent un écart relativement important par rapport à la composition théorique du mélange. Cet écart est visible notamment au niveau des teneurs en Ni, Fe et Cr. Toutefois, cet écart ne semble pas pouvoir s'expliquer par un mauvais dosage des poudres d'alliage 625 et de Fe. En effet, la teneur en Cr de chacun des mélanges est inférieure à la valeur théorique mais en parallèle la teneur en Fe est également inférieure à la valeur théorique. Finalement, il semble que la spectrométrie par fluorescence X ne soit pas adaptée pour déterminer la composition de ces mélanges de poudre. Ces résultats ont également été comparés aux résultats des analyses EDS réalisées lors des observations en coupe transverse des échantillons bruts de LMD-*p* en *Section III.2*.

Une fois les paramètres de fabrication déterminés et les matériaux (poudre, mélange et substrats) caractérisés, l'élaboration des coupons à architecture de référence et à gradient par procédé LMD-*p* a pu être lancée. Cependant, au cours des essais de fabrication du système à architecture à gradient de composition, de nombreux arrêts machine ont eu lieu. Les arrêts engendrés par la mise en sécurité de la machine ont été à l'origine de nombreux défauts au sein des coupons et n'ont pas permis d'achever la fabrication. Les coupons n'étaient donc pas utilisables pour poursuivre ces travaux avec les essais d'oxydation.

Pour rappel, au début de l'étude paramétrique, l'hypothèse avait été faite que les paramètres optimisés pour le couple : dépôt alliage 625 / substrat acier A387, allaient permettre également de déposer les couches de composition de mélange. Le fait que les coupons n'aient pas pu être fabriqués entièrement infirme cette hypothèse. Une nouvelle étude paramétrique a dû être menée.

### III.1.2 OPTIMISATION DES PARAMETRES DE FABRICATION POUR L'ÉLABORATION DU SYSTEME A GRADIENT ACIER A387 → ALLIAGE 625

Suite à l'arrêt anticipé de la fabrication du coupon à architecture à gradient, une nouvelle étude paramétrique a été réalisée pour le couple dépôt 20% Ni625 + 80% Fe / substrat acier A387. La composition de la poudre pour fabriquer les mono-cordons correspond ainsi à la première composition du système à gradient.

Pour cette nouvelle étude, il a été décidé de faire varier les paramètres P, V et Q uniquement dans la plage correspondant à la fenêtre opérationnelle identifiée en *Figure III-2* lors de l'étude paramétrique présentée en *Section III.1.1.1* pour le couple dépôt alliage 625 / substrat acier A387.

Le nouveau choix de la variation des paramètres est donc le suivant :

- $50 < P/V < 300 \text{ J.mm}^{-1}$  ;
- $4000 < P/Q < 10\,000 \text{ J.g}^{-1}$  ;
- $Q > 13 \text{ g.min}^{-1}$ .

Pour cette seconde étude, 5 puissances, 6 vitesses ainsi que 12 combinaisons de puissance et vitesse complémentaires ont été testées pour 3 débits différents, soit un total de 126 jeux de paramètres. L'objectif est d'assurer le choix des paramètres de construction pour la première composition. La stratégie de dépôt est la même que celle détaillée en *Section III.1.1.1* et illustrée en *Annexe 4*, elle a simplement été ajustée pour les nouveaux paramètres testés. La caractérisation des mono-cordons déposés a permis d'élaborer la cartographie procédé présentée en *Figure III-10*.

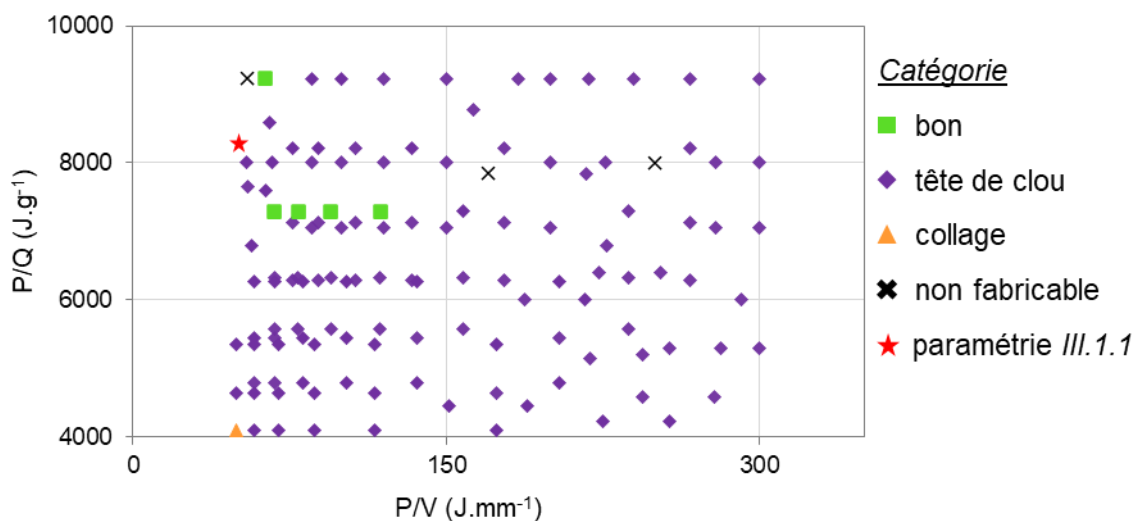
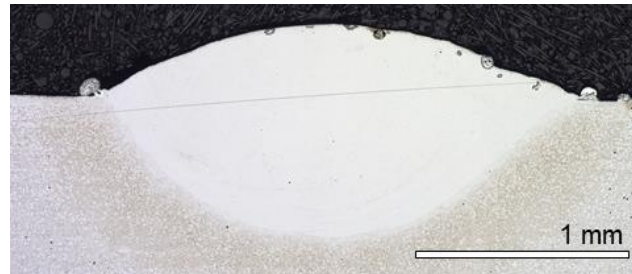


Figure III-10. Résultat de l'étude paramétrique recentrée dans la fenêtre de bon fonctionnement machine identifiée en *Section III.1.1.1* pour un dépôt 20% Ni625 + 80% Fe sur de l'acier A387.

Les résultats de cette seconde étude paramétrique recentrée au niveau de la fenêtre de bon fonctionnement de la machine montre un taux de réussite de fabrication de mono-cordons de presque 97%, validant ainsi la zone de bon fonctionnement de la machine BeAM Modulo 400 pour le couple de matériaux étudié. La combinaison de paramètres déterminée lors de la première étude paramétrique en *Section III.1.1.1*, pour le couple alliage 625 / acier A387, a été rajoutée sur la cartographie procédé. Il apparaît, à travers ces résultats, que la paramétrie précédemment déterminée se situe dans une zone de mono-cordons tête de clou. Ces résultats peuvent expliquer pourquoi ce jeu de paramètres n'a pas fonctionné pour la fabrication du mélange.

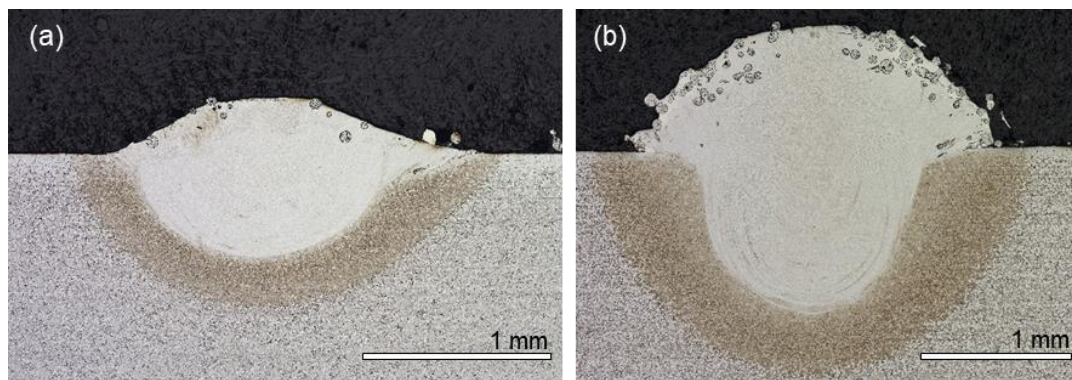
Cette seconde étude paramétrique a mis en avant l'existence d'une région où les combinaisons de paramètres testées permettent la fabrication de bons mono-cordons. A noter que les critères de sélections de « bon cordon » sont ceux de la *Section III.1.1.1* (avec  $D\% < 60$ ).

Parmi les bons mono-cordons identifiés, le jeu de paramètres  $P = 1580 \text{ W}$ ,  $V = 800 \text{ mm/min}$  et  $Q = 13 \text{ g/min}$ , dont la coupe transverse est présentée en *Figure III-11*, est retenu. La zone de « bons » mono-cordons est néanmoins relativement réduite. Un taux de bons cordons de 4 % n'est toujours pas suffisant pour proposer une étude sur l'influence des paramètres procédé sur les caractéristiques géométriques des mono-cordons.



*Figure III-11. Image en coupe transverse après attaque au réactif Nital 2% du mono-cordon dont les paramètres de fabrication correspondant seront utilisés pour toutes les fabrications de ces travaux.*

Cette cartographie montre également que 93% des mono-cordons fabriqués ont une morphologie de « tête de clou ». Toutefois, il a été possible de distinguer, au sein de cette catégorie, des morphologies de mono-cordons plus ou moins critiques. En effet, la fusion du substrat de certains mono-cordons tend vers celle d'un bon mono-cordon (*Figure III-12a*), i.e. sous tout le dépôt, alors que sur d'autres, la fusion du substrat se fait seulement dans la partie centrale sous le dépôt (*Figure III-12b*).



*Figure III-12. Morphologies de deux mono-cordons appartenant à la catégorie « tête de clou ».*

Une nouvelle cartographie procédé est alors présentée en *Figure III-13*. Celle-ci a été élaborée en distinguant deux catégories : la catégorie « tête de clou A », et la catégorie « tête de clou B », correspondants respectivement aux morphologies de la *Figure III-12a* et *Figure III-12b*. Grâce à cette distinction, il semble se dégager une zone de paramètres de fabrication adaptée au couple de matériaux correspondant aux grands rapports  $\frac{P}{Q}$  et aux petits rapports  $\frac{P}{V}$  dans la zone de bon fonctionnement machine. A partir de la nouvelle cartographie de la *Figure III-13*, des études complémentaires pourraient être entreprises afin de pouvoir avoir davantage de « bons » mono-cordons. En effet, au vue des capacités de régulation de la machine (sur  $P$  (20W), sur  $V$  (1 mm/min) et sur  $Q$  (1g/min)), il serait possible de cribler avec des pas plus fins pour resserrer la cartographie dans la zone d'intérêt identifiée. Un



modèle visant à prédire la morphologie d'un mono-cordon en fonction du jeu de paramètres utilisé pourrait alors être proposé.

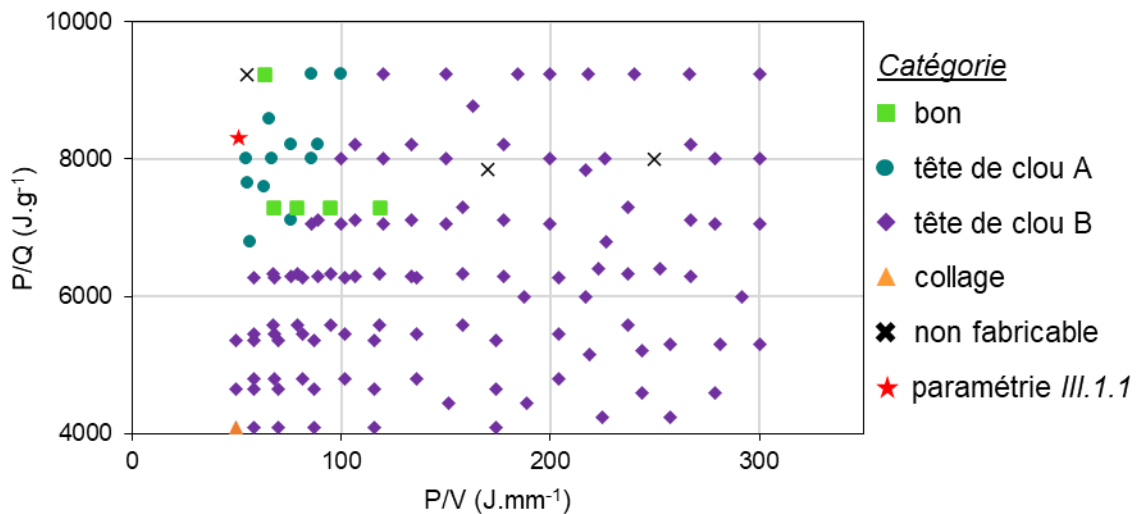


Figure III-13. Cartographie procédé présentée en Figure III-10 en distinguant les deux morphologies montrées en Figure III-12 au sein de la catégorie « tête de clou ».

A partir de la géométrie du mono-cordon (Figure III-11) correspondant au jeu de paramètres retenu, la valeur de  $\Delta XY$  déterminée est de 1,1 mm et la valeur de  $\Delta Z$  est de 0,4 mm. La stratégie de fabrication est la même que précédemment, une stratégie en aller-retour.

A l'issue de cette seconde étude pour un dépôt en 20% Ni625 + 80% Fe sur un substrat en acier A387, les paramètres de fabrication déterminés et utilisés pour l'élaboration des coupons sont regroupés dans le Tableau III-6.

Tableau III-6. Paramètres de fabrication déterminés à l'issue de l'étude paramétrique dépôt 20% Ni625 + 80%Fe sur substrat A387 par LMD-p.

Puissance (W)	1580
Vitesse (mm.min <sup>-1</sup> )	800
Débit de poudre (g.min <sup>-1</sup> )	13
$\Delta XY$ (mm)	1,1
$\Delta Z$ (mm)	0,4
Stratégie de fabrication	Aller-Retour

Cette étude a donc permis d'identifier un jeu de paramètres adapté pour déposer un mélange 20% Ni625 + 80% Fe sur un substrat en acier A387. Idéalement, et afin d'optimiser l'élaboration du système à gradient, il aurait été intéressant de réaliser cette étude pour les couples :

- dépôt 80% Ni625 + 20% Fe et substrat 20% Ni625 + 80% Fe ;
- dépôt alliage 625 et substrat 20% Ni625 + 80% Fe.

Cependant, la disponibilité limitée de la machine LMD-*p* et le temps imparti ont rendu impossible d'effectuer de telles expériences. Ainsi, le jeu de paramètres déterminé à partir de la seconde étude paramétrique est celui qui a été utilisé pour la réalisation de toutes les fabrications LMD-*p* qui suivront.

Finalement, les deux coupons, architectures de référence et à gradient, ont pu être fabriqués et aucun arrêt machine n'est apparu lors de la fabrication. Un contrôle visuel des coupons révèle un aspect homogène, sans pores ou fissures. Les fabrications ont été réalisées avec succès. La *Figure III-14* présente des photos des coupons à architectures à gradient et de référence.

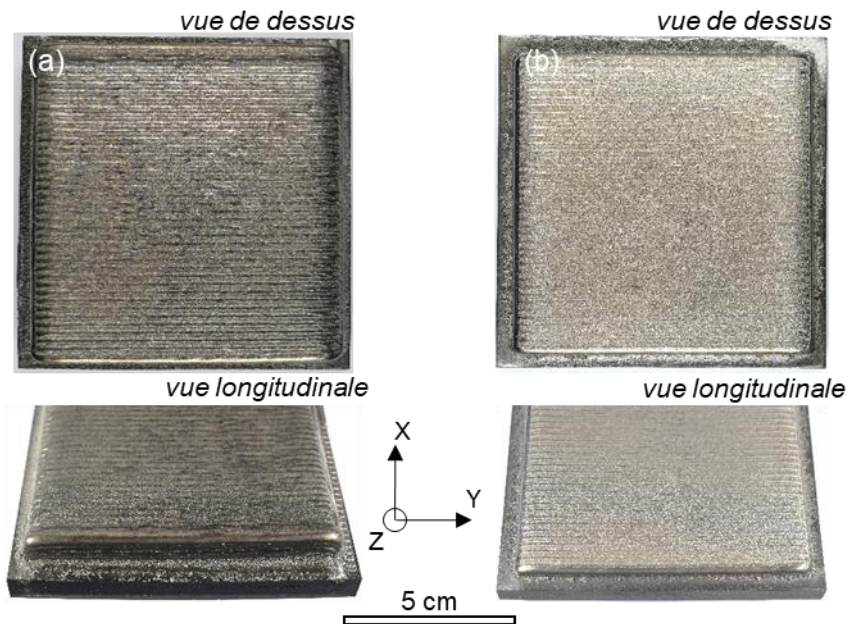


Figure III-14. Photos des coupons élaborés par LMD-*p* : (a) architecture à gradient, (b) architecture de référence.

## III.2 CARACTERISATION DES MATERIAUX ISSUS DE LMD-P

Cette section est consacrée à la caractérisation des échantillons à architecture de référence et à gradient dans l'état brut de fabrication. L'objectif est d'évaluer à la fois la santé matière des échantillons ainsi que la microstructure et les phases en présence à l'issue de la fabrication par LMD-*p*.

### III.2.1 ARCHITECTURE DE REFERENCE : DEPOT DIRECT D'ALLIAGE 625 SUR L'ACIER A387

#### III.2.1.1 Caractérisation globale

La *Figure III-15a* présente une reconstitution des métallographies optiques après attaque chimique aux réactifs Nital 2% du substrat en acier A387 et Adler du dépôt alliage 625. Les deux matériaux ne pouvant pas être attaqués grâce au même réactif. L'attaque chimique permet de distinguer clairement le substrat du dépôt. Les quatre couches d'alliage 625 déposées représentent un dépôt de 5,1 mm de hauteur.

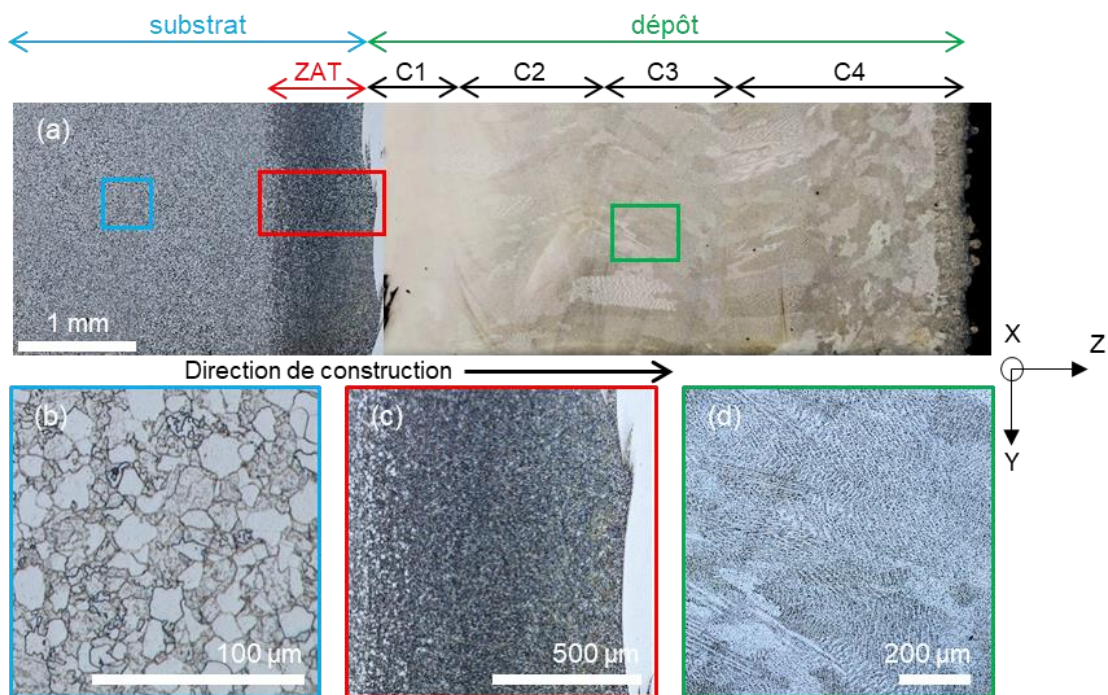
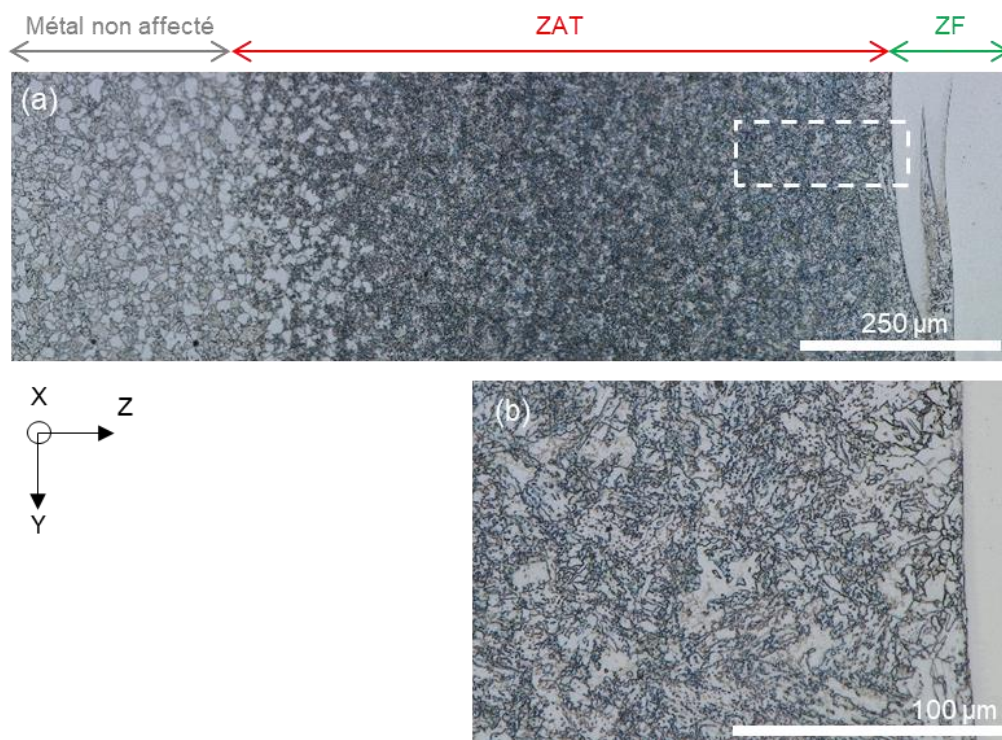


Figure III-15. Images au microscope optique après attaque chimique dans le plan YZ de l'architecture de référence à différentes échelles d'observation et à différents endroits de l'échantillon.

Au niveau du substrat, loin de l'interface avec le dépôt, l'acier A387 présente une microstructure ferrito-perlitique, montrée en *Figure III-15b*, résultant des traitements thermiques de normalisation et de revenu, à 940 et 740°C respectivement. Cette microstructure correspond à la microstructure initiale des substrats reçus et décrite en *Section II.2.2*. La *Figure III-15c* montre un changement de la microstructure de l'acier sur  $913 \pm 113 \mu\text{m}$  proche de l'interface, en considérant que l'interface n'est pas plane en raison de la morphologie des bains. Différents phénomènes liés aux

variations de températures sont susceptibles de se produire suite au passage du laser comme la fusion, la solidification, les transformations allotropiques, la diffusion [3]. Ces différents phénomènes peuvent alors être à l'origine de changements métallurgiques dans le substrat. La *Figure III-16* met en avant le changement de microstructure de l'acier A387 au niveau de l'interface avec le dépôt qui correspond à la zone affectée thermiquement. La ZAT est la partie du substrat qui est toujours restée à l'état solide mais qui a subi des transformations liées à la montée en température. Elle se distingue de la microstructure du substrat observée à cœur, qui n'a pas été affectée par l'augmentation de la température due au passage laser, et de la zone fondue (ZF), qui correspond au métal qui est passé à l'état liquide. Selon la température atteinte, différentes transformations microstructurales et/ou transformations de phase peuvent se produire.



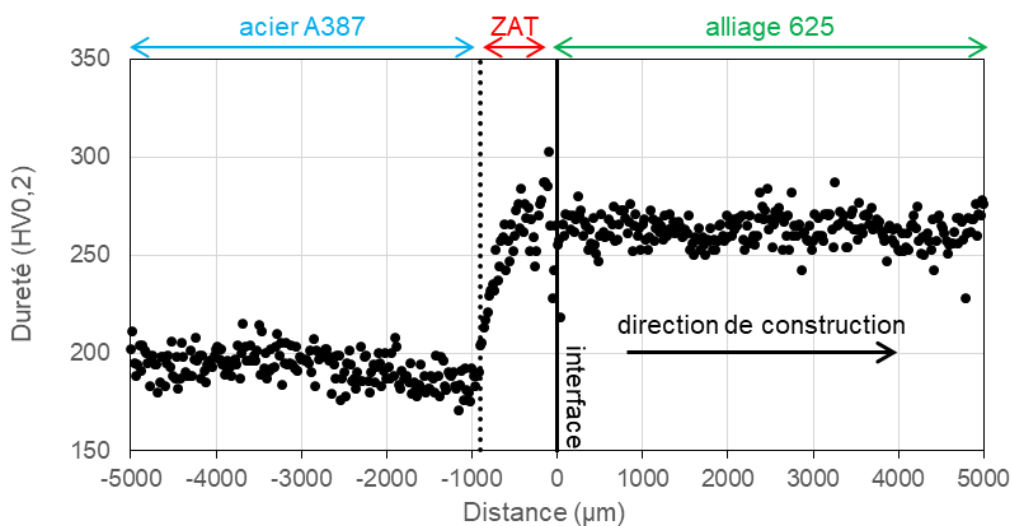
*Figure III-16. (a) Evolution de la microstructure de l'acier A387 au niveau de l'interface substrat/dépôt et (b) structure martensitique observée dans la zone identifiée en (a).*

La zone affectée thermiquement ne présente plus la microstructure ferrito-perlitique observée à cœur en *Figure III-15b*. Toutefois, une évolution de la microstructure avec des zones présentant des grains de tailles différentes est visible et similaire à celle observée dans la littérature pour un acier avec 2,25% massique de Cr et 1% massique de Mo issu de soudage [146–148]. Juste en dessous l'interface avec l'alliage 625, les observations par microscopie optique après attaque chimique montrent notamment la présence d'une structure martensitique visible sur la *Figure III-16b*.

Au niveau du dépôt, la *Figure III-15a* met en avant des différences de morphologie des grains. Dans le dépôt, les grains sont de forme colonnaire avec une croissance dans la direction Z de fabrication. En haut du dépôt, sur  $1,35 \pm 0,2$  mm sous la surface, les grains passent d'une morphologie colonnaire à

une forme équiaxe. De tous petits grains équiaxes sont observés sur  $270 \pm 75 \mu\text{m}$  juste en dessous de la surface. La *Figure III-15d*, réalisée à plus fort grandissement révèle la présence d'une sous-structure dendritique à l'intérieur de l'alliage 625 issu du procédé LMD-*p*.

Afin de caractériser les différences de microstructures, à travers une sollicitation mécanique simple, des essais de microdureté ont été réalisés sur toute la hauteur de l'échantillon, dépôt et substrat. Les résultats des essais de dureté sont présentés en *Figure III-17*. Loin de l'interface, l'acier A387 présente une dureté moyenne de  $195 \pm 15 \text{HV}_{0,2}$ , ce qui est en bon accord avec les données de la littérature [148]. Une augmentation de dureté importante est observée à partir de  $-900 \mu\text{m}$  et jusqu'à l'interface. Sur cette zone de  $900 \mu\text{m}$ , la dureté augmente graduellement jusqu'à atteindre des valeurs comprises entre 250 et  $300 \text{HV}_{0,2}$ . La profondeur de cette zone corrobore les observations précédemment détaillées de la *Figure III-16* qui montraient un changement de microstructure sur une distance équivalente. L'augmentation de la dureté de l'acier sous l'interface est liée au changement de microstructure de la zone affectée thermiquement. Le début de la ZAT est considéré selon un critère métallurgique qui prend en compte le début du changement de microstructure, comme illustré sur la *Figure III-16*, et l'augmentation de la dureté. Toutefois, avant l'augmentation de la dureté autour de  $-900 \mu\text{m}$ , il semble y avoir une légère baisse de dureté. Celle-ci pourrait être liée aux variations de température dans le substrat lors du passage du laser et donc rattachée à la ZAT. Cependant, la dispersion des données dans cette zone ne permet pas prendre en compte de façon précise la taille de cette zone et donc de l'inclure dans l'appréciation de la dimension de la ZAT.



*Figure III-17. Profil de dureté le long de l'architecture de référence.*

La dureté au niveau du dépôt ne présente pas de variation majeure. La dureté moyenne mesurée pour l'alliage 625 issu du procédé LMD-*p* est de  $263 \pm 17 \text{HV}_{0,2}$  en accord avec les résultats de Dinda et al. [46] qui ont mesuré une dureté de  $254 \pm 6 \text{HV}_{0,5}$  pour le même alliage issu du même procédé.

Afin de suivre l'évolution de la composition chimique de l'échantillon à architecture de référence dans le sens de fabrication, un profil MEB-EDS a été réalisé sur toute la hauteur de l'ensemble substrat + dépôt avec un pas de 30  $\mu\text{m}$ . Le choix a été fait de ne présenter que les teneurs en Fe et en Ni qui sont les éléments majoritaires de l'acier A387 et de l'alliage 625, respectivement. Les profils des éléments Fe et Ni, présentés en *Figure III-18*, montrent la variation très nette de composition entre le substrat et le dépôt dans le cas de l'AR. Loin de l'interface avec le substrat, la teneur en Fe mesurée dans le dépôt est celle attendue et mesurée dans le *Tableau II-1*. Néanmoins, malgré la variation rapide de la composition au niveau de l'interface entre les deux matériaux, la courbe du Fe ne se stabilise à 1,6 % massique (teneur en Fe de la poudre initiale) qu'à la quatrième couche. Cette teneur est illustrée par le trait rose en pointillé sur la *Figure III-18*. Il est toutefois possible de noter que la teneur en Fe maximale admissible par la norme ISO 2.4856 correspondant à un alliage 625 de 5 % massique (*Tableau I-3*), illustrée par le trait orange en pointillé, est atteinte dès la deuxième couche déposée.

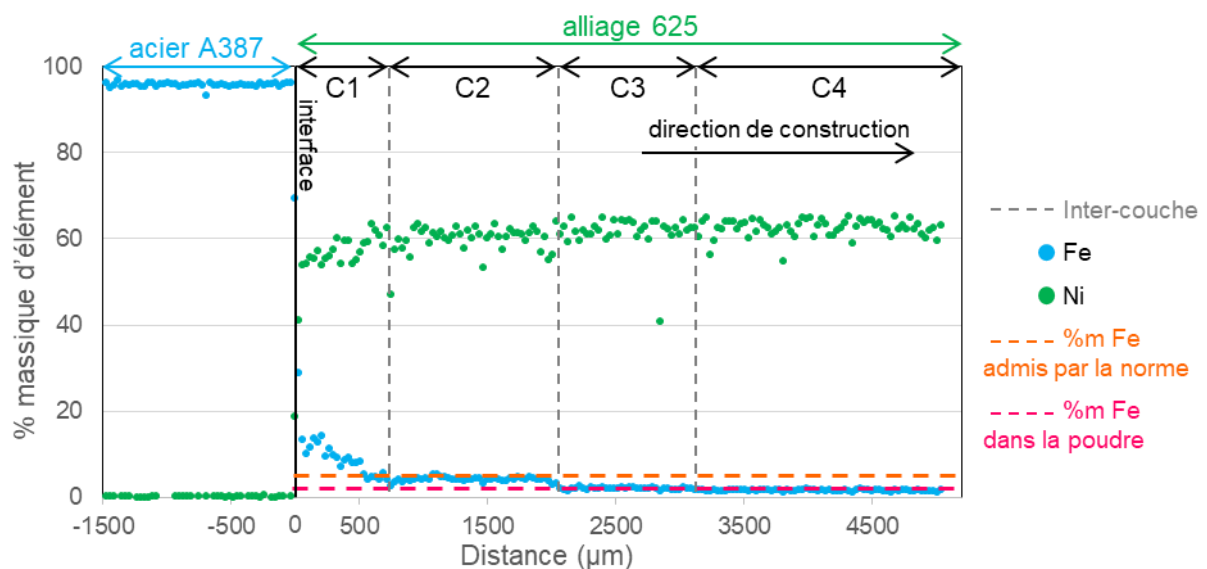


Figure III-18. Profil MEB-EDS montrant l'évolution de la teneur en Fe et en Ni le long de l'architecture de référence.

Les analyses MEB-EDS ont ainsi révélé que les trois premières couches déposées sont plus riches en Fe que la poudre d'apport. En effet, lors de la fabrication par procédé laser, une partie du substrat est aussi fusionnée pour garantir l'adhérence. La composition élémentaire du bain liquide est alors donnée par la proportion fondue de chaque matériau.

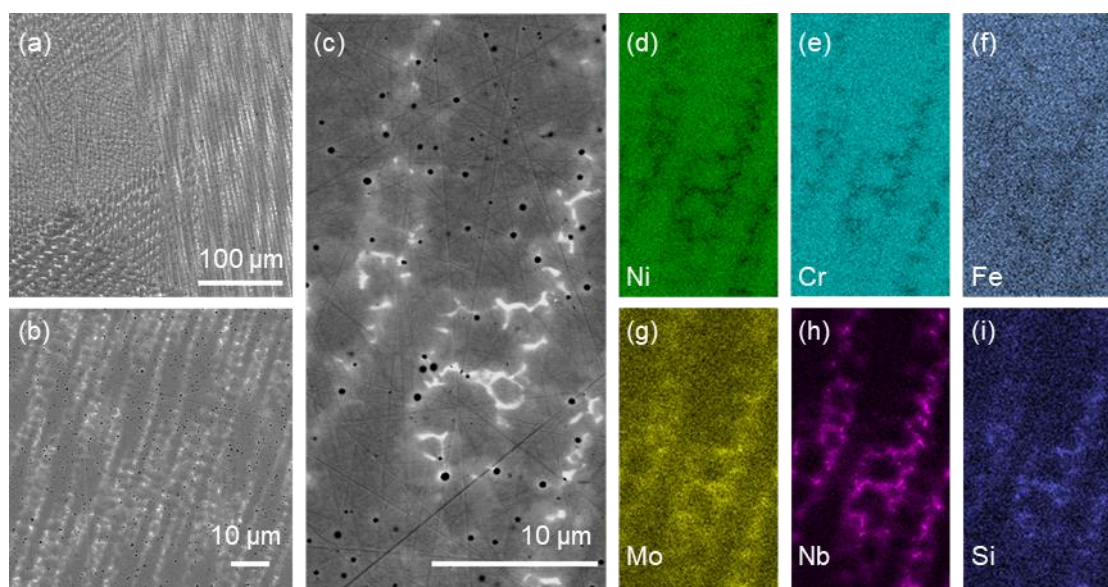
### III.2.1.2 Caractérisation du dépôt en alliage 625 élaboré par LMD-p

Des observations MEB-BSE dans le plan YZ sont réalisées dans la dernière couche, où la composition du dépôt est en accord avec la composition nominale de la poudre d'apport de l'alliage 625. Le *Tableau III-7* compare la composition déterminée par MEB-EDS après fabrication à celle de la poudre initiale. La composition à l'issue de la fabrication est bien la même que celle de la poudre initiale, indépendamment de la technique de caractérisation.

*Tableau III-7. Comparaison de la composition chimique de l'alliage 625 (en % massique) selon les différentes techniques de caractérisation (l'erreur donnée est l'écart type de la moyenne).*

Méthode de caractérisation	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	Mn	Si
Dépôt (MEB-EDS)	62,5	21,4	1,6	9,9	3,6	0,5	0,5
	±0,5	±0,2	±0,1	±0,2	±0,4	±0,03	±0,04
Poudre (ICP)	Bal.	21,9	1,5	9,2	3,6	0,41	n-d
Poudre (Spectroscopie de fluorescence X)	Bal.	20,6	1,4	10,3	4,1	0,37	0,32

Les images MEB, présentées en *Figure III-19a*, révèlent une structure dendritique et cellulaire typique de la fabrication par LMD-p [42,46,73,85,149]. La distance mesurée entre les bras secondaires de dendrites (SDAS) est de l'ordre de  $3,6 \pm 0,5 \mu\text{m}$ , soit en bon accord avec les valeurs de SDAS comprises entre 1 et  $6 \mu\text{m}$  rapportées par la littérature pour ce procédé [46,52,150].



*Figure III-19. (a,b,c) Images MEB-BSE de l'alliage 625 brut de fabrication LMD-p à différents grossissements révélant la structure dendritique et cartographie EDS correspondantes des éléments : Ni (d), Cr (e), Fe (f), Mo (g), Nb (h) et Si (i).*

L'image MEB-BSE à fort grossissement présentée en *Figure III-19c* montre également des phases secondaires qui ressortent avec un contraste plus clair que celui de la matrice, ainsi que des inclusions de forme sphérique qui apparaissent avec un contraste foncé.

Les inclusions sphériques sont distribuées aléatoirement dans l'alliage 625 LMD-*p* au niveau des dendrites et des espaces interdendritiques. Des analyses qualitatives en EDS ont montré que ces inclusions étaient des oxydes contenant plusieurs éléments : Al, Ti, Si et Mn. La littérature rapporte la présence de ces inclusions d'oxydes complexes pour de nombreux matériaux issus de procédés de fabrication additive [151–154]. L'origine de la contamination du matériau par l'oxygène peut être multiple. Elle peut notamment intervenir lors de la fabrication de la poudre ou lors du procédé LMD-*p* qui se fait sous atmosphère protectrice d'argon qui contient quelques impuretés comme l'oxygène, l'azote ou la vapeur d'eau [154]. Ces impuretés réagissent avec les éléments non nobles pour former des oxydes ou des nitrures.

Les cartographies MEB-EDS présentées en *Figure III-19c-h* révèlent que les dendrites de l'alliage 625 LMD-*p* sont majoritairement composées de Ni et de Cr et les espaces interdendritiques sont principalement enrichis en Nb et Mo et dans une moindre mesure en Si. Il faut noter qu'en raison de la proximité des raies K du Nb et du Mo, les analyses EDS sont réalisées en considérant uniquement la raie L $\beta$  du Mo. Le *Tableau III-8* compare les compositions mesurées dans les dendrites et au niveau des espaces interdendritiques. Afin de ne pas perturber les mesures au niveau des espaces interdendritiques, celles-ci ont été effectuées en veillant à éviter les phases secondaires. Les résultats obtenus sont en accord avec les cartographies MEB-EDS présentées en *Figure III-19* et les données de la littérature [55,62].

*Tableau III-8. Composition moyenne des dendrites et des espaces interdendritiques mesurée par MEB-EDS dans l'alliage 625 LMD-*p* (l'erreur donnée est l'écart type de la moyenne).*

%at.	Ni	Cr	Fe	Si	Mo	Nb
Dendrites	65,7	25,5	2,4	0,1	5,7	0,6
	$\pm 0,6$	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	-0,1/+0,2	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$
Espaces interdendritiques	61,8	25	1,9	0,4	6,8	4,1
	$\pm 0,8$	$\pm 0,5$	$\pm 0,7$	-0,4/+0,5	$\pm 0,5$	$\pm 0,3$

L'enrichissement dû à la ségrégation en éléments tels que le Nb, le Mo et le Si dans les régions interdendritiques peut conduire à la précipitation de phases secondaires dans ces zones. Afin d'identifier la nature de ces phases observées dans ces régions interdendritiques en *Figure III-19*, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées. Cependant, probablement en raison de la fraction volumique trop faible des phases secondaires ou de leur trop petite taille, cette technique n'a permis d'identifier que la matrice  $\gamma$ . En effet, la fraction surfacique de ces phases a été déterminée par analyse d'image à l'aide du logiciel ImageJ grâce à un seuillage manuel qui permet d'isoler ces précipités de la matrice comme illustré en *Figure III-20*. La fraction surfacique de phases secondaires déterminée de manière statistique à partir de trois micrographies différentes est de  $1,7 \pm 0,3$  %. Il est ensuite considéré que la fraction surfacique est égale à la fraction volumique.



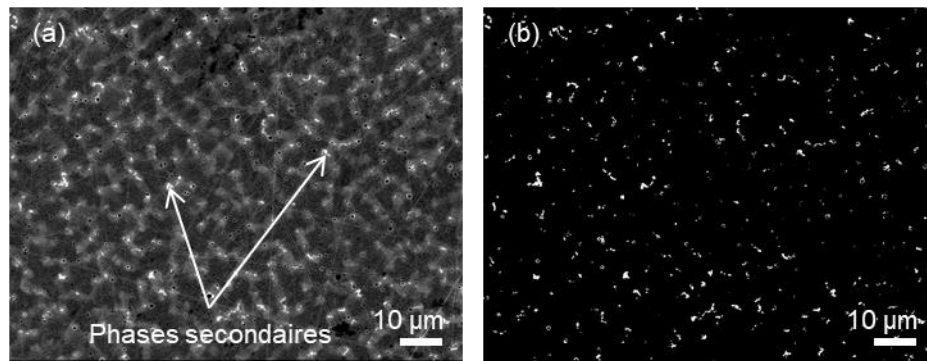


Figure III-20. Illustration du traitement d'image effectué sur ImageJ pour déterminer la fraction surfacique de phases secondaires dans l'alliage 625 fabriqué par LMD-p : (a) image MEB-BSE et (b) image binaire après traitement d'image.

Des cartographies MEB-EDS ont été réalisées à forts grossissements et à une tension d'accélération de 7 keV pour limiter la taille de la poire d'analyse. Les cartographies X présentées en Figure III-21 ont été réalisées sur une phase secondaire présente au niveau d'un espace interdendritique. Il apparaît que ces phases sont en fait de natures différentes, certaines très enrichies en Nb et d'autres qui contiennent du Si, du Mo et du Nb.

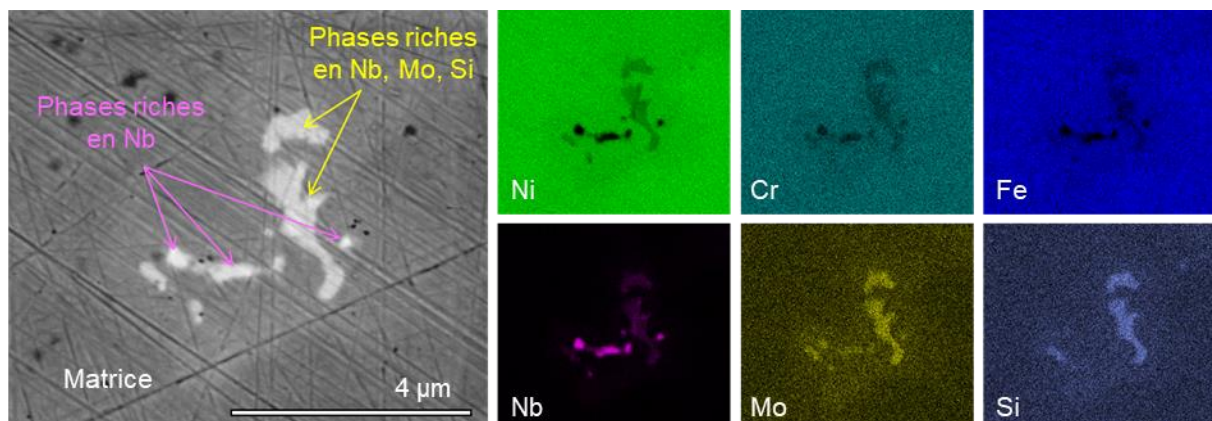


Figure III-21. Cartographies élémentaires MEB-EDS de précipités observés dans l'alliage 625 issu du procédé LMD-p.

Des analyses MEB-EDS ont également été réalisées sur les différentes phases identifiées. En raison de leur dimension inférieure au micromètre, les résultats de ces analyses ne donnent qu'une information semi-quantitative quant à la composition des phases. Des pointés dans les mêmes conditions d'analyse ont également été réalisés dans la matrice. Ces résultats serviront à titre de comparaison de la composition des phases à celle de la matrice. Les résultats de ces analyses MEB-EDS dans les différentes phases sont présentés en *Tableau III-9* et confirment les enrichissements observés sur la *Figure III-21* : en Nb pour certains précipités et en Mo, Nb et Si pour d'autres précipités. A partir de ces analyses et d'après les études de la littérature portant sur l'alliage 625 issu de procédés laser, plusieurs phases sont susceptibles d'être présentes à l'état brut de fabrication : les phases de Laves avec une structure  $A_2B$  ( $A=Ni/Cr/Fe$ ,  $B=Nb/Mo/Ti/Si$ ), les carbures  $MC$  (avec  $M=Nb/Ti$ ) ou la phase  $\delta$  avec une structure  $A_3B$  ( $A = Ni/Cr/Fe$ ,  $B=Nb/Mo/Si$ ) [51,80,151].

Tableau III-9. Analyses EDS des précipités de phases secondaires observés dans la matrice d'alliage 625.

%at.	Si	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo
Phases riches en Nb	1,4 ±0,1	20,2 ±1,3	1 ±0,1	38,2 ±4	32,9 ±3,4	6,6 ±0,7
Phases riches en Nb, Mo et Si	4,8 ±0,9	19,5 ±2,3	1 ±0,3	50,6 ±1,9	12 ±1,8	12,1 ±1,7
Matrice	0,9	25,2	1,9	64	2	6,1

En raison de leur faible fraction volumique et du fait que ces phases soient très fines par rapport au volume d'interaction faisceau/matière, leur détection et leur identification est rendue difficile au MEB-EDS. De plus, le C n'étant pas dosé par MEB-EDS, l'identification d'éventuels carbures par l'intermédiaire de cette technique n'est pas possible. Toutefois, ces caractérisations ont permis d'identifier des phases potentielles permettant de réaliser des analyses plus fines au MEB-EBSD. La cartographie de phase obtenue par EBSD est présentée en *Figure III-22*. Ces résultats révèlent la présence de phases de Laves (correspondant aux précipités riches en Mo, Nb, Si) et des carbures NbC (précipités riches en Nb). Les phases identifiées lors des analyses MEB-EDS à basse tension d'accélération corroborent les résultats des analyses MEB-EBSD basées la structure cristallographique des phases, assurant ainsi la fiabilité de ces résultats.

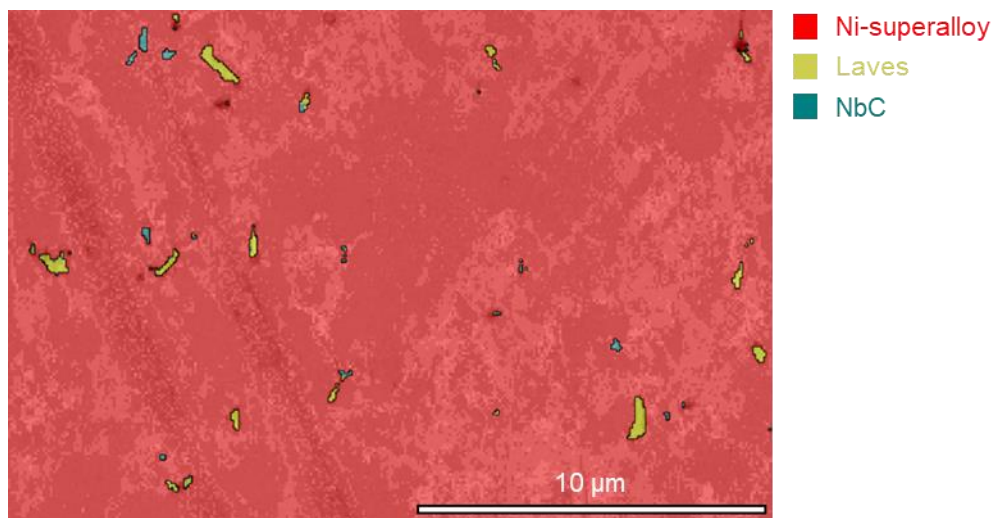


Figure III-22. Cartographie de phase en MEB-EBSD de l'alliage 625 LMD-p.

Finalement, à partir des différentes observations et caractérisations réalisées, il a été montré que l'alliage 625 brut de fabrication LMD-p présente une structure dendritique et cellulaire dont les espaces interdendritiques sont enrichis en Nb, Mo et Si et contiennent des phases secondaires identifiées comme étant des phases de Laves, rapportées dans la littérature pour l'alliage 625-LMD-p [52,53], et des carbures NbC. Bien que les carbures NbC ne soient pas rapportés dans la littérature pour le procédé LMD-p, cette phase est toutefois observée dans la métallurgie de l'alliage 625 [51]. Les résultats obtenus à l'issue de cette étude sont donc en plutôt bon accord avec les résultats de la littérature portant sur le même alliage et le même procédé de fabrication.

### III.2.2 ARCHITECTURE A GRADIENT : ACIER A387 → ALLIAGE 625

#### III.2.2.1 Caractérisation globale

Les images en coupe transverse au microscope optique après attaque chimique des échantillons à architecture à gradient (AG) brut de fabrication LMD-*p*, réalisées dans les plans YZ et XZ, sont présentées en *Figure III-23a,b*. La hauteur totale du dépôt est de 11 mm. Grâce à l'attaque chimique, il est possible de bien distinguer chacune des compositions qui constituent l'architecture à gradient. Au sein des compositions avec 100% et 80% en masse de Ni625, aucun défaut de type fissure n'est observé dans et entre les couches. Pour ce qui est des couches avec 20% en masse de Ni625, des grains de poudre mal fusionnés et des fissures sont visibles sur la *Figure III-23c*.

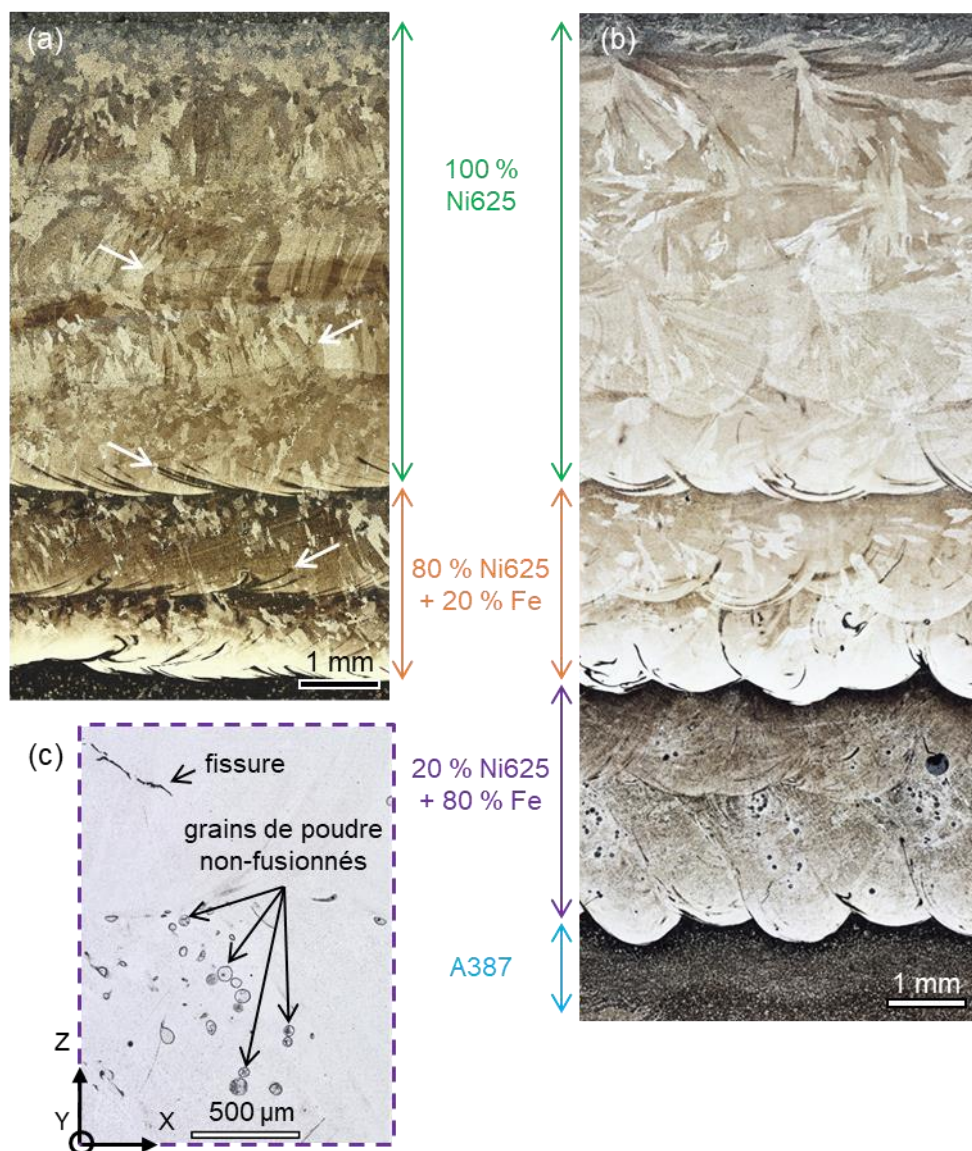
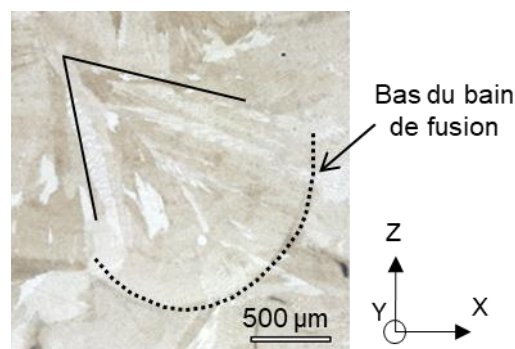


Figure III-23. Images en coupe transverse après attaque chimique de l'échantillon à architecture à gradient dans les plans (a) YZ et (b) XZ et (c) défauts présents au niveau des couches de mélange 20% Ni625 + 80% Fe.

L'observation dans le plan YZ (*Figure III-23a*), qui est le plan parallèle à la direction du passage laser, montre une vue longitudinale des cordons déposés successivement. Le bas des bains de fusion, qui sont des zones d'hétérogénéité chimique, est bien révélé par l'attaque chimique. Ces zones, indiquées par des flèches blanches sur la *Figure III-23a*, sont dues aux mouvements dans le bain liquide appelés « effet Marangoni » [14]. La microstructure du dépôt dans le plan XZ, qui correspond au plan perpendiculaire à la direction du déplacement de la source laser, est présentée en *Figure III-23b*. Elle est différente de celle du plan YZ. En effet, dans le plan YZ, parallèle aux cordons, les grains sont à la fois colonnaires et équiaxes selon la position en Z dans le dépôt alors que, dans le plan XZ, perpendiculaire aux cordons, les grains croissent vers le centre du bain et forment une structure en « V inversé », comme mis en avant en *Figure III-24*.



*Figure III-24. Structure en « V inversé » liée à la croissance colonnaire des grains du bas vers le centre du bain de fusion.*

Les cartographies EBSD d'orientation réalisées au niveau des quatre couches d'alliage 625 de l'AG sont présentées en *Figure III-25* et confirment les différentes morphologies de grains observées par microscopie optique. La formation de grains colonnaires dans les couches est mise en évidence, ainsi que la présence d'une bande de grains fins et équiaxes en haut de chaque couche et surtout en haut du dépôt (4<sup>ème</sup> couche).

Les deux morphologies de grains identifiées sont celles généralement observées à l'issue de la solidification [155]. De manière générale, la croissance équiaxe résulte d'une solidification « libre » alors que la croissance colonnaire résulte d'une solidification dirigée. Au cours de la solidification, l'interface solide/liquide peut avoir différentes morphologies. La forme du front de solidification et la taille de la microstructure issue de la solidification dépendent majoritairement du gradient de température ( $G$ ) et de la vitesse de solidification ( $V$ ) [56]. Les valeurs de  $V$  et  $G$  varient de façon importante lors de la fabrication, car influencées par de nombreux paramètres (géométrie du dépôt, vitesse de dépôt, temporisation entre les couches...) et peuvent amener à des Transitions Colonnaire à Equiaxe (TCE) [53,156], comme observé en *Figure III-25*. A noter que la zone de grains fins équiaxes située en haut du dépôt, dont l'épaisseur est inférieure à 300 µm, sera enlevée dans la suite de ce travail, lors de la préparation par polissage des échantillons en vue des essais à haute température.

Les cartographies EBSD d'orientation de la *Figure III-25* mettent aussi en avant une orientation des grains colonnaires, présentant une déviation d'environ 20° par rapport à la verticale. Le changement

d'orientation des grains entre les couches successives avec une construction en « zig-zag » est directement lié à la stratégie de fabrication qui se fait par « aller-retour » d'une couche à l'autre, comme indiqué par les flèches situées sous le numéro des couches de la *Figure III-25*. Cet effet « zig-zag » est directement lié au flux de chaleur, qui est aussi influencé par le cordon déposé précédemment. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature par des auteurs ayant utilisé la même stratégie de fabrication [46,53,157].

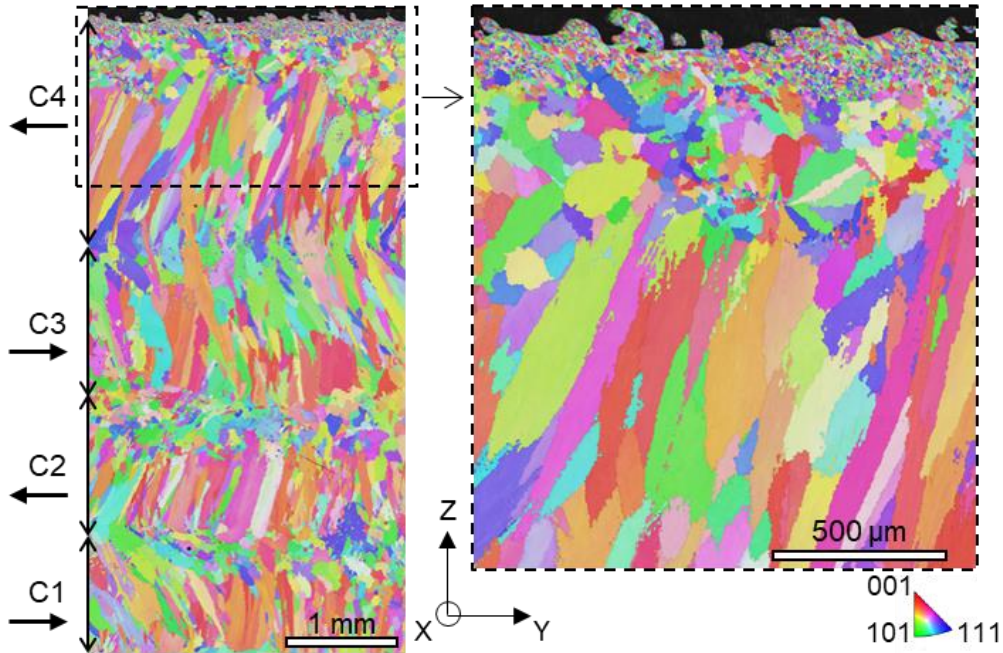


Figure III-25. Cartographie EBSD d'orientation réalisée au niveau des quatre couches d'alliage 625 – LMD-p.

Comme pour les échantillons à architecture de référence (AR), des essais de microdureté ont été réalisés pour caractériser l'état brut de fabrication de l'échantillon AG. Le résultat du profil de microdureté est présenté en *Figure III-26*.

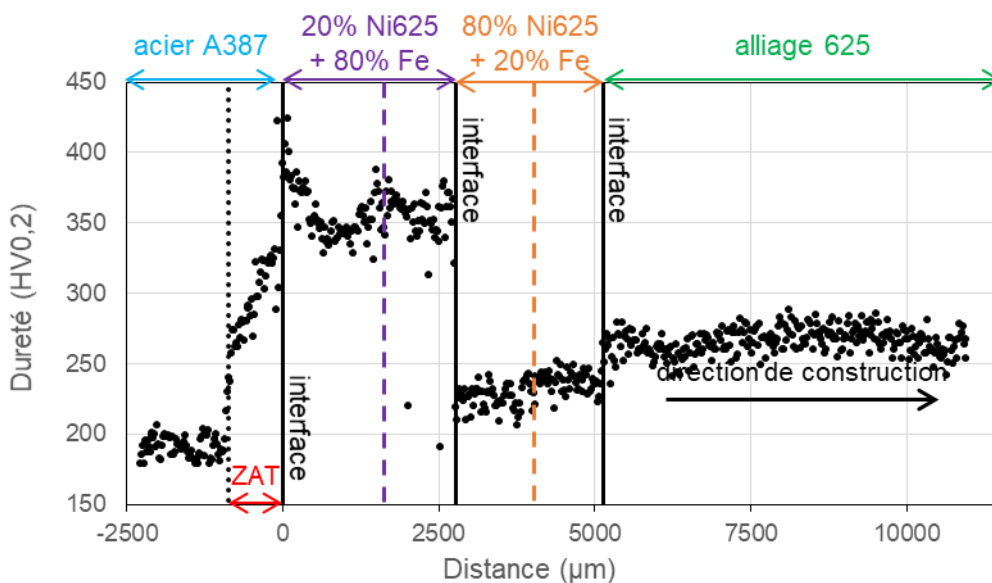
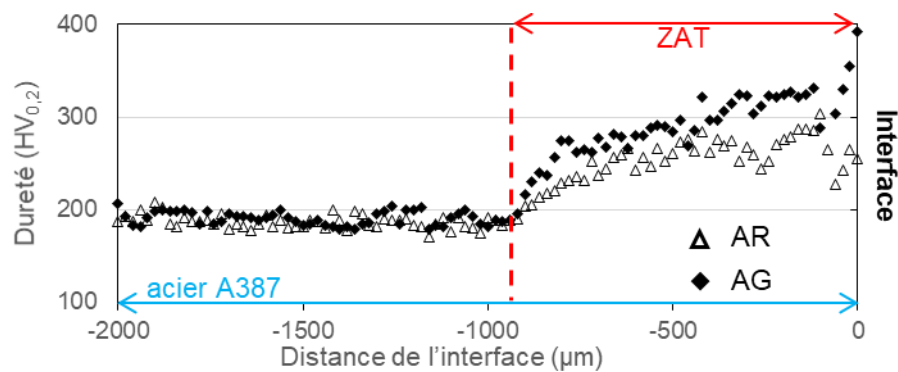


Figure III-26. Profil de dureté le long de l'architecture à gradient.

Les duretés moyennes à cœur de l'alliage 625 et de l'acier A387 sont de  $267 \pm 17 \text{ HV}_{0,2}$  et  $191 \pm 14 \text{ HV}_{0,2}$  respectivement. Ces valeurs sont similaires à celles des échantillons AR. Du côté de l'acier, à  $920 \mu\text{m}$  de l'interface entre l'acier A387 et la composition 20% Ni625 + 80% Fe, la dureté augmente graduellement de 200 à  $330 \text{ HV}_{0,2}$  ce qui correspond à la zone affectée thermiquement, similaire à celle observée pour l'architecture de référence en *Figure III-16a*.

La *Figure III-27* compare les zones affectées thermiquement des deux architectures AR et AG. La profondeur des zones affectées thermiquement est similaire pour les deux architectures. Toutefois, bien que l'évolution de la dureté se fasse de façon graduelle pour AG et AR, la dureté mesurée dans la ZAT est plus élevée pour AG. Au cours de la fabrication, la chaleur accumulée par les coupons n'a pas été la même pour les deux architectures. Dans le cas de l'AR, les quatre couches d'alliage 625 ont été déposées en continu, contrairement à l'AG où les deux couches avec 20% en masse de Ni625 ont été déposées, puis la pause nécessaire au changement de poudre d'apport a laissé le temps au coupon de refroidir. En lien avec les travaux de Hu et *al.* [53], la profondeur de métal affectée par le passage du laser augmente avec l'augmentation de la température dans la pièce. Ainsi, la ZAT de l'AR a dû être plus adoucie que celle de l'AG dû au dépôt en continu des couches.



*Figure III-27. Comparaison de la dureté au niveau de la zone affectée thermiquement entre les deux architectures.*

Dans les deux couches du mélange 20% Ni625 + 80% Fe, la dureté mesurée est nettement plus élevée que dans le reste de l'échantillon et présente d'importantes variations. Dans la première couche de 20% Ni625 + 80% Fe, à l'interface avec l'acier, la dureté atteint un pic à  $425 \text{ HV}_{0,2}$ . Après ce pic, la dureté de la première couche diminue graduellement jusqu'à atteindre  $330 - 350 \text{ HV}_{0,2}$ . L'interface entre les deux couches de cette composition, représentée par le trait violet en pointillés sur la *Figure III-26*, correspond à un nouveau pic de dureté, à  $388 \text{ HV}_{0,2}$ . Dans la seconde couche, la dureté diminue jusqu'à une valeur moyenne de  $356 \pm 13 \text{ HV}_{0,2}$ . Lors du passage dans la composition contenant à 80% en masse d'alliage 625, la dureté moyenne dans la première couche est de  $226 \pm 16 \text{ HV}_{0,2}$ . Dans la seconde couche, la dureté moyenne est de  $237 \pm 15 \text{ HV}_{0,2}$ , soit une légère augmentation par rapport à la première couche.

L'évolution de la composition du dépôt le long de l'échantillon à architecture à gradient a été suivie par un profil MEB-EDS des éléments Fe et Ni. Ces analyses sont présentées en *Figure III-28* et sont comparées aux teneurs théoriques en Ni et en Fe de chaque mélange représentées par les lignes en

pointillées rose et violet.

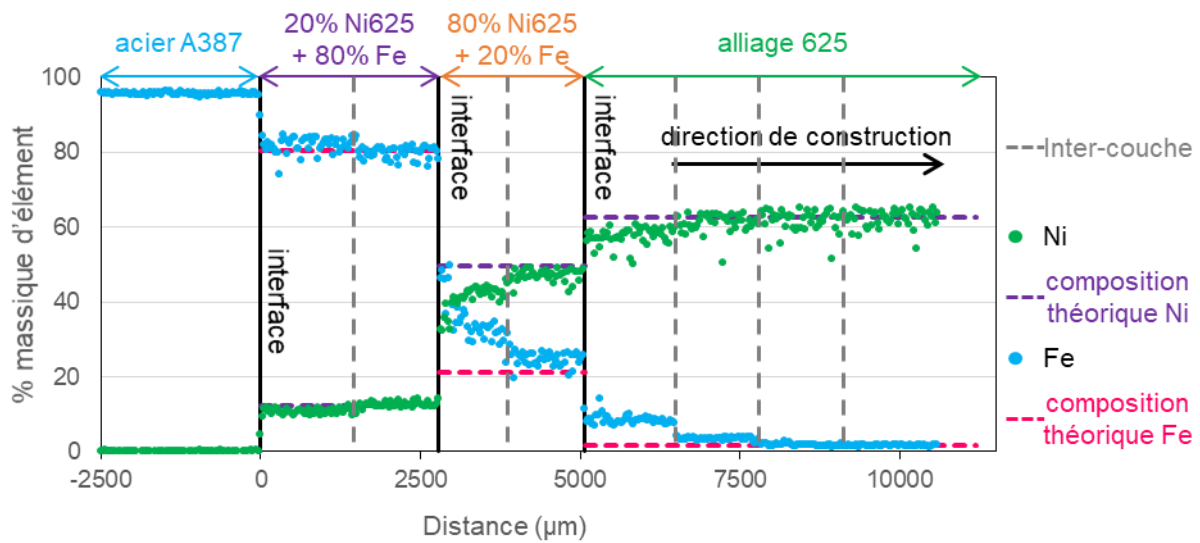


Figure III-28. Profil MEB-EDS montrant l'évolution de la teneur en Fe et en Ni le long de l'architecture à gradient.

Les analyses MEB-EDS dans la première composition intermédiaire contenant 20% en masse de Ni625 montrent que la composition en Fe et Ni théorique du mélange souhaité est atteinte lors du dépôt de la seconde couche. Le *Tableau III-10* rapporte les teneurs en Ni et en Fe dans chaque couche et les compare à la valeur théorique.

Tableau III-10. Comparaison des teneurs (en % massique) en Ni et en Fe dans les couches du mélange 20% Ni625 + 80%Fe.

	Composition théorique	Composition 1 <sup>ère</sup> couche	Composition 2 <sup>nde</sup> couche
Ni	12,4	10,6 ±1,1	12,7 ±1,3
Fe	80,3	81,9 ±4,1	79,8 ±3,3

La composition chimique globale des couches du mélange 20% Ni625 + 80% Fe, relativement similaire, ne semble pas être en lien avec les variations de dureté. L'origine de ces variations est alors certainement due à des différences de microstructure.

La *Figure III-28* montre que le second mélange, contenant 80% en masse d'alliage 625, présente un écart important entre la composition mesurée par MEB-EDS et la composition théorique (49,2% Ni et 21,3% Fe). Cette différence est notamment visible au niveau de la première couche déposée qui présente une teneur en Fe qui évolue de 50 à 28% massique entre le bas et le haut de la couche. Cette forte variation de teneur en Fe peut s'expliquer par la forte différence de composition par rapport à la couche précédente. De plus, le profil EDS montre que la seconde couche ne permet pas d'atteindre réellement la composition théorique voulue pour le mélange puisque la teneur en Fe mesurée en haut de la seconde couche est de 25% massique, contre 21,3% massique attendu.

Les fortes différences de compositions observées entre les deux couches fabriquées à partir du mélange 80% Ni625 + 20% Fe peuvent en partie expliquer le changement de dureté observé en *Figure III-26*. Il résulte que, plus la fraction d'alliage 625 dans le mélange est élevée, plus la dureté augmente. L'ajout d'alliage 625 augmente les teneurs en Cr et Mo, qui participent au durcissement par solution solide de la matrice, et de la fraction volumique de phases secondaires susceptibles de se former.

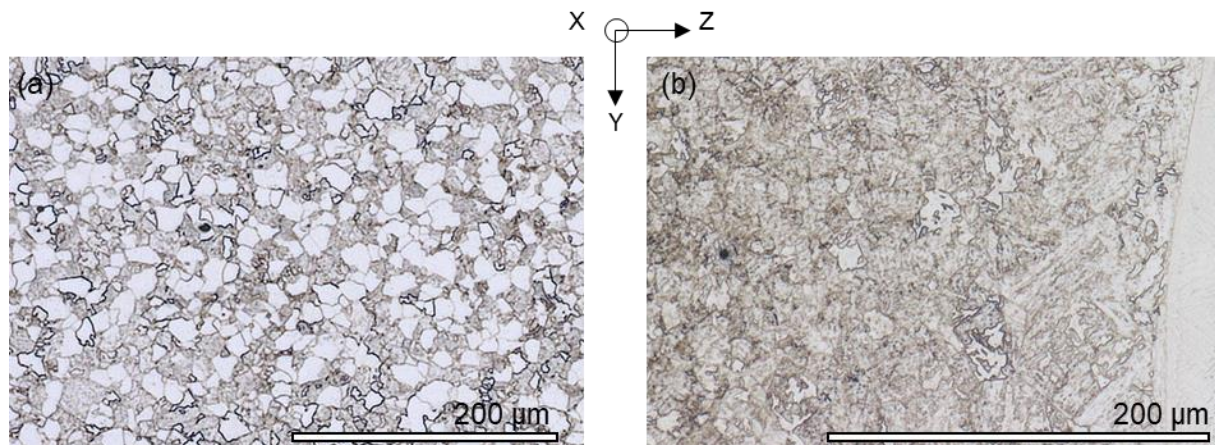
Les teneurs en Ni et Fe des quatre couches d'alliage 625 sont présentées dans le *Tableau III-11* pour chaque couche déposée. L'ajout des deux compositions intermédiaires n'a pas permis d'atteindre la composition théorique plus rapidement que dans le cas de l'échantillon AR. En effet, la composition (à 80% en masse d'alliage 625) sur laquelle sont déposées les quatre couches d'alliage 625 étant plus proche pour l'AG que pour l'AR, il était attendu que la teneur en Fe se stabilise à la valeur théorique de 1,6 % massique sur un nombre inférieur de couches. Néanmoins, comme pour l'AR, cette valeur n'est atteinte qu'à la quatrième couche de l'AG.

*Tableau III-11. Comparaison des teneurs (en % massique) en Ni et en Fe dans les couches 100% Ni625.*

	Théorique	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	4 <sup>ème</sup> couche
Ni	62,7	57,4 ±4,6	61 ±5	61,7 ±5,5	62,3 ±4,5
Fe	1,6	8,5 ±2,4	3,7 ±2	1,9 ±0,8	1,6 ±0,3

### III.2.2.2 Caractérisation des microstructures du dépôt

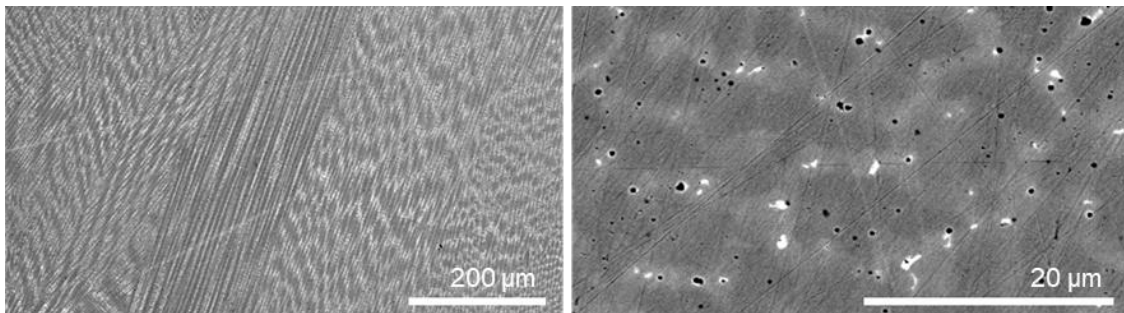
Les microstructures des parties en acier A387 et en alliage 625 des échantillons à architecture à gradient sont similaires à celles des échantillons à architecture de référence. La *Figure III-29* révèle la microstructure de l'acier A387 à cœur et proche de l'interface avec la première composition du gradient, 20% Ni625 + 80% Fe. Le changement de microstructure entre ces deux zones correspond à la formation de la zone affectée thermiquement due à l'augmentation locale de la température lors du passage du laser.



*Figure III-29. Images MO après attaque au Nital 2% de la microstructure de l'A387 (a) à cœur et (b) à l'interface avec le mélange 20% Ni625 + 80% Fe.*



La *Figure III-30* présente la microstructure observée à différents grossissements de l'alliage 625. Une structure dendritique et cellulaire est mise en évidence, avec la présence de phases secondaires identifiées comme des phases de Laves et des carbures NbC (*Section III.2.1.2*).



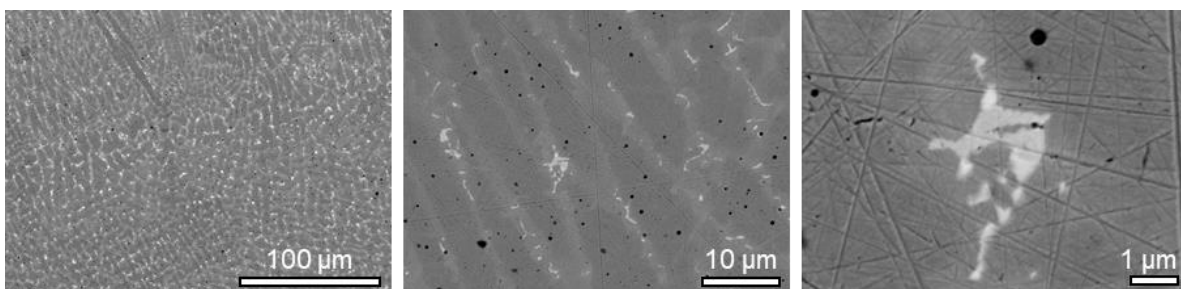
*Figure III-30. Images MEB-BSE de l'alliage 625 – LMD-p à différents grossissements.*

Les analyses MEB-EDS visant à vérifier que la composition du mélange 80% Ni625 + 20% Fe est bien la même que la composition théorique sont présentées en *Tableau III-12*. Il apparaît que la composition de la seconde couche du mélange n'est pas celle attendue car elle présente une quantité de Fe trop importante. Toutefois, le problème ne semble pas venir d'une mauvaise proportion de mélange car les rapports  $\frac{Ni}{Cr}$  théorique et mesuré par EDS sont similaires. L'écart semblerait être surtout lié au phénomène de dilution.

*Tableau III-12. Synthèse des résultats d'analyse élémentaire en % massique du mélange 80% Ni625 + 20% Fe.*

% massique	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb	Mn	Si
Théorique	49,7	21,3	17,2	7,6	3,2	0,3	0,3
EDS	46,9 ±3,2	24,9 ±4,3	16,4 ±1,3	7,8 ±2,3	3,4 ±4,5	0,3 ±0,5	0,3 ±0,2

Les observations MEB-BSE présentées en *Figure III-31* mettent en avant une structure dendritique et cellulaire. A travers les observations à plus forts grossissements, il est possible de remarquer la présence d'inclusions et de phases secondaires. Ces dernières sont situées préférentiellement au niveau des espaces interdendritiques enrichis en Mo, Nb et Si.



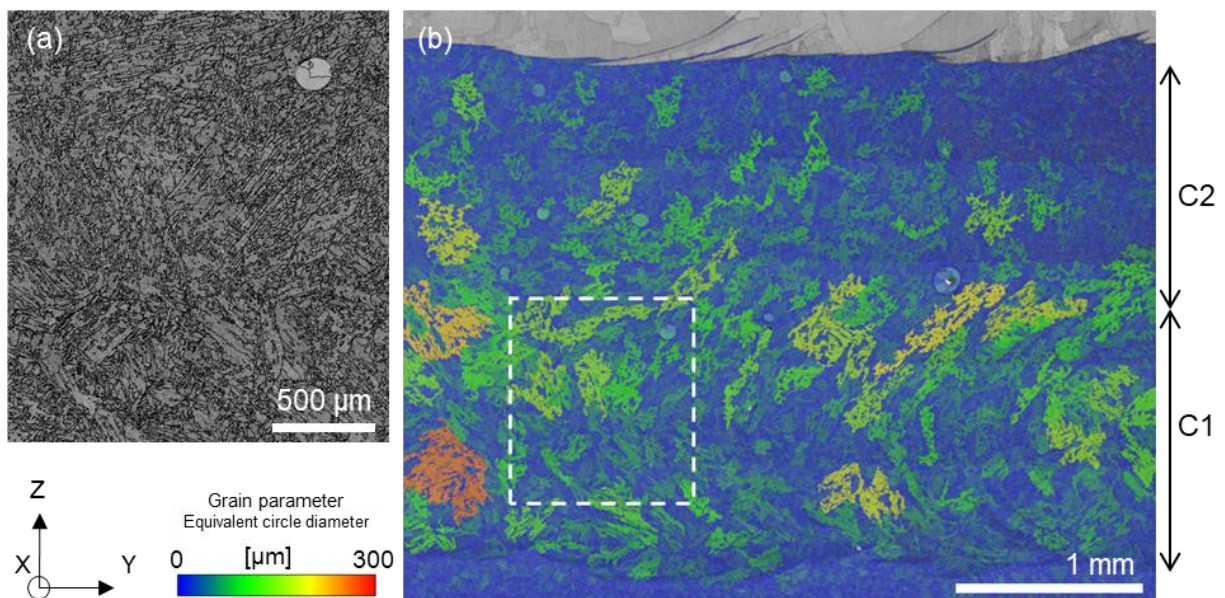
*Figure III-31. Observations au MEB-BSE à différents grossissements du mélange 80% Ni625 + 20% Fe.*

Des analyses MEB-EDS ont été également réalisées au niveau de la seconde couche de composition 20% Ni625 + 80% Fe afin de vérifier les proportions du mélange. Les résultats sont présentés en *Tableau III-13*. Les résultats des analyses EDS sont en bon accord avec la composition théorique. Le mélange de poudre apparaît être en bonne proportion, ce qui permet de valider à la fois le protocole expérimental du mélange des poudres et la bonne distribution de la poudre de matériaux différents par la machine BeAM modulo 400.

*Tableau III-13. Synthèse des résultats d'analyse élémentaire en % massique du mélange 20% Ni625 + 80% Fe.*

% massique	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb	Mn	Si
Théorique	12,4	80,3	4,3	1,9	0,8	0,1	0,1
EDS	12,6	79,8	4,5	2,1	0,7	0,1	0,1
	±1,3	±3,3	±0,4	0,8	±1	±0,2	0,1

Des analyses EBDS ont été réalisées au niveau des deux couches de composition 20% Ni625 + 80% Fe. La *Figure III-32b* montre une structure martensitique pouvant expliquer la dureté élevée (> 300 HV<sub>0,2</sub>) rapportée en *Figure III-26*. Les différences de dureté entre les deux couches au sein de cette composition, observées en *Figure III-26*, n'ont pas pu être expliquées par des variations de composition chimique, qui s'est révélée semblable suite aux analyses MEB-EDS. La cartographie de taille de grain, en *Figure III-32b* révèle une différence de microstructure entre les deux couches, avec des paquets de lattes de martensite plus grosses dans la première couche que dans la seconde.



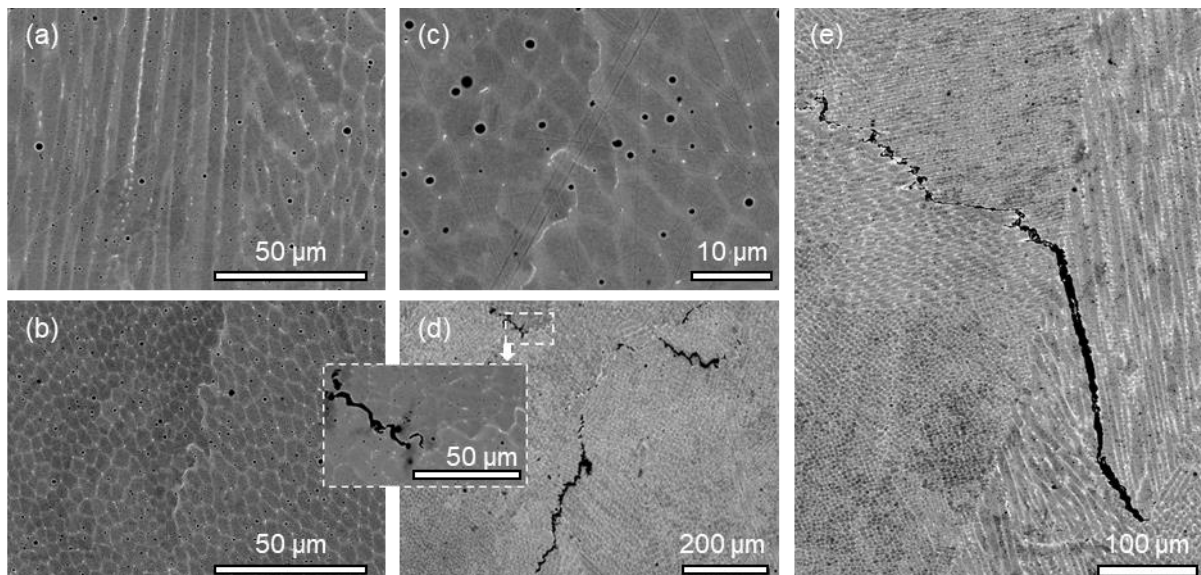
*Figure III-32. (a) Image EBSD et (b) cartographie EBSD de taille de grain réalisées au niveau des couches de composition 20% Ni625 + 80% Fe.*

La température de début de transformation martensitique  $M_s$  peut être donnée par des équations empiriques basées sur la composition en éléments alphagènes (Cr, Nb, Mo, Si) et gammagènes (Ni, N, C) de l'acier. La formule retenue est celle proposée par Andrews [158] :

$$M_s = 539 - 423 \times (C\%) - 30,4 \times (Mn\%) - 17,7 \times (Ni\%) - 12,1 \times (Cr\%) - 7,5 \times (Mo\%) = 249^\circ C$$

avec des teneurs en éléments en pourcentages massiques. La température du point  $M_s$  calculée étant nettement supérieure à la température ambiante, la composition du mélange 20% Ni625 + 80% Fe peut conduire à la formation de martensite, ce qui est en bon accord avec les observations de la *Figure III-32*.

Les images MEB de la *Figure III-33a-c* révèlent une sous-structure dendritique et colonnaire similaire à celles observées pour les autres compositions du dépôt. Ces observations révèlent également la présence d'inclusions ainsi que des phases secondaires préférentiellement au niveau des espaces interdendritiques.



*Figure III-33. Images au MEB-BSE du mélange 20%Ni625 + 80% Fe (a, b, c) à différents grossissements et (d, e) des fissures présentes et de leur propagation.*

Toutefois, les *Figure III-33d,e* montrent également, au niveau de ce mélange, la présence de fissures situées préférentiellement au niveau des espaces interdendritiques. La présence de martensite, qui est une phase de faible ductilité, peut fissurer lors des sollicitations thermomécaniques induites lors de la fabrication. De plus, le refroidissement rapide peut conduire au maintien d'un film liquide entre les grains, qui, lors de son passage à l'état solide, subit une contraction de volume créant des cavités qui favorisent la propagation de fissures. Des caractérisations complémentaires devraient être menées pour conclure quant à l'origine des fissures et la nature des phases secondaires situées préférentiellement au niveau des espaces interdendritiques.

### III.2.3 INFLUENCE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE SUR L'ARCHITECTURE DE REFERENCE

Les caractérisations des échantillons bruts de fabrication LMD-*p* ont mis en avant une hétérogénéité chimique au sein des échantillons due à la structure dendritique. Ces variations locales de composition peuvent avoir un effet sur le comportement lors de l'exposition à haute température du matériau. Afin d'étudier l'influence de la microstructure spécifique des procédés de fabrication additive sur la tenue à l'oxydation de l'alliage 625, un traitement de remise en solution a été réalisé sur des échantillons AR à 1 100°C pendant 2h suivi d'une trempe à l'eau.

Un profil de dureté a été réalisé le long d'un échantillon traité thermiquement et est présenté en *Figure III-34a*. Au niveau du substrat en acier A387, la dureté à cœur est de  $399 \pm 21$  HV<sub>0,2</sub> ce qui représente une augmentation importante par rapport au matériau dans l'état de réception dont la dureté mesurée était de  $195 \pm 15$  HV<sub>0,2</sub>. Cette augmentation peut être expliquée par la formation de martensite, mise en avant en *Figure III-34b*, résultant de la trempe à l'eau réalisée après traitement thermique. En effet, d'après le diagramme TRC fourni en *Annexe 6*, de la martensite peut se former lors d'un refroidissement rapide de l'acier A387.

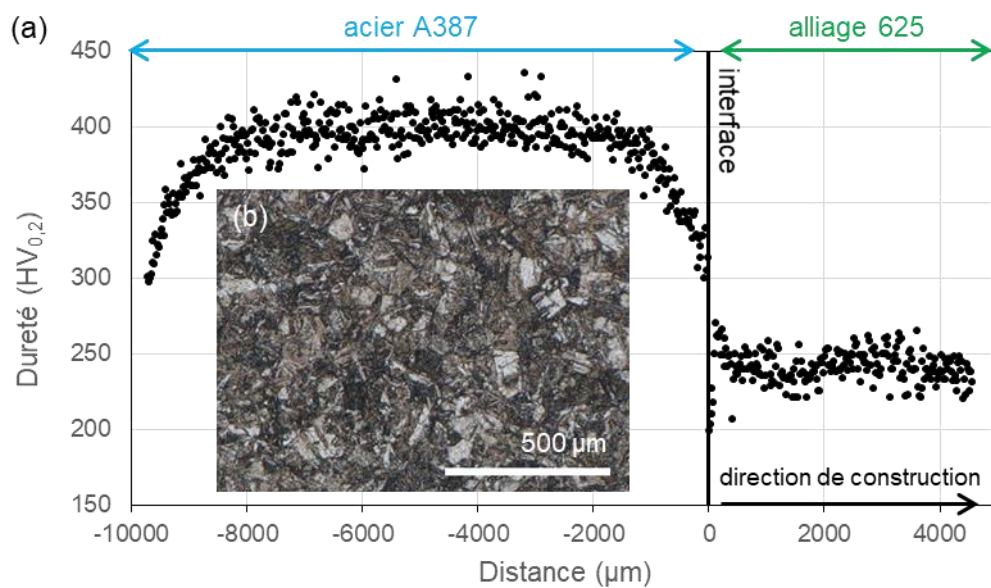


Figure III-34. (a) Profil de dureté le long de l'architecture de référence traitée thermiquement et (b) Image de la structure martensitique à cœur de l'acier A387.

Le profil de dureté de la *Figure III-34* montre également des gradients de dureté, à la fois proche de l'interface avec l'alliage 625 et à la surface ayant été en contact avec l'atmosphère lors du traitement thermique. Des observations au microscope optique, présentées en *Figure III-35*, révèlent un changement de microstructure proche de la surface. Cette différence de microstructure est liée à la décarburation de l'acier A387 lors du traitement thermique réalisé à haute température sous air de laboratoire (par oxydation du carbone présent dans l'acier). La décarburation se traduit alors par un appauvrissement en carbone sous la surface et conduit à une baisse de la dureté [159]. La profondeur de métal affecté par la décarburation dépend de plusieurs facteurs comme la température, la durée

d'exposition [160]. D'après les mesures de dureté, la profondeur de décarburation est de 1,9 mm.

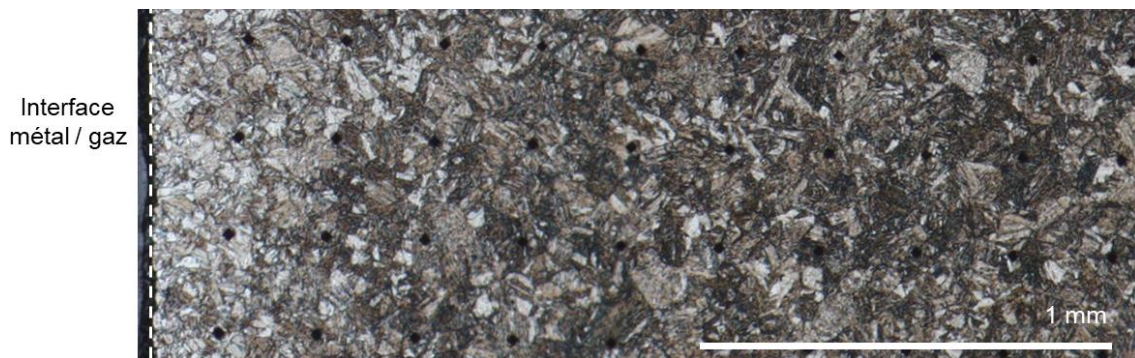


Figure III-35. Image au microscope optique du gradient de microstructure au niveau de l'interface acier A387 / gaz.

Les observations réalisées du côté gaz/métal ont conduit à l'hypothèse que la baisse de dureté à l'interface acier A387 / Ni625 est liée à la migration du carbone de l'acier vers l'alliage 625. En effet, il existe un gradient de concentration en carbone, dont la teneur est de 0,11 % massique du côté de l'acier A387, et de 0,01% massique pour l'alliage 625. Lors de l'exposition à haute température le carbone diffuse le long du gradient de composition, de l'acier ferritique vers l'alliage austénitique [161–163].

Le profil de concentration du carbone simulant les conditions du traitement thermique, 2h à 1100°C, a été calculé à partir d'un modèle en créneaux grâce aux logiciels ThermoCalc® et DICTRA® et des bases de données TCNi10 et MOBNI5 respectivement. Pour une meilleure visibilité, le profil de concentration de carbone, en Figure III-36, a été scindé en deux parties correspondant à l'acier et à l'alliage 625. Sur chaque graphique, il est comparé au profil de dureté correspondant.

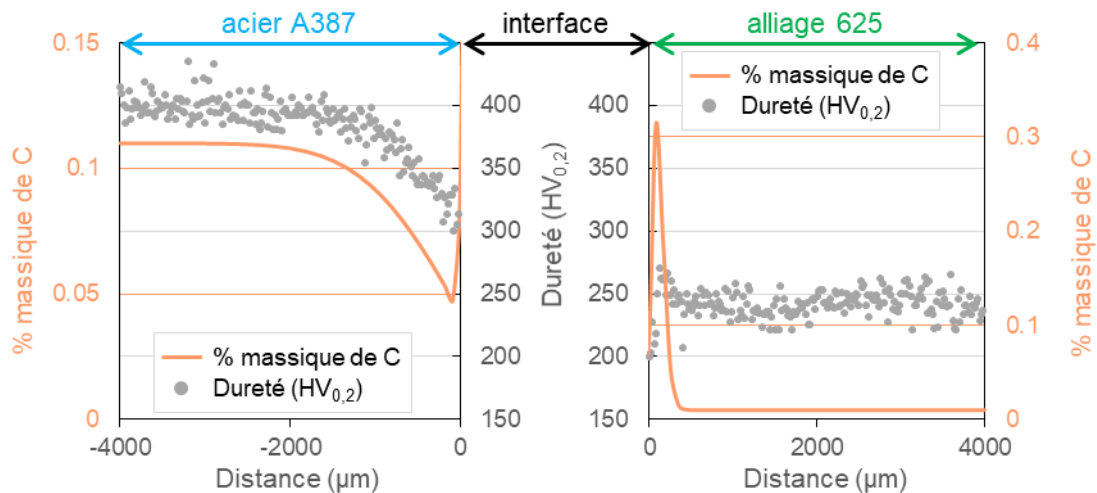


Figure III-36. Profil de concentration du carbone au niveau de l'interface acier A387/alliage 625 après 2h à 1100°C.

La Figure III-36 confirme qu'une zone décarburee s'est formée à l'issue du traitement thermique au niveau de l'interface du côté de l'acier A387. La profondeur de cette zone appauvrie en carbone corrobore la baisse de dureté également observée dans cette région. Ce résultat est en accord avec l'effet du carbone sur la dureté de la martensite [164].

Du côté de l'alliage 625, l'enrichissement en C de la région au-dessus de l'interface conduit à une augmentation de la dureté. En effet, la présence d'éléments favorables à la formation de carbures dans l'alliage 625, tels que Cr, Nb ou Mo, peut aussi conduire à la formation de carbures. La littérature rapporte notamment la présence de carbures de type MC,  $M_{23}C_6$  et  $M_6C$  dans l'alliage 625, proche de l'interface avec un acier ferritique et exposé à des températures entre 900 et 1250°C [162,165]. D'après le profil de dureté de la *Figure III-36*, la zone d'acier appauvrie en C mesure environ 1,8 mm et la zone d'alliage 625 enrichie en C mesure environ 700  $\mu\text{m}$ .

Pour ce qui est de l'alliage 625, après traitement thermique de 2 h à 1 100°C, la dureté mesurée est de  $242 \pm 20 \text{ HV}_{0,2}$ , soit une légère baisse par rapport à la dureté de l'alliage brut de fabrication qui a été mesurée à  $263 \pm 17 \text{ HV}_{0,2}$ . Des baisses de dureté similaires, entre l'alliage 625 brut de fabrication LMD-*p* et après traitement thermique d'1 h à 1 100°C, ont été observées par Nguejio et *al.* [61] et Dinda et *al.* [46], de 57 et 36 HV respectivement. Les baisses de dureté rapportées sont expliquées par ces auteurs par la remise en solution des phases secondaires dans la matrice, et l'augmentation de la taille de grain à l'issue du traitement thermique. Nguejio et *al.* [61] mentionnent toutefois un effet de la présence de carbures MC et/ou  $M_6C$  sur les joints de grains qui limitent la baisse de dureté.

La *Figure III-37* présente une image EBSD du dépôt d'alliage 625 après traitement thermique. Cette figure montre que la morphologie des grains est similaire à celle décrite pour l'échantillon brut de fabrication, avec à la fois des grains colonnaires et des grains équiaxes dans le dépôt. La bande de petits grains équiaxes est toujours visible dans le haut du dépôt. Le traitement de 2 h à 1 100°C n'a donc pas permis la modification de la morphologie des grains. Ces observations sont en accord avec celles de Dinda et *al.* [46], qui observent une recristallisation complète du dépôt seulement après un traitement de 1 h à 1 200°C.

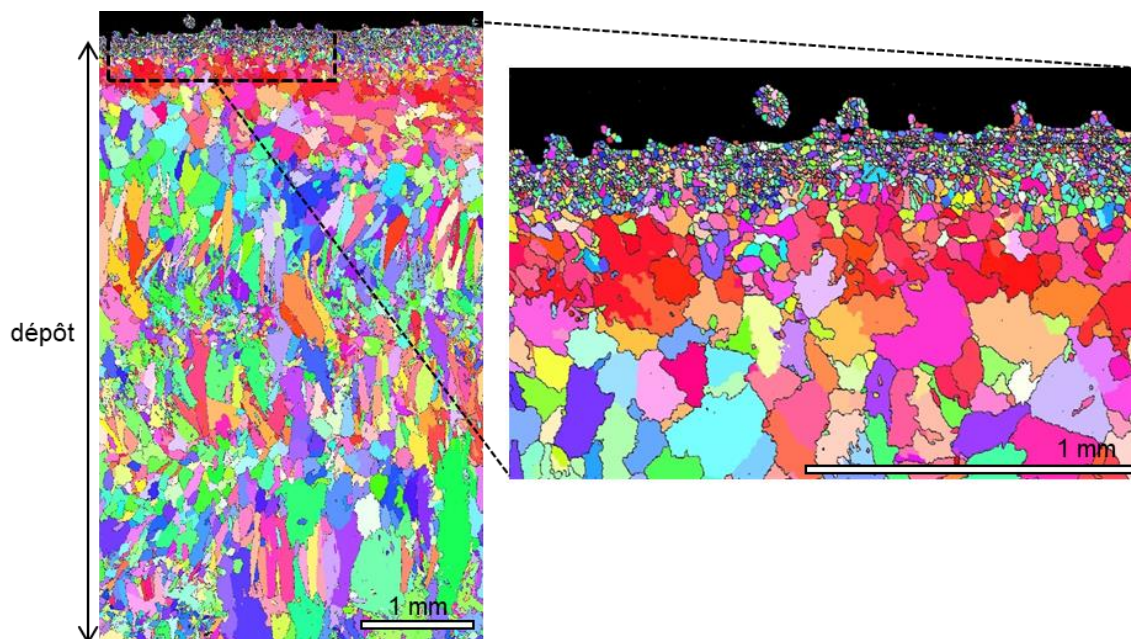
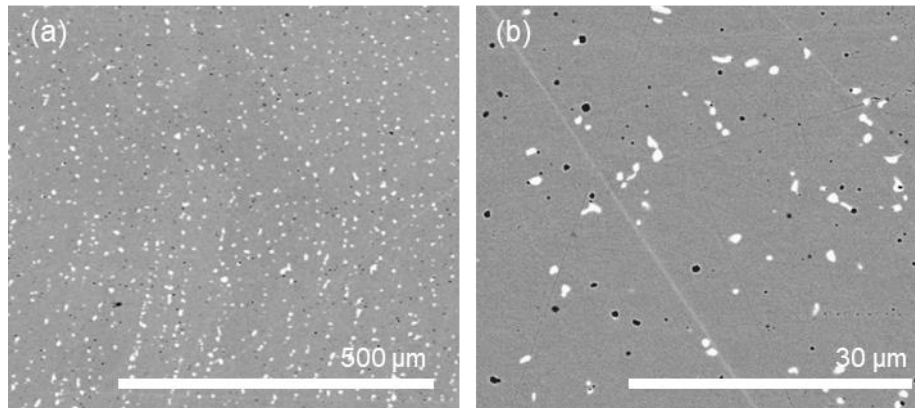


Figure III-37. Image EBSD réalisée au niveau des quatre couches d'alliage 625 – LMD-*p* après traitement thermique de 2 h à 1 100°C + trempe à l'eau.

Les images MEB-BSE de l'alliage 625 après traitement thermique de 2h à 1 100°C sont présentées en *Figure III-38*. Il apparaît dans un premier temps que la structure dendritique visible à l'issue du procédé LMD-*p* n'est plus visible suite au traitement de remise en solution. Les clichés révèlent également la présence de phases secondaires, qui apparaissent plus claires que la matrice en contraste BSE. Des analyses EDS ont révélé la présence de Ni (35,7 %at.), Nb (27,5 %at.), Cr (15,2 %at), Mo (13,8 %at) et Si (7,8 %at).



*Figure III-38. Images MEB-BSE à différents grossissements de la microstructure de l'échantillon AR après traitement thermique 2 h à 1 100°C + trempe à l'eau.*

D'après la littérature, lors de traitements thermiques au-delà de 1 000°C, la plupart des phases comme les phases de Laves, la phase  $\delta$ , les précipités  $\gamma''$  et les carbures  $M_{23}C_6$  sont remises en solution [51,166]. Les carbures MC (M=Nb,Ti) et  $M_6C$  (M= Ni, Nb, Mo, Cr, Si) [75,167] sont stables jusqu'à 1100°C. Selon les conditions du traitement thermique (temps, température, refroidissement) ou de la composition de la poudre initiale de l'alliage 625, la littérature rapporte la présence de ces deux types de carbures pour des traitements thermiques réalisés au-delà de 1100°C [51,80,168–170]. Une étude réalisée sur l'alliage 625 issu du procédé LMD-*p* et traité thermiquement à des températures similaires a montré par caractérisation et par simulation thermodynamique la présence de carbures  $M_6C$  à l'issue des traitements thermiques [171]. Les analyses EDS et la littérature permettent ainsi de conclure que les phases secondaires observées à l'issue du traitement thermique de 2h à 1100°C sont des carbures  $M_6C$ .

Un profil MEB-EDS a été réalisé afin de voir l'évolution de la composition le long de l'échantillon à l'issue du traitement thermique. Le résultat du profil est présenté en *Annexe 7*. Le profil de composition de l'échantillon issu de traitement thermique est similaire à celui brut de fabrication. Comme pour l'échantillon brut de fabrication, les trois premières couches déposées sont enrichies en Fe en raison du phénomène de dilution avec le substrat en acier. Ici encore, cet enrichissement s'atténue au fil des couches déposées et tend à atteindre la valeur nominale de la poudre d'alliage 625 à la quatrième couche.

### III.3 CONCLUSIONS

Un des objectifs de ce chapitre était de décrire la méthode expérimentale utilisée dans ces travaux afin d'élaborer, grâce au procédé Laser Metal Deposition-*powder*, des coupons à architecture à gradient de composition entre un acier ferritique A387 et l'alliage 625 et des coupons à architecture de référence avec un dépôt direct d'alliage 625 sur l'acier A387.

Dans un premier temps, l'étude paramétrique réalisée pour le couple substrat acier A387 / dépôt alliage 625 a permis de déterminer un jeu de paramètres puissance laser, vitesse de déplacement de la buse et débit de poudre injectée. Ces paramètres ont également été utilisés pour fabriquer des coupons à architecture à gradient de composition. Toutefois, la fabrication de ces coupons a été avortée en raison de la mise en défaut à répétition de la machine. Malgré l'abandon de ces fabrications, cette étude paramétrique a permis de mettre en évidence une zone de bon fonctionnement de la machine pour ce couple de matériaux. A l'issue de ces résultats, une seconde étude paramétrique a été réalisée pour le couple substrat en acier A387 et dépôt en 20% Ni625 + 80% de Fe. La fenêtre opérationnelle déterminée précédemment a été confirmée lors de ces essais avec un taux de fabrication de 97%. De plus, le jeu de paramètres déterminé à l'issue de cette étude a permis de fabriquer les coupons à architectures de référence et à gradient de composition.

L'optimisation des paramètres d'élaboration du coupon à architecture à gradient de composition nécessiterait des études paramétriques complémentaires. En effet, le choix d'utiliser la même paramétrie pour toutes les compositions a été fait en prenant en compte la disponibilité de la machine et le temps de développement qu'une telle étude aurait nécessité. Dans l'idéal, une cartographie procédé aurait dû être réalisée pour chaque couple substrat/dépôt de l'architecture à gradient, soit 3 cartographies procédé au total. Une telle étude d'optimisation aurait été trop longue et onéreuse dans le cadre de ces travaux, toutefois, une méthodologie d'optimisation est proposée.

Finalement, le développement de matériaux à gradient de composition nécessite un travail considérable d'optimisation paramétrique sur une infinité de compositions ou un profond travail de recherche de l'effet de composition sur la paramétrie.

Le second objectif de ce chapitre était la caractérisation des échantillons fabriqués par LMD-*p*. Les résultats ont montré des comportements similaires pour l'alliage 625 et l'acier A387 des deux architectures. L'alliage 625 déposé par LMD-*p* présente une microstructure avec des grains colonnaires dans les couches et des grains équiaxes entre les couches. Les grains présentent une sous structure dendritique et cellulaire avec un enrichissement en Nb, Mo et Si au niveau des espaces interdendritique. Des phases secondaires, identifiées comme des phases de Laves et des carbures de type NbC, ont été observés au niveau des espaces interdendritiques. Des mesures de dureté ont révélé une dureté moyenne de  $263 \pm 17$  HV<sub>0,2</sub>, homogène dans le dépôt. La caractérisation de l'acier A387 a révélé une microstructure ferrito-perlitique à cœur, associée à une dureté moyenne de  $195 \pm 15$  HV<sub>0,2</sub>. Proche de



l'interface avec le dépôt, la zone affectée thermiquement présente une structure martensitique associée à une augmentation de la dureté. Pour ce qui est des compositions intermédiaires, les deux couches avec 20% Ni625 ont une composition homogène et proche de la composition théorique du mélange. Toutefois, de nombreuses fissures ont été observées dans cette partie du gradient. Dans la partie avec 80% Ni625, la composition varie de façon importante entre les deux couches en raison de la dilution avec la couche précédente riche en Fe. Cette variation de composition s'accompagne d'une augmentation de la dureté au niveau de la seconde couche, plus riche en alliage 625 et donc en éléments qui participent au durcissement par solution solide et par précipitation.

Enfin, pour la suite de l'étude un traitement thermique de remise en solution de 2h à 1 100°C suivi d'une trempe à l'eau a été réalisé sur des échantillons à architecture de référence. Les hétérogénéités chimiques liées à la sous-structure dendritique brute de fabrication n'ont plus été observées à l'issue du traitement thermique. Les caractérisations ont toutefois, permis d'identifier des carbures de types  $M_6C$  dans la matrice de l'alliage 625. Au niveau de l'acier, la trempe à l'eau conduit à une structure martensitique à l'origine d'une forte augmentation de la dureté ( $399 \pm 21 HV_{0,2}$ ). Enfin, une diffusion du C de l'acier A387 vers l'alliage 625 lors du traitement thermique à 1 100°C a été mise en avant grâce à des simulations DICTRA®. Les caractérisations au niveau de l'interface ont montré que la décarburation de l'acier était accompagnée d'une baisse de la dureté dans la zone. Du côté de l'alliage 625, l'augmentation de la teneur en C a favorisée la précipitation de carbures  $M_6C$  riches en Ni, Cr, Nb, Mo et Si.

## CHAPITRE IV

COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE :  
COMPARAISON DE L'ARCHITECTURE A GRADIENT  
ET DE REFERENCE



L'objectif de ce quatrième chapitre est d'étudier le comportement des matériaux issus du procédé Laser Metal Deposition-*powder* lors d'expositions à 800°C sous air de laboratoire. Une attention particulière sera portée à l'alliage 625, qui est un matériau de référence dans les domaines de l'aéronautique et de l'énergie où il est susceptible d'être utilisé à cette température. Cet alliage, particulièrement réputé pour sa tenue à l'oxydation à haute température, est souvent issu de procédés de métallurgie conventionnelle. Or, l'étude bibliographique présentée en *Chapitre I* a montré que les spécificités que présentent les matériaux issus de procédés de fabrication additive peuvent avoir un effet sur leur réactivité et les cinétiques de précipitation de phases à haute température ; il est donc primordial d'effectuer ces études pour les matériaux issus de fabrication additive.

Dans un premier temps, ce chapitre étudie l'évolution métallurgique des échantillons à architectures de référence et à gradient après vieillissement à 800°C sous air de laboratoire pendant 100 et 1 000 h. L'effet d'un traitement thermique de remise en solution sur les cinétiques de précipitation de phases est également discuté dans cette section.

Dans un second temps, ce chapitre se propose de comparer le comportement à l'oxydation à haute température de l'alliage 625 issu du procédé LMD-*p* à celui de l'alliage issu de procédé conventionnel. Pour ce faire, les cinétiques d'oxydation de l'alliage 625-LMD-*p* brut de fabrication et traité thermiquement sont étudiées et comparées à celle d'un alliage 625 élaboré de manière conventionnelle. Les essais d'oxydation à 800°C ont été réalisés sous air de laboratoire pour des durées allant jusqu'à 2 500h. Bien qu'en conditions réelles d'utilisation, le design des pièces est tel que seul l'alliage 625 est en contact avec l'atmosphère oxydante, des caractérisations réalisées au niveau des faces à gradient de composition sont également présentées.

## IV.1 EVOLUTION MÉTALLURGIQUE

Dans le *Chapitre III*, les échantillons à architectures de référence et à gradient ont été caractérisés dans un état brut de fabrication et à l'issue d'un traitement de remise en solution de 2 h à 1 100°C suivi d'une trempe à l'eau. L'objectif de cette partie est d'étudier les évolutions métallurgiques qui ont eu lieu lors de vieillissements de 100 et 1 000 h à 800°C sous air et d'évaluer l'influence de la microstructure issue de fabrication LMD-*p* sur les transformations de phase.

### IV.1.1 ARCHITECTURE DE REFERENCE

Afin de rendre compte des évolutions métallurgiques à travers une sollicitation mécanique simple, des essais de microdureté ont été réalisés sur toute la hauteur des échantillons à architecture de référence (AR) brut de fabrication et vieillis à 800°C pendant 100 et 1 000 h. Les trois profils de dureté sont présentés en *Figure IV-1*.

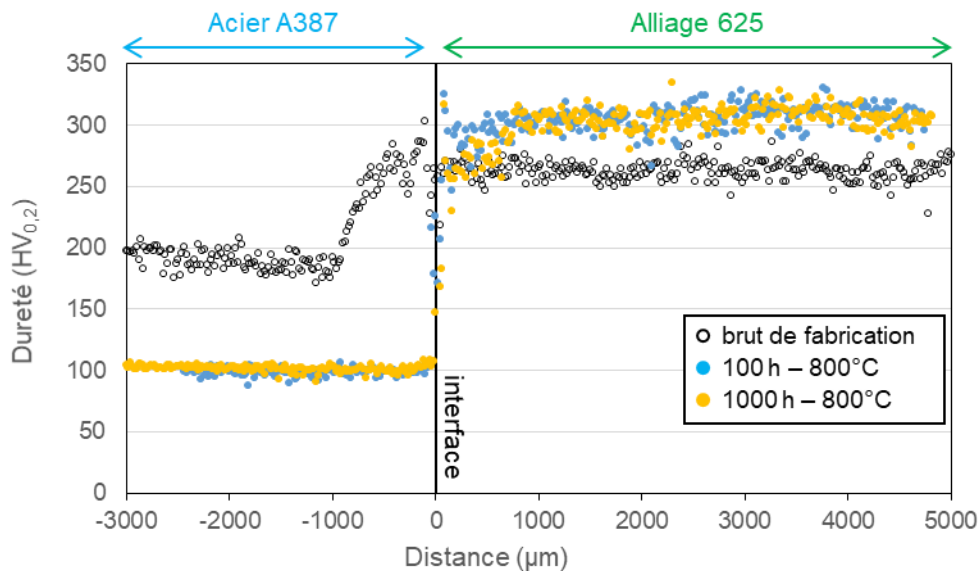


Figure IV-1. Profils de dureté le long des échantillons AR brut de fabrication et vieillis à 800°C pendant 100 et 1 000 h.

La caractérisation de l'échantillon AR brut de fabrication, réalisée dans le *Chapitre III*, a révélé une dureté initiale mesurée à cœur de l'acier A387 de  $195 \pm 15$  HV<sub>0,2</sub>. Proche de l'interface avec l'alliage 625, les observations de la microstructure ont permis de rapprocher cette augmentation de dureté à la zone affectée thermiquement (ZAT) et notamment la formation de martensite liée à la montée en température du substrat lors du passage du laser. Après 100 h de vieillissement à 800°C, la dureté diminue et la valeur moyenne mesurée dans le substrat est de  $99 \pm 6$  HV<sub>0,2</sub>. Une exposition prolongée à 1 000 h à la même température ne semble pas avoir d'effet supplémentaire sur la dureté de l'acier. La ZAT, observée sur l'échantillon brut de fabrication, qui présentait une plus forte dureté, a été complètement homogénéisée au cours du vieillissement et le gradient de dureté n'est plus observé.

La microstructure de l'acier A387 avant et après vieillissement est présentée en *Figure IV-2a,b*. Avant vieillissement à 800°C, l'acier présente une microstructure ferrito-perlitique, visible en *Figure IV-2a*, résultant des traitements thermiques de normalisation et de revenu, à 940 et 740°C respectivement. Suite à l'exposition à 800°C, une microstructure complètement ferritique est observée dès 100 h (*Figure IV-2b*). Des changements de microstructures similaires ont été observés dans la littérature pour des aciers ferritiques exposés à haute température et sont expliqués par le phénomène de décarburation induit par l'oxydation du carbone de l'acier [159].

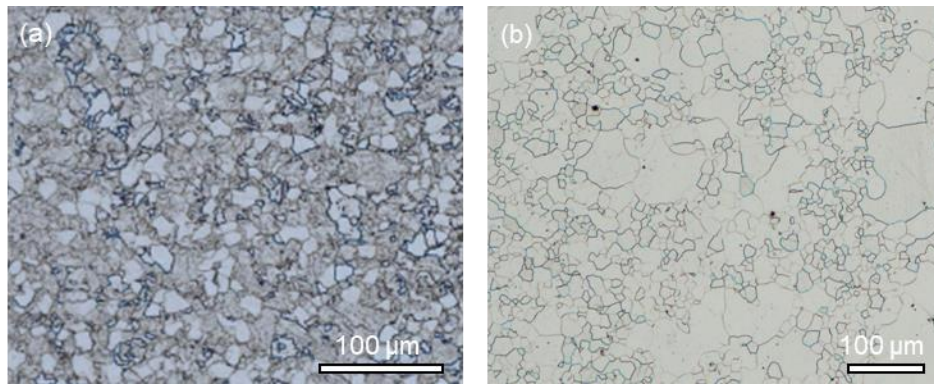


Figure IV-2. Images au microscope optique des microstructures de l'acier (a) avant et (b) après un vieillissement de 100 h à 800°C sous air de laboratoire.

Les travaux de stage de G. Hallez [171] réalisés sur des échantillons de 1 x 1 x 1 cm du même acier, à la même température de 800°C et sous la même atmosphère, ont notamment mis en évidence l'existence d'une zone située au niveau de l'interface métal/oxyde présentant une structure ferritique après vieillissement à haute température, alors qu'à cœur l'acier a conservé sa microstructure ferrito-perlitique initiale. Ses travaux, illustrés en Figure IV-3, ont montré que la taille de la zone ferritique augmentait avec la durée de vieillissement, en accord avec le phénomène de décarburation.

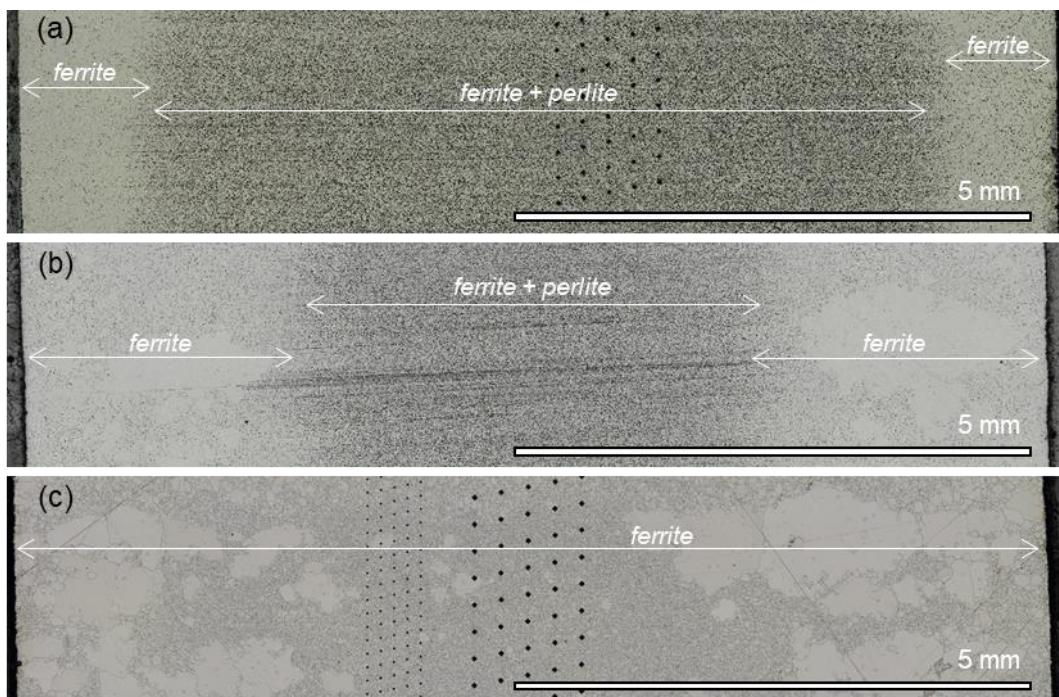


Figure IV-3. Images MO après attaque au Nital 2% de l'acier A387 après un vieillissement à 800°C sous air de laboratoire pendant (a) 16, (b) 64, et (c) 111 h (d'après G. Hallez [171]).

Les résultats de G. Hallez [171] ont ainsi mis en évidence une décarburation totale de l'échantillon de 1 cm<sup>3</sup> d'acier A387 après 111 h d'exposition à 800°C. Ces résultats corroborent les observations microscopiques de la Figure IV-2b du substrat de dimensions 1 x 1 x 0,3 cm dont la structure est complètement ferritique après 100 h à 800°C. La décarburation du substrat se traduit par la baisse de la dureté montrée en Figure IV-1.

La dureté moyenne au cœur du dépôt d'alliage 625 brut de fabrication est d'environ  $263 \pm 17 \text{ HV}_{0,2}$ . La dureté de l'alliage augmente à l'issue du vieillissement à  $800^\circ\text{C}$ , pour atteindre une valeur moyenne d'environ  $308 \pm 17 \text{ HV}_{0,2}$ . La dureté mesurée est similaire pour les deux durées de vieillissement étudiées. Les observations de la microstructure (*Figure IV-4*) montrent que l'augmentation de la dureté est accompagnée par la précipitation d'une phase aciculaire dans la matrice, visible en *Figure IV-4b*, qui apparaît plus claire en contraste BSE. Cette phase, riche en Ni et Nb, est identifiée comme de la phase  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  et est couramment observée dans la littérature pour l'alliage 625 exposé à des températures entre  $700$  et  $1000^\circ\text{C}$  [46,69,72]. La présence de la phase aciculaire  $\delta$  dans la matrice a pour effet d'augmenter la dureté [69,172]. En plus de la phase  $\delta$ , lors du vieillissement, différentes formes de carbures de type MC,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et  $\text{M}_6\text{C}$ , sont susceptibles de précipiter suivant les conditions de température et de durée du traitement [69–71].

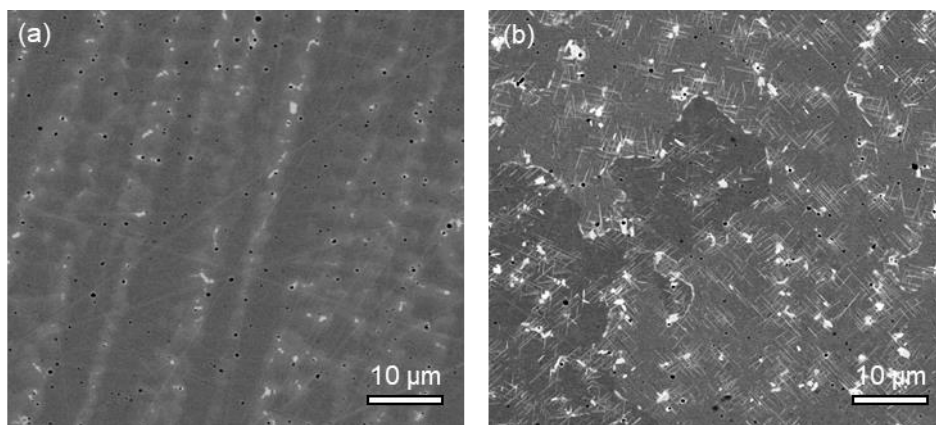


Figure IV-4 Images MEB-BSE de la microstructure de l'alliage 625 (a) brut de fabrication et (b) après vieillissement de 1 000 h à  $800^\circ\text{C}$  sous air de laboratoire.

La *Figure IV-1* révèle toutefois que la dureté dans l'alliage 625, vieilli à  $800^\circ\text{C}$ , n'est pas homogène sur toute la hauteur du dépôt, notamment proche de l'interface avec l'acier où une baisse de dureté est observée. Cette diminution de la dureté est d'autant plus marquée que la durée de vieillissement est longue. Des observations microscopiques dans cette zone sont présentées en *Figure IV-5* et révèlent la présence de pores tout le long de l'interface. Ces pores, observés sur les échantillons vieillis aux deux durées, n'ont pas été observés sur l'échantillon brut de fabrication et sont donc une conséquence du vieillissement.

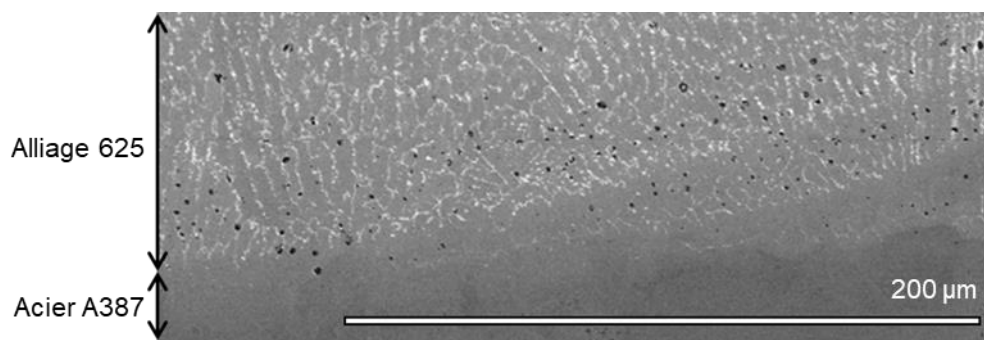


Figure IV-5. Image MEB-BSE de l'interface acier A387 / alliage 625 de l'échantillon vieilli 1000 h à  $800^\circ\text{C}$ .

La présence de ces pores a été confirmée par une coupe FIB réalisée sur un échantillon AR exposé 2 500 h à 800°C sous air de laboratoire. Les observations avant et après découpe sont présentées en *Figure IV-6*. La *Figure IV-6a* montre que les observations après 2 500 h d'exposition sont similaires à celles après 1 000 h en *Figure IV-5*.

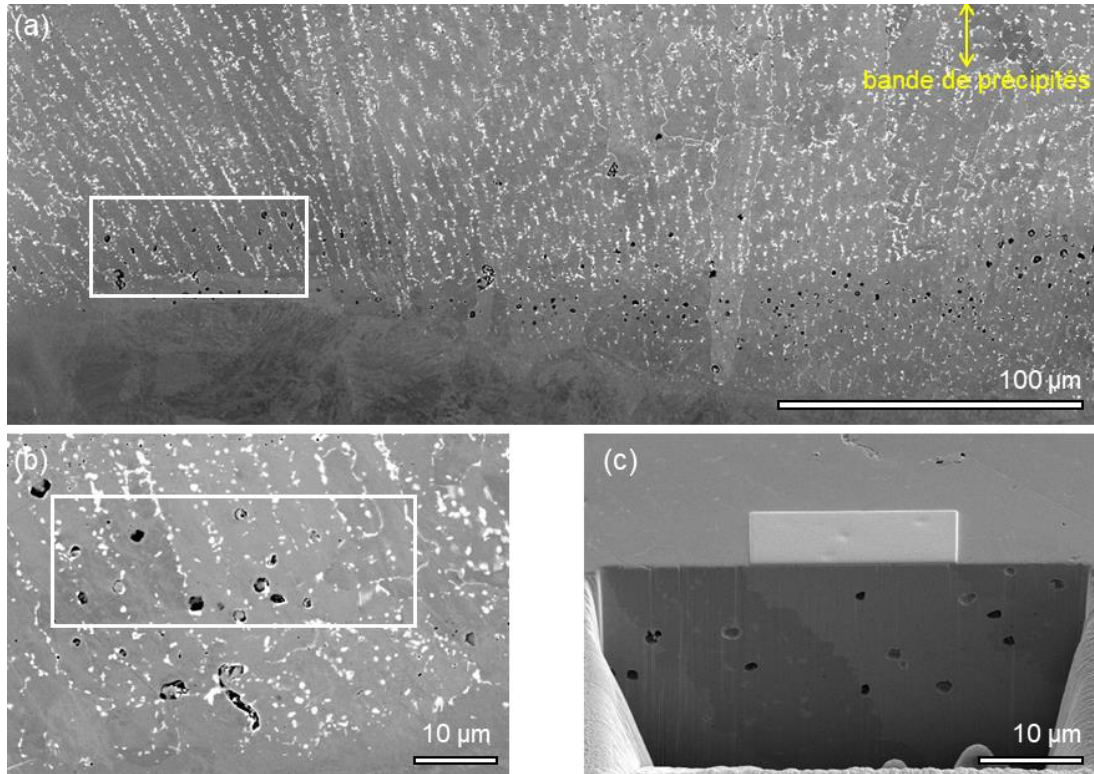


Figure IV-6. (a) Images MEB-BSE de l'interface acier A387 / alliage 625 de l'échantillon vieilli 2500 h à 800°C à différents grossissements (b) avant et (c) après découpe FIB.

Un profil EDS a été réalisé au niveau de la zone de pores, comme montré en *Figure IV-7a*. Les résultats exposés en *Figure IV-7b* ont mis en évidence la présence de Nb, Cr et Mo dans la matrice autour des pores.

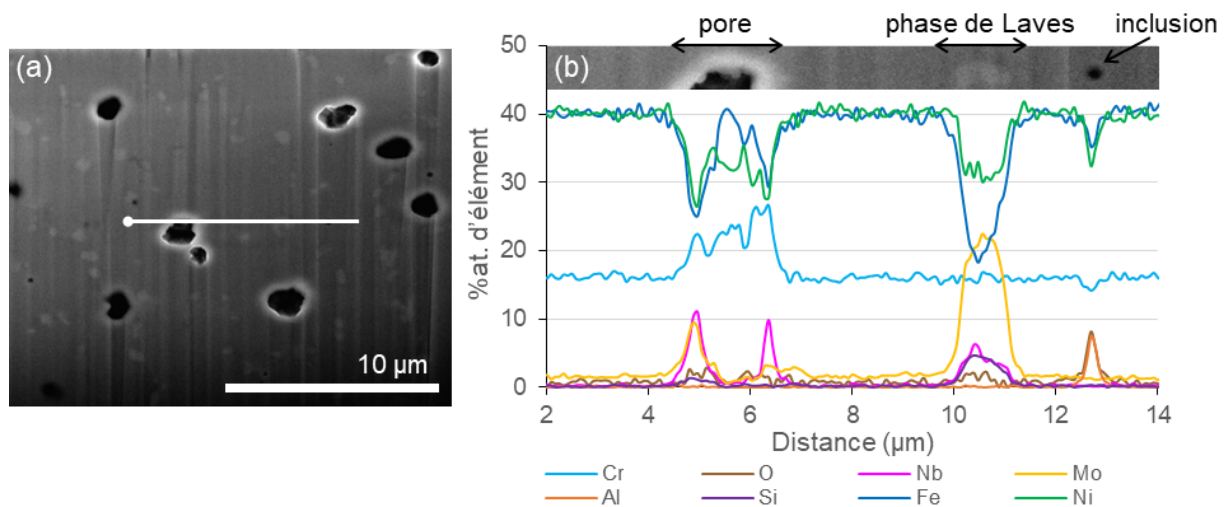


Figure IV-7. (a) Image MEB-BSE après découpe FIB dans la zone de pores et (b) résultats du profil EDS associé.



A une centaine de micromètres de l'interface avec l'acier, l'image MEB de la *Figure IV-6a* révèle également la présence d'une bande de précipités dans l'alliage 625, visible en *Figure IV-8a,b*, qui ressortent, en contraste BSE, légèrement plus foncés par rapport à la matrice. Les cartographies EDS associées, présentées en *Figure IV-8c-g*, montrent que ces précipités contiennent notamment du C, du Cr et du Mo et sont donc probablement des carbures.

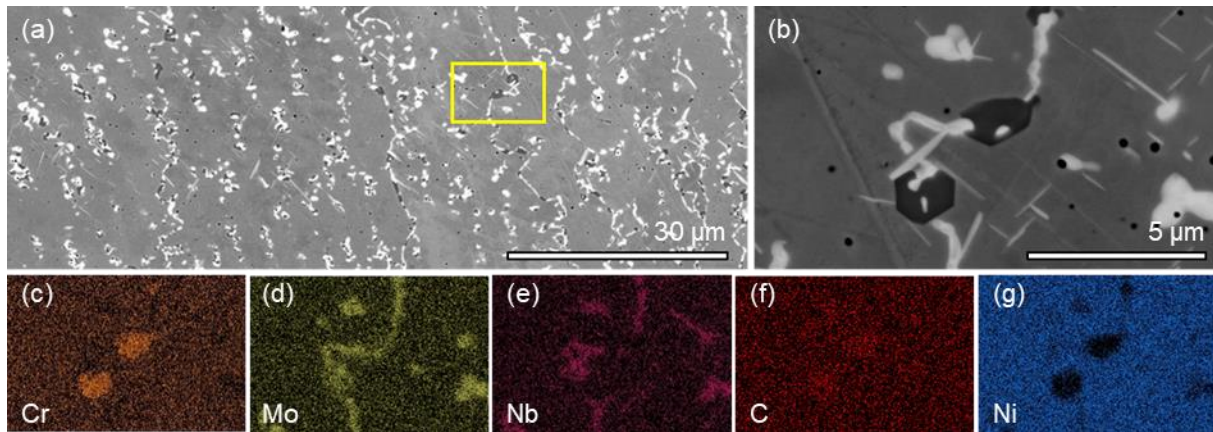


Figure IV-8. (a,b) Images MEB-BSE de la bande de précipités observée dans l'alliage 625 et cartographies EDS associées : Cr (c), Mo (d), Nb (e), C (f), et Ni (g).

Un profil EDS a été réalisé dans cette bande de carbures (*Figure IV-9*) et confirme la présence du Cr à hauteur de  $71,3 \pm 4$  %at et du Mo à  $8,1 \pm 1$  %at dans ces carbures. Ces résultats semblent indiquer que ces précipités soient des carbures de type  $M_{23}C_6$ .

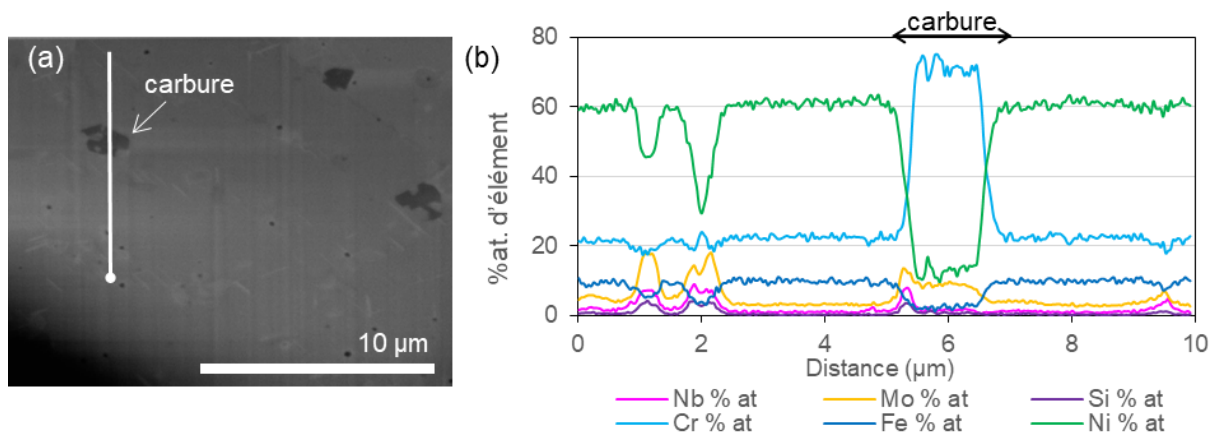


Figure IV-9. (a) Image MEB-BSE après découpe FIB dans la zone de carbures et (b) résultats du profil EDS associé.

Les logiciels Thermocalc® et Dictra®, avec les bases de données TCNi10 et MOBNI5 correspondantes, ont été utilisés pour simuler l'évolution de l'interface acier A387 / alliage 625. Le but de cette simulation est d'évaluer la diffusion du carbone dans le système après 24 h à 800°C. Des profils de composition en marche ont été utilisés pour réaliser cette situation. Ces profils sont donnés en *Annexe 8* et ne prennent pas en considération la dilution induite par le procédé LMD-*p* présentée dans le *Chapitre III*. Les résultats sont présentés en *Figure IV-10* et montrent les phases présentes dans la matrice à l'équilibre en fonction de la distance par rapport à l'interface. Ces résultats montrent que les

phases présentes dans la matrice à proximité de l'interface avec l'acier A387 sont différentes de celles à l'équilibre à 800°C au cœur de l'alliage 625. En effet, à 800°C, la thermodynamique prévoit la présence dans la matrice austénitique de la phase aciculaire  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb, observée en *Figure IV-4b*, et des carbures M<sub>6</sub>C. Proche de l'interface, la simulation prévoit de nombreux carbures, notamment de types M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> identifiés par EDS en *Figure IV-9*, mais également des carbures de types M<sub>6</sub>C et MC.

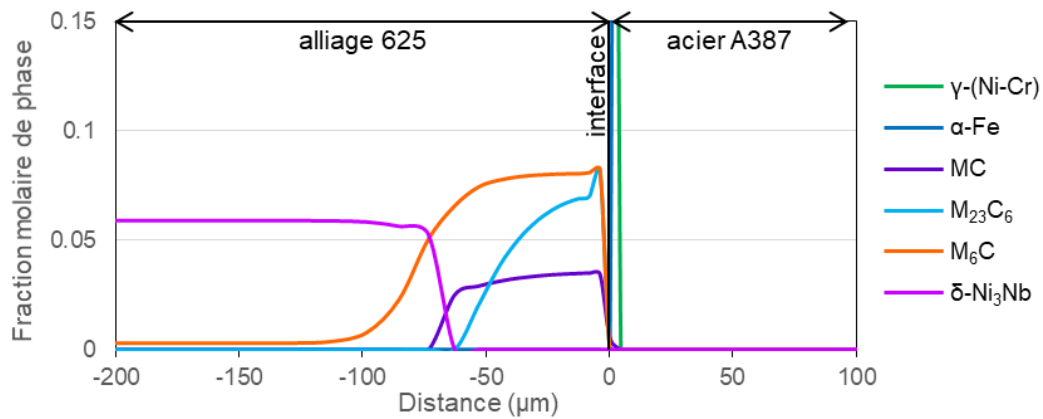


Figure IV-10. Fraction molaire des phases après 24 h à 800°C pour un couple alliage 625 / acier A387 obtenue grâce aux logiciels ThermoCalc® et DICTRA®.

La formation de ces carbures proche de l'interface avec l'acier A387 est liée à la diffusion du carbone présent dans l'acier vers l'alliage 625. Des observations ont été réalisées dans cette région sur un échantillon vieilli 24 h à 800°C, correspondant à la durée de la simulation de la *Figure IV-10*, dont une image est présentée en *Figure IV-11a*. La cartographie MEB-EDS du carbone, en *Figure IV-11b*, confirme l'enrichissement de l'élément dans cette région. L'augmentation de la teneur en carbone du côté de l'alliage 625, couplée à la présence dans l'alliage d'éléments propices à former des carbures, tels que le Cr, le Nb et le Mo, favorisent la précipitation des carbures dans la zone proche de l'interface. La *Figure IV-11c*, réalisée à plus fort grandissement, met en évidence la présence de très nombreux carbures dans cette région.

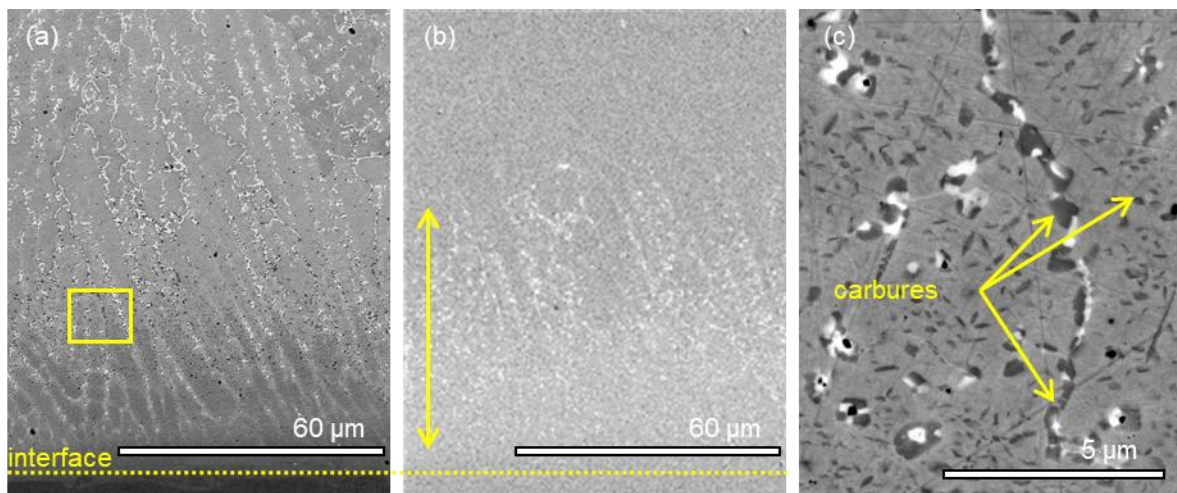
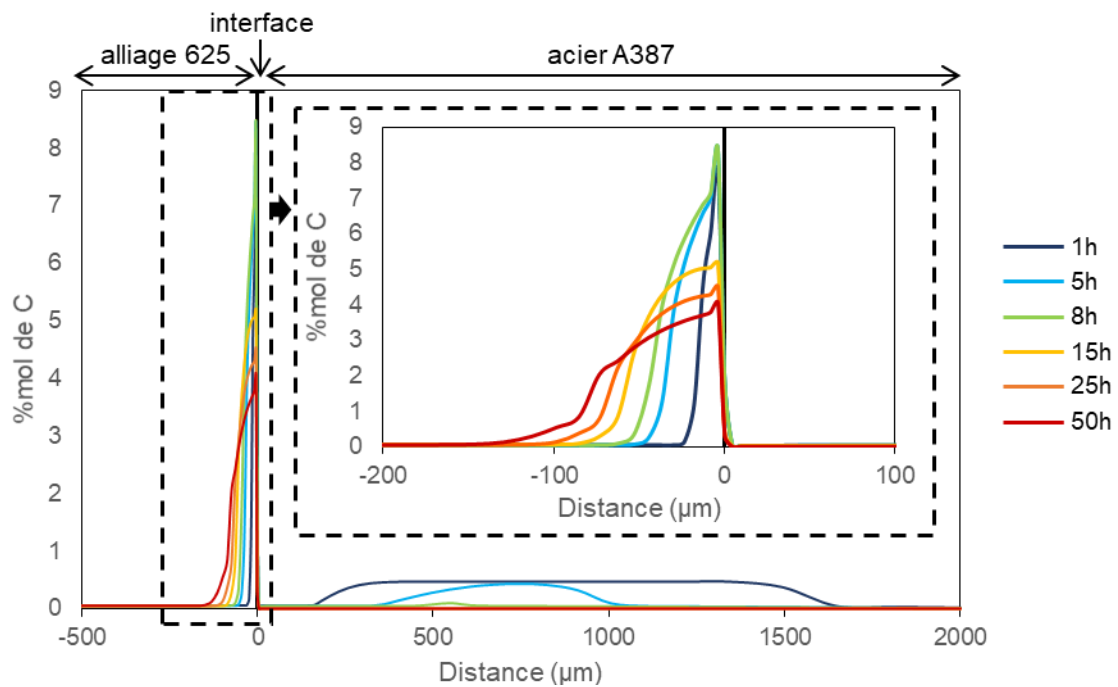


Figure IV-11. (a) Image MEB-BSE de l'interface acier A387 / alliage 625 après un vieillissement de 24 h à 800°C et (b) cartographie EDS du carbone associée et (c) image à plus fort grandissement des carbures.

Il est également intéressant d'observer que les précipités aciculaires de phase  $\delta$ , ne sont pas visibles dans cette région riche en carbure mais le sont plus loin de l'interface, en accord avec les prédictions thermodynamiques de la *Figure IV-10*. Tous ces résultats permettent d'expliquer la présence des carbures proche de l'interface avec l'acier, toutefois, ils ne justifient pas la présence des pores observés en *Figure IV-5*.

La première hypothèse se base sur le comportement du carbone lors du vieillissement. Des simulations ont été réalisées grâce aux logiciels ThermoCalc® et DICTRA® sur la base d'un modèle qui tient compte de la décarburation de l'acier au cours du temps à 800°C. Dans une première approche, afin de simuler la décarburation, l'activité en carbone a été fixée à une valeur de  $1 \times 10^{-2}$  à la frontière du système à la distance de 2 000  $\mu\text{m}$ . Le résultat est présenté en *Figure IV-12* et montre l'évolution de la teneur en carbone en fonction de la distance par rapport à l'interface alliage 625 / acier A387, pour des durées d'exposition jusqu'à 50 h à 800°C.



*Figure IV-12. Evolution de la teneur en carbone avec la durée du vieillissement à 800°C pour un couple alliage 625 / acier A387 obtenue grâce aux logiciels ThermoCalc® et DICTRA®.*

Les résultats de la simulation montrent un appauvrissement en C de l'acier à la fois lié à sa décarburation (au-delà de 1 000  $\mu\text{m}$ ) et à la diffusion du C vers l'alliage 625 (de 0 à 400  $\mu\text{m}$ ). Les résultats montrent que la distance sur laquelle diffuse le carbone dans l'alliage 625 augmente avec la durée d'exposition. Il est également visible qu'à 1, 5 et 8 h, la teneur en C dans l'alliage 625, correspondant à l'aire sous la courbe, augmente. Cependant, une fois que l'acier est décarburé (après 8h), la teneur en carbone dans la matrice austénitique proche de l'interface diminue mais les aires sous les courbes 15, 25 et 50 h restent similaires à l'aire sous la courbe 8 h, indiquant que la quantité de carbone ne diminue pas, mais que le carbone continue de diffuser à l'intérieur de l'alliage 625. Cette observation suggère que le flux de C venant de l'acier est devenu nul. La zone enrichie en C dans l'alliage 625 sert alors de réservoir en

carbone et tend à équilibrer les potentiels chimiques de C entre la région d'alliage 625 enrichie en C et l'alliage 625 plus loin de l'interface. Les observations de la *Figure IV-11* ont montré que le C présent dans la région enrichie de l'alliage 625 était majoritairement « piégé » dans les carbures. Cependant, Young a montré que si la teneur en C de la matrice diminue en dessous d'une certaine valeur critique, les carbures ne sont plus stables dans la matrice [173]. Ainsi, dès lors que le carbone présent en solution solide dans l'alliage 625 aura diffusé, les carbures présents dans la matrice 625 ne seraient plus stables. Ces carbures seraient alors déstabilisés et libéreraient du carbone qui diffuserait afin d'équilibrer les potentiels chimiques de carbone dans l'alliage 625. Cette hypothèse se base sur l'observation de nombreux carbures en *Figure IV-11* après 24 h d'exposition à 800°C, qui ne sont plus visibles après 1 000 h à la même température sur la *Figure IV-5*. La composition de la matrice à proximité des pores, enrichie en Cr et Mo (*Figure IV-7b*), corrobore l'hypothèse de la déstabilisation de carbures. Néanmoins, la teneur en C dans l'acier va être fixée par les conditions aux interfaces avec l'atmosphère. Il est donc également possible qu'une partie du carbone ayant diffusé dans un premier temps vers l'alliage 625 puisse être redistribuée vers l'acier A387.

Le mécanisme qui permettrait d'expliquer la présence de ces pores dans l'alliage 625 à proximité de l'interface avec l'acier A387 est schématisé en *Figure IV-13*. Ainsi, dans un premier temps, à 800°C, le carbone de l'acier diffuse vers l'alliage 625 (*Figure IV-13a*). L'enrichissement en carbone de l'alliage 625 conduit à la formation de différents carbures (*Figure IV-13b*). En parallèle, avec l'exposition à 800°C, l'acier connaît une décarburation qui a pour effet de diminuer la teneur en carbone, et donc son potentiel chimique (*Figure IV-13c*). Le potentiel chimique du carbone dans l'acier diminue ainsi jusqu'à être inférieur au potentiel chimique du carbone dans l'alliage 625 proche de l'interface. Les carbures formés au début du vieillissement vont être déstabilisés afin de libérer du carbone et permettre d'équilibrer les potentiels chimiques du carbone des deux côtés de l'interface (*Figure IV-13d*).

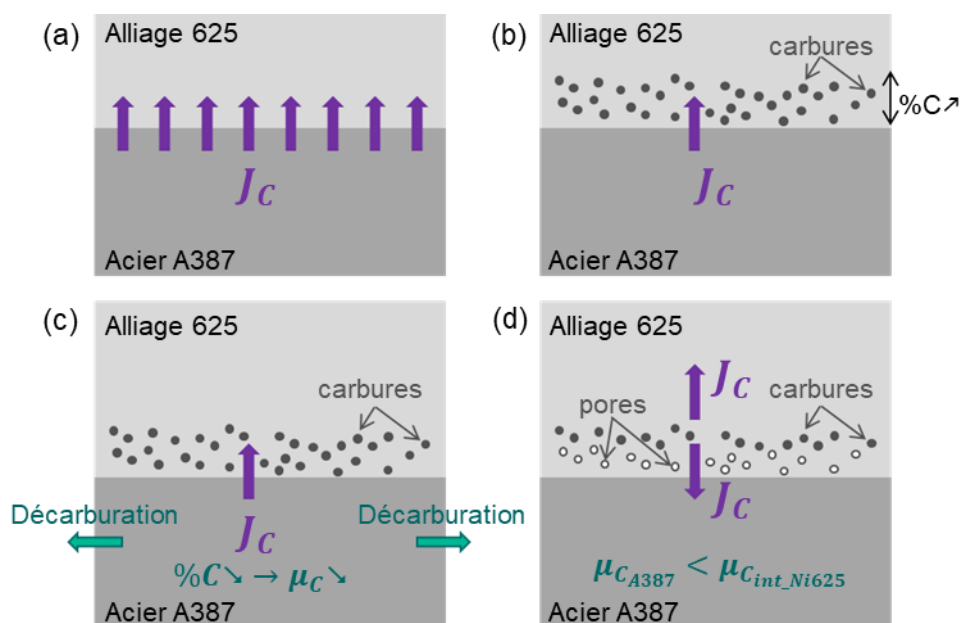


Figure IV-13. Schémas illustrant le mécanisme de formation des pores dans l'alliage 625 au niveau de l'interface avec l'acier A387, lors de l'exposition à 800°C des échantillons à architecture de référence.

Cependant, la taille des pores est similaire à la taille des carbures initiaux, ce qui est en contradiction avec cette première hypothèse formulée. En effet, le carbone ne représente qu'un faible pourcentage dans la composition des carbures. Si les pores étaient formés suite à la déstabilisation des carbures, leurs tailles devraient être nettement inférieures à la taille des carbures initiaux. Une seconde hypothèse a donc été considérée afin d'expliquer la présence des pores.

En plus du C, d'autres éléments sont susceptibles de diffuser pendant l'exposition à 800°C, comme par exemple du Ni ou du Cr vers l'acier A387 ou du Fe vers l'alliage 625. Des profils EDS avant et après vieillissement ont été réalisés dans l'acier à proximité de l'interface avec l'alliage 625. Les résultats présentés en *Figure IV-14* montrent que, dans le cas de l'échantillon brut de fabrication, du Ni est présent dans l'acier sur une vingtaine de micromètres sous l'interface (en raison du phénomène de dilution décrit auparavant). Dans le cas de l'échantillon vieilli 2 500 h, les profils EDS mettent en avant la présence de Ni jusqu'à au moins 100  $\mu\text{m}$  après l'interface. Ces résultats révèlent la diffusion de Ni dans l'acier lors du vieillissement. Des observations similaires sont également visibles sur les profils du Cr (*Figure IV-14c,d*). Les pores observés en *Figure IV-5* pourraient ainsi être liés à l'effet Kirkendall. L'effet Kirkendall résulte d'une différence de diffusivité entre les espèces chimiques menant à un flux de lacunes à travers le réseau cristallin et pouvant aller jusqu'à la formation de pores [174]. Des profils similaires ont été réalisés du côté de l'alliage 625 afin de mettre en évidence la présence de Fe dans l'alliage 625. Cependant, les conclusions ne sont pas aussi claires car la teneur en Fe dans l'alliage 625 proche de l'acier est déjà plus élevée que la valeur nominale dans l'alliage en raison du phénomène de dilution.

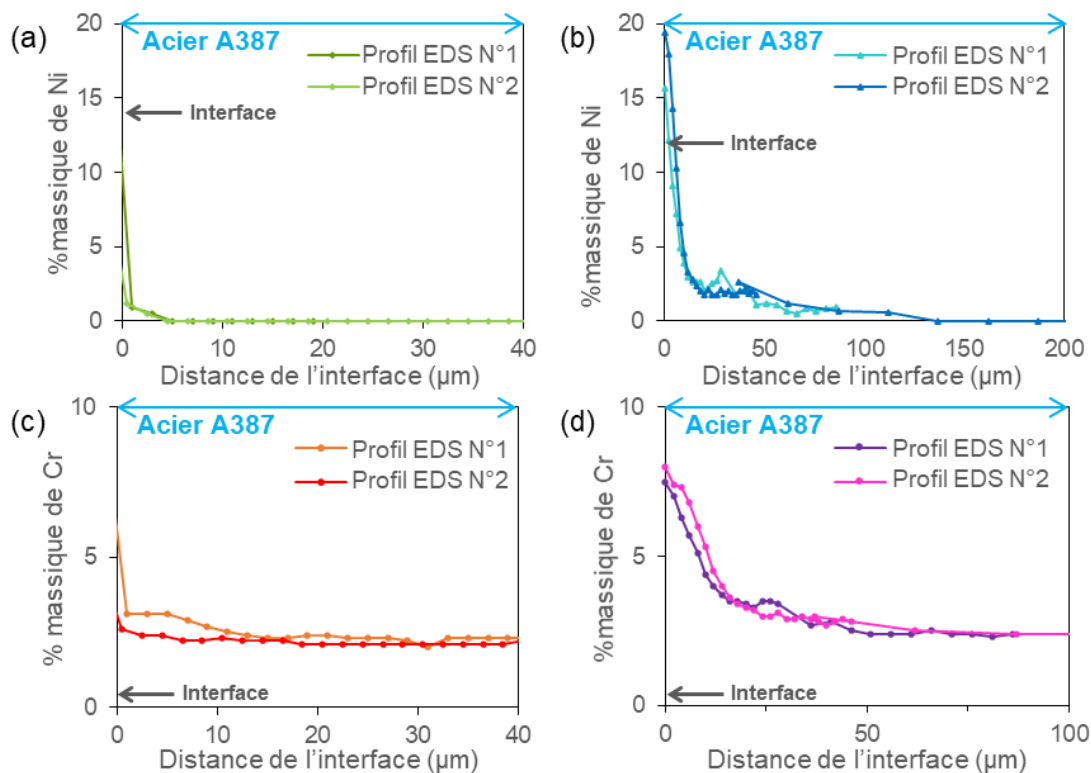


Figure IV-14. Profils de Ni et de Cr mesurés par EDS dans l'acier A387 proche de l'interface avec l'alliage 625 des échantillons : (a,c) bruts de fabrication et (b,d) vieillis 2 500 h à 800°C.

#### IV.1.2 EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR L'ÉVOLUTION METALLURGIQUE A 800°C

Un traitement thermique de 2 h à 1 110°C suivi d'une trempe à l'eau a été réalisé sur des échantillons AR afin d'homogénéiser la composition par la remise en solution de la structure dendritique issue du procédé LMD-*p*. Des échantillons traités thermiquement à l'issue du procédé LMD-*p* ont été vieillis à 800°C pendant 100 et 1 000 h afin d'étudier l'influence de la microstructure initiale des échantillons sur les évolutions métallurgiques observées lors du vieillissement.

La Figure IV-15 présente l'évolution de la dureté sur la hauteur des échantillons traités thermiquement, sans vieillissement et vieillis à 800°C pendant 100 et 1 000 h.

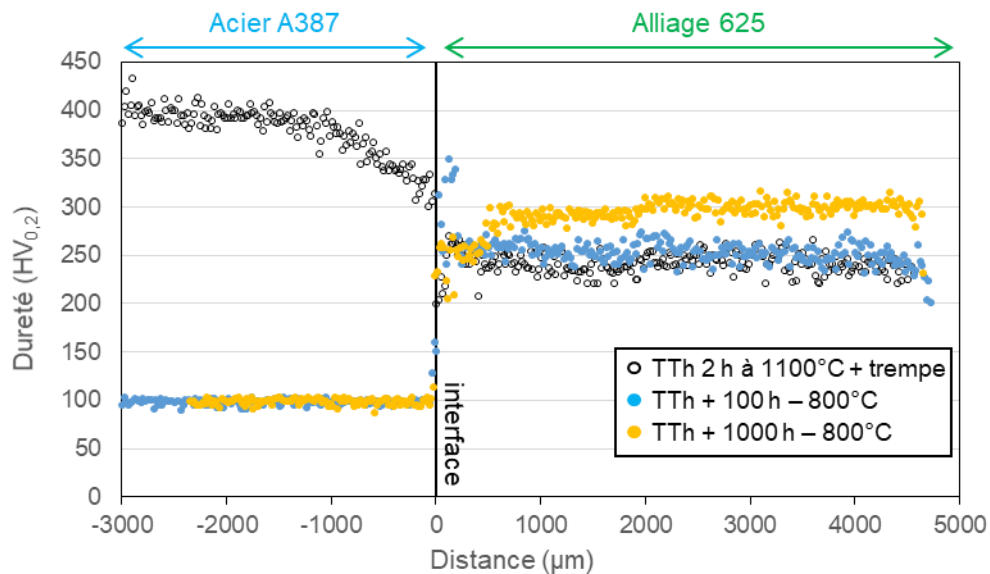


Figure IV-15. Profils de dureté le long de l'échantillon AR traité thermiquement 2 h à 1 100°C et trempé à l'eau, sans vieillissement et après vieillissement à 800°C pendant 100 et 1 000 h.

Du côté de l'acier A387, la dureté élevée de  $399 \pm 21$  HV<sub>0,2</sub> mesurée après le traitement de remise en solution et liée à la formation de la martensite (Figure IV-16a), a largement diminué après vieillissement à 800°C. Après vieillissement, la dureté moyenne mesurée de l'acier A387 est de  $99 \pm 6$  HV<sub>0,2</sub> et peut être associée à la structure ferritique de la Figure IV-16b. La baisse de dureté est visible dès 100 h à 800°C. L'augmentation de la durée du vieillissement à 1 000 h n'a pas d'effet supplémentaire sur la dureté de l'acier.

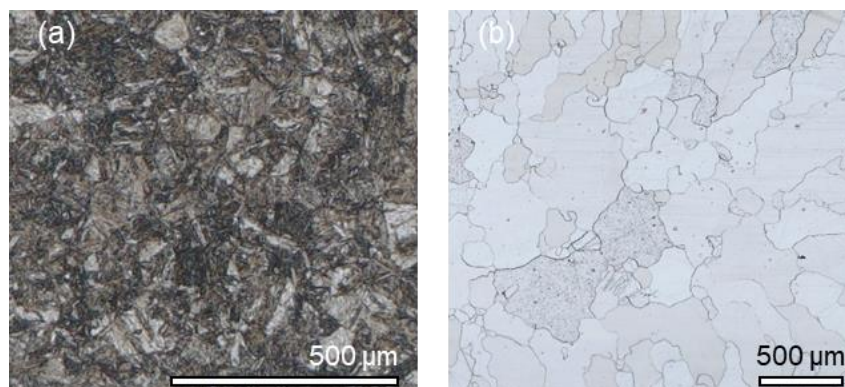


Figure IV-16. Images au microscope optique après attaque chimique de la microstructure de l'acier (a) après traitement thermique de 2 h à 1 100°C et trempe à l'eau et (b) après traitement thermique et vieillissement à 800°C pendant 100 h.

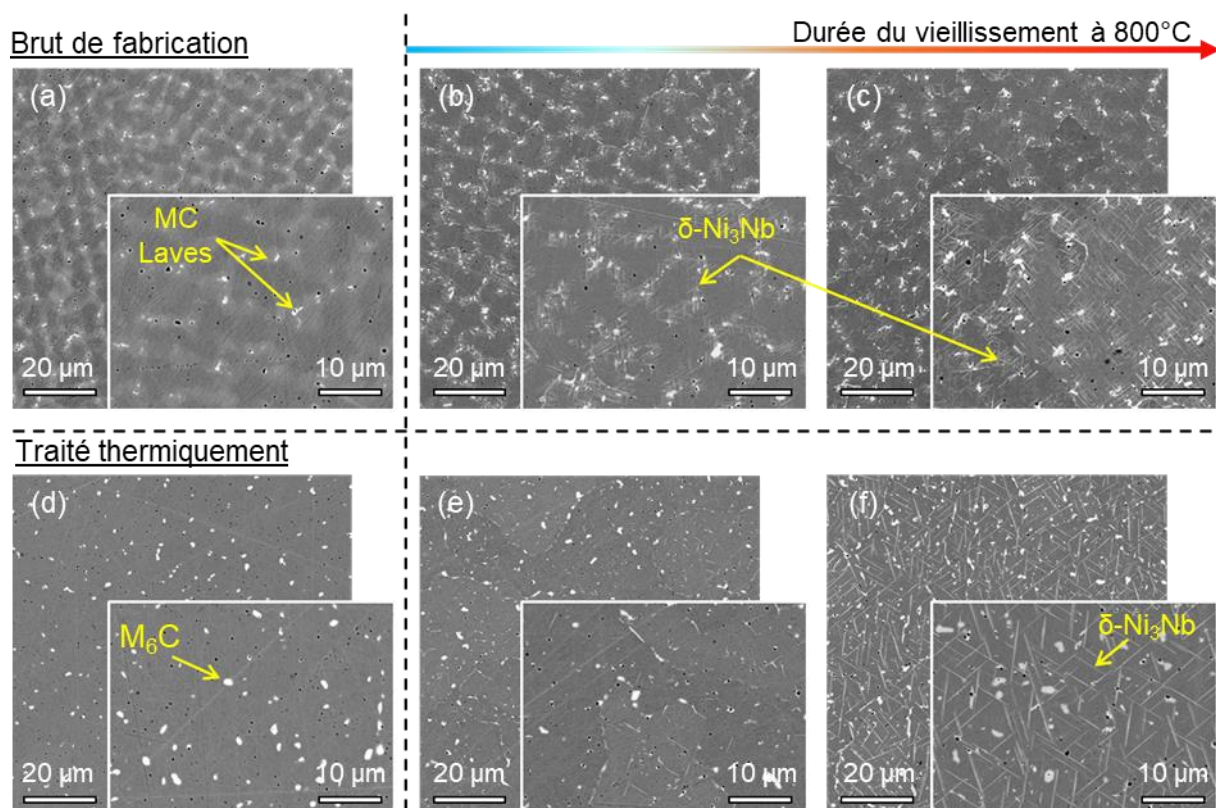
L'effet du vieillissement sur le comportement de l'alliage 625 est différent de celui observé pour l'échantillon brut de fabrication. Le *Tableau IV-1* fait la synthèse des duretés moyennes mesurées au niveau des échantillons en alliage 625 brut de fabrication et traité thermiquement et à l'issue des vieillissements de ces deux types d'échantillons pendant 100 et 1 000 h à 800°C.

*Tableau IV-1. Dureté moyenne de l'alliage 625 issu du procédé LMD-p en fonction du traitement thermique et du vieillissement.*

	Dureté (HV <sub>0,2</sub> )		
	0 h	100 h à 800°C	1000 h à 800°C
Brut de fabrication	263 ±17	307 ±20	308 ±17
TTh remise en solution 2 h à 1 100°C + trempe	242 ±20	252 ±18	300 ±13

Grâce à ce tableau, il est possible de constater que le vieillissement de 100 h n'a pas eu d'effet majeur sur la dureté de l'alliage 625 traité thermiquement. A l'inverse, le vieillissement de 1 000 h à 800°C a eu pour effet d'augmenter la dureté d'environ 50 HV<sub>0,2</sub>. Celle-ci devient alors similaire à celles des échantillons bruts de fabrication vieillis 100 et 1 000 h.

Les images MEB-BSE à différents grossissements de la microstructure de l'alliage 625 des échantillons bruts de fabrication et après traitement thermique, à l'état initial et après vieillissement à 800°C de 100 et 1 000 h sont présentées en *Figure IV-17*.



*Figure IV-17. Images MEB-BSE de la microstructure de l'alliage 625 (a) brut de fabrication puis vieilli à 800°C (b) 100 h, (c) 1000 h et (d) traité thermiquement à 1 100°C pendant 2 h puis vieilli à 800°C (e) 100 h, (f) 1000 h.*

Les images en *Figure IV-17a,d* montrent que le traitement thermique réalisé après fabrication LMD-*p* a permis d'homogénéiser la composition de l'alliage. Des phases secondaires sont également visibles dans la matrice et ont été identifiées comme des carbures  $M_6C$  en *Chapitre III*.

Après vieillissement de 100 h à 800°C, la phase aciculaire  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb est visible dans la matrice comme montré en *Figure IV-17b,e*. Comparé à l'échantillon brut de fabrication, dont la microstructure est visible en *Figure IV-17b*, la fraction volumique de phase  $\delta$  de l'échantillon traité thermiquement est nettement moins importante, de 13% par rapport à 52%. La fraction volumique de phase  $\delta$  a été déterminée manuellement à partir de la méthode des points comptés et donne surtout une tendance. Cette différence de microstructure et de fraction volumique de phase  $\delta$ , dont l'effet sur la dureté a été discuté en Section *IV.1.1*, peut expliquer les différences de dureté mis en avant dans le *Tableau IV-1*.

Après un vieillissement de 1000 h à 800°C, la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb est largement visible dans la matrice de l'alliage 625 traité thermiquement, en *Figure IV-17f*. Bien que la fraction volumique phase  $\delta$  soit similaire pour les échantillons brut de fabrication et traité thermiquement, 49 % et 60 % respectivement, des différences quant à la répartition et à la taille des aiguilles de phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb sont toutefois observées. Dans le cas de l'échantillon traité thermiquement, la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb est répartie de façon homogène dans la matrice alors que pour l'échantillon brut de fabrication, la phase semble se situer uniquement au niveau des anciens espaces interdendritiques, comme montré sur la *Figure IV-17c*. Enfin, les aiguilles de l'échantillon traité thermiquement sont plus longues que celles observées pour l'échantillon brut de fabrication, de l'ordre de  $4,5 \pm 1,6 \mu\text{m}$  contre  $2 \pm 0,9 \mu\text{m}$  respectivement. La présence de la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb en fractions volumiques similaires pour les deux échantillons avec la même durée de vieillissement corrobore les duretés similaires du *Tableau IV-1*.

L'identification de la phase  $\delta$  de forme aciculaire au niveau des espaces interdendritiques à l'issue de traitement de vieillissement a déjà été rapportée dans la littérature [74–76]. La présence de cette phase, située préférentiellement dans cette région, est liée à la composition des espaces interdendritiques qui sont enrichis en Nb et Mo [76]. En effet, Mu et *al.* [76] ont mis en avant une augmentation de la fraction volumique de phase  $\delta$  avec l'augmentation de la teneur en Nb dans l'alliage 625 présentant une sous-structure dendritique issue de fonderie. Ainsi, la ségrégation importante du Nb,  $k = 0,15$  (où  $k$  est le coefficient de partage), conduit à l'enrichissement des espaces interdendritiques en cet élément qui, lors du vieillissement, favorise la précipitation de la phase  $\delta$  et justifie l'avance sur la précipitation observée par rapport à l'échantillon traité thermiquement puis vieilli 100 h. De manière générale, dans les durées étudiées, l'augmentation de la durée d'exposition à haute température, a pour effet d'augmenter la fraction volumique de phase  $\delta$  [70,74,76].

Enfin, les profils de dureté de la *Figure IV-15* présentent également des différences de comportement proche de l'interface entre les deux durées de vieillissement. Dans cette région, le profil correspondant à l'échantillon traité thermiquement et vieilli 100 h met en évidence un pic de dureté après l'interface, dans l'alliage 625, avec des valeurs comprises entre 310 et 350 HV<sub>0,2</sub>. Ce pic n'est pas



observé sur le profil de l'échantillon vieilli 1000 h. Au contraire, celui-ci présente même une dureté inférieure d'environ 50HV par rapport à celle mesurée au cœur du dépôt d'alliage 625. Cette baisse de dureté proche de l'interface avec l'acier est similaire à celles observées pour les échantillons bruts de fabrication et vieillis aux deux durées. Des observations dans cette zone ont mis en évidence la présence de pores similaires à ceux observés pour les échantillons bruts de fabrication en *Figure IV-5*. A l'inverse, ces pores ne sont pas observés pour l'échantillon traité thermiquement et vieilli 100 h. Afin de proposer une explication permettant de justifier cette différence, il est important de tenir compte de l'ensemble du cycle thermique connu par l'échantillon. En effet, lors du traitement thermique de 2 h à 1100°C, le carbone de l'acier A387 a diffusé vers l'alliage 625. La matrice de l'alliage 625 proche de l'interface se retrouve alors déjà fortement enrichie en C au début du vieillissement. Le gradient de potentiel chimique de C entre l'alliage 625 et l'acier A387 est donc moins marqué que pour les échantillons bruts de fabrication et, de ce fait, le flux de carbone est plus petit. Les diagrammes ternaires Ni-Cr-C à 800 et 1100°C présentés en *Figure IV-18* montrent que la solubilité du C dans l'austénite diminue lorsque la température diminue. Pour une matrice de Ni contenant 20% massique de Cr et 0,1% massique de C (indiquée par X), les carbures  $M_7C_3$  sont stables dans l'austénite à 800°C, alors qu'aucun carbure n'est stable à 1100°C. Le vieillissement à 800°C va favoriser la précipitation de carbures dans la matrice dont la composition est celle de l'alliage 625 enrichi en carbone lors du traitement thermique.

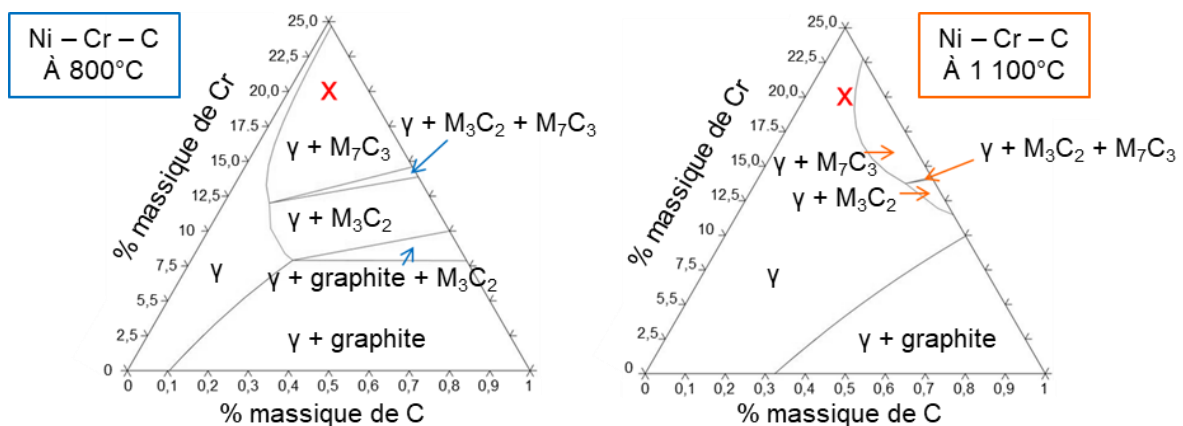


Figure IV-18. Diagrammes de phase Ni-Cr-C à 800 et 1100°C obtenus à l'aide du logiciel ThermoCalc® (base de données TCNI10).

De la même manière, le mécanisme proposé pour expliquer les pores observés dans l'alliage 625, proche de l'interface, illustré en *Figure IV-13*, s'applique ensuite pour l'exposition prolongée à 800°C des échantillons traités thermiquement. La décarburation de l'acier diminue le potentiel chimique du carbone dans l'acier A387. La répartition du carbone de la région d'alliage 625 enrichie se fait ensuite entre l'alliage 625 et l'acier.

## IV.1.3 ARCHITECTURE A GRADIENT

L'effet du vieillissement à 800°C sur l'échantillon à architecture à gradient a été étudié, dans un premier temps, grâce à des essais de dureté dont les profils sont tracés en *Figure IV-19*.

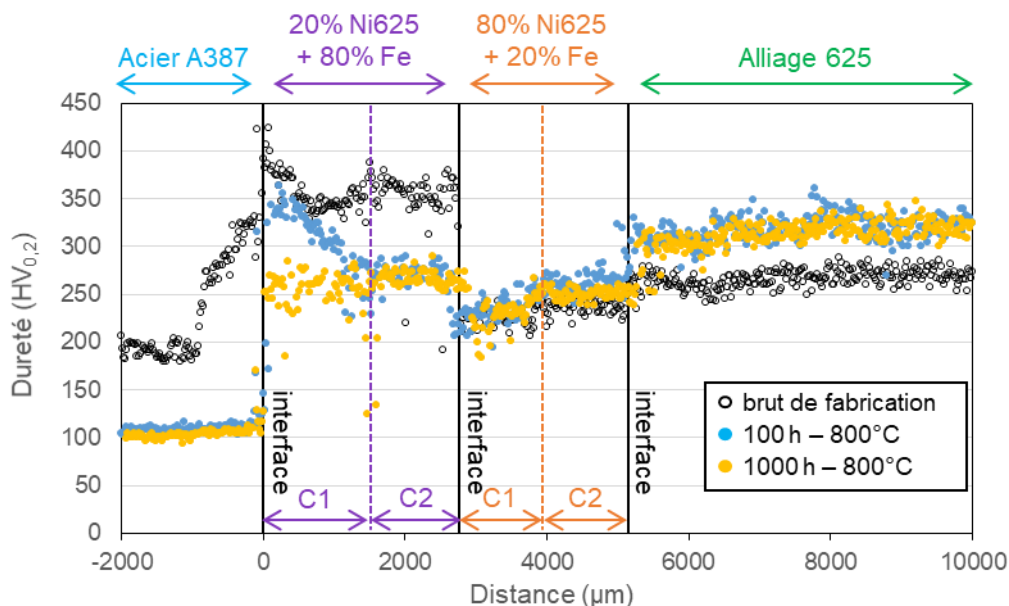


Figure IV-19. Profils de dureté de l'architecture à gradient brut de fabrication et après vieillissement à 800°C pendant 100 et 1 000 h.

Au niveau de l'acier A387, l'exposition à haute température a un effet similaire à celui observé pour les échantillons à architecture de référence, avec une baisse et une homogénéisation de la dureté de l'acier associées à une structure ferritique suite à la décarburation. La dureté moyenne est également similaire à l'issue des deux durées de vieillissement, de  $106 \pm 6$  HV<sub>0,2</sub> et  $101 \pm 5$  HV<sub>0,2</sub> après 100 et 1 000 h respectivement.

Les duretés de l'alliage 625 brut de fabrication LMD-*p* et vieillis dans les deux architectures étudiées sont comparées dans le *Tableau IV-2*. Le comportement observé au niveau de l'alliage 625 dans l'architecture à gradient est également similaire à celui de l'échantillon AR sans traitement thermique, avec une augmentation de la dureté de 55 HV<sub>0,2</sub> dès 100 h à 800°C.

Tableau IV-2. Comparaison en fonction de l'architecture des duretés de l'alliage 625 brut de fabrication et vieilli.

	Dureté (HV <sub>0,2</sub> )		
	0 h	100 h à 800°C	1000 h à 800°C
Architecture de référence	263 ±17	307 ±20	308 ±17
Architecture à gradient	267 ±17	322 ±25	319 ±18

Contrairement à l'AR, aucune baisse de dureté n'est visible au niveau de l'alliage 625 proche de l'interface avec la composition contenant 80% en masse d'alliage 625. En effet, la baisse de dureté observée sur les échantillons AR a été expliquée par la déstabilisation des carbures formés aux premières heures de vieillissement en raison de la diffusion du carbone provenant de l'acier A387. La composition contenant 80% en masse d'alliage 625 a une teneur en C nettement inférieure, de l'ordre de 0,008% massique (contre 0,1% massique dans l'acier A387).

La dureté des couches de composition 80% Ni625 + 20% Fe ne semble pas beaucoup évoluer au cours du vieillissement, comme mis en avant en *Figure IV-19*. Une différence de dureté, avec une dureté plus élevée dans la seconde couche que dans la première, est néanmoins visible sur les trois profils de dureté. Des profils EDS ont été réalisés pour suivre la composition élémentaire le long du gradient. Le *Tableau IV-3*, qui présente la composition moyenne de chaque couche en fonction de la durée de vieillissement, fait la synthèse des résultats des profils EDS. Il apparaît ainsi que la composition au sein des couches est relativement homogène, néanmoins, une variation importante de la composition est observée entre la première et la seconde couche. Cette dernière se trouve être plus riche en Ni bien que, de manière générale, les deux couches sont plus riches en Fe que la composition théorique attendue. L'augmentation de la proportion de Ni dans la composition de la seconde couche révèle une augmentation générale de la proportion d'alliage 625 dans celle-ci. De ce fait, l'augmentation de dureté observée entre la première et la seconde couche est due à l'augmentation de la proportion d'éléments d'addition présents dans l'alliage 625 qui participent au durcissement de la matrice par solution solide et par précipitation. Il ressort également du *Tableau IV-3* que ni le vieillissement, ni la durée d'exposition n'ont d'effet sur la composition et la dureté des couches.

*Tableau IV-3. Comparaison des compositions en Fe et Ni (en % massique), mesurées par MEB-EDS des deux couches de mélanges 80% Ni625 + 20% Fe en fonction du traitement thermique.*

	Fe			Ni		
	Théorique	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>nde</sup> couche	Théorique	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>nde</sup> couche
Brut de fabrication		33,3 ±2,5	24,6 ±1,7		42,2 ±1,3	47,0 ±1,5
100 h – 800°C	21,3	32,7 ±2,6	24,7 ±1,2	49,7	42,1 ±2,7	47,7 ±2,7
1000 h – 800°C		35,4 ±3,2	23,4 ±3,1		42,4 ±2,6	46,7 ±6,3

La *Figure IV-20a* montre la microstructure observée au niveau de la composition contenant 80% en masse d'alliage 625. Il est intéressant de noter que les aiguilles de phase  $\delta$ , à l'origine de l'augmentation de la dureté dans l'alliage 625, ne sont pas présentes après 1 000 h de vieillissement à 800°C, ce qui peut expliquer que la dureté n'ait pas augmenté lors du vieillissement pour cette composition.

La dureté mesurée dans les couches contenant 20% en masse d'alliage 625 évolue fortement lors du vieillissement. Le profil correspondant à l'échantillon brut de fabrication révèle que la dureté mesurée pour cette composition est la plus élevée de l'échantillon avec un pic mesuré à 425 HV<sub>0,2</sub>

proche de l'interface avec le substrat. Les caractérisations effectuées en *Chapitre III* ont permis de corroborer cette dureté élevée à la présence de martensite. L'image MEB de la *Figure IV-20b* montre que la structure martensitique est toujours présente après 1 000 h de vieillissement. Les profils de la *Figure IV-19* correspondant aux échantillons vieillis montrent que la dureté n'est homogène dans les deux couches qu'après 1 000 h de vieillissement à 800°C et atteint une valeur moyenne de  $264 \pm 23$  HV<sub>0,2</sub>. En effet, le profil correspondant au vieillissement de 100 h montre un gradient de dureté dans la première couche, alors que, dans la seconde couche, la dureté est plutôt homogène et similaire à celle mesurée après 1 000 h de vieillissement. L'interface entre les deux couches est schématisée par le trait violet en pointillé sur la *Figure IV-19*.

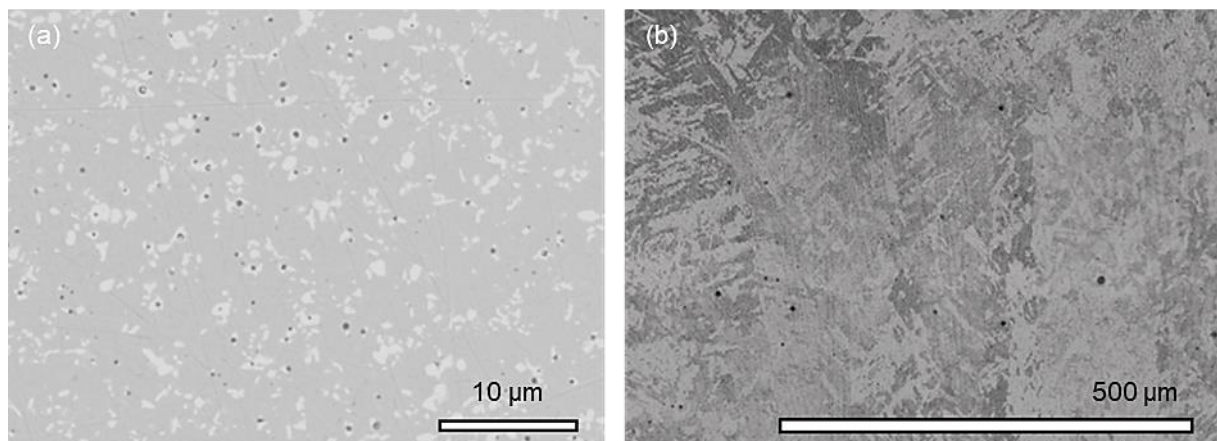


Figure IV-20. Images MEB après vieillissement de 1 000 h à 800°C des compositions intermédiaires : (a) 80% alliage 625 + 20% Fe et (b) 20% alliage 625 + 80% Fe.

La *Figure IV-21* montre une représentation spatiale de l'évolution de la dureté mesurée dans les deux couches de composition 20% Ni625 + 80% acier A387 à l'issue du vieillissement de 100 h à 800°C. Cette cartographie révèle que la dureté de la seconde couche déposée est relativement homogène à la fois entre le haut et le bas et également entre le cœur et le bord. A l'inverse, la première couche présente une diminution de la dureté entre le bas et le haut, mais également une différence de dureté entre le cœur et le bord. Les caractérisations de l'architecture de référence et les simulations, effectuées à l'aide des logiciels ThermoCalc® et DICTRA® ont montré une augmentation de la dureté liée à la diffusion du C lors du vieillissement. De façon similaire, l'augmentation de la dureté de la martensite, observée dans la première couche de composition 20% Ni625 + 80% acier A387, située à l'interface avec l'acier A387, doit être liée à la diffusion du C de l'acier A387 (0,11% massique de C) vers le mélange 20% Ni625 + 80% Fe (0,002% massique de C), lors de l'exposition à 800°C.

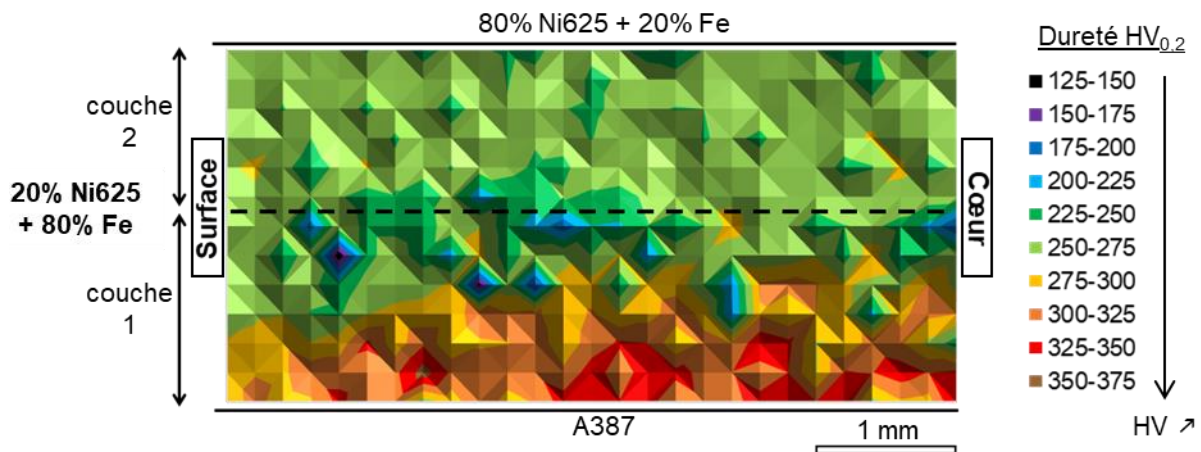


Figure IV-21. Cartographie de dureté dans la composition 20% Ni625 + 80% Fe après vieillissement de 100 h à 800°C.

La cartographie de la Figure IV-21 met également en avant une zone avec une dureté plus faible, inférieure à 200 HV<sub>0,2</sub>, qui se situe principalement en haut de la première couche. Cette baisse de dureté entre les deux couches de la même composition est également visible sur la Figure IV-19. Les observations microscopiques de la Figure IV-22 ont révélé la présence de nombreux grains de poudre mal fusionnés au niveau de cette région. L'attaque au Nital 2% indique qu'il s'agit principalement de poudre de Fe, ce qui corrobore la dureté d'une centaine d'HV mesurée dans cette zone.

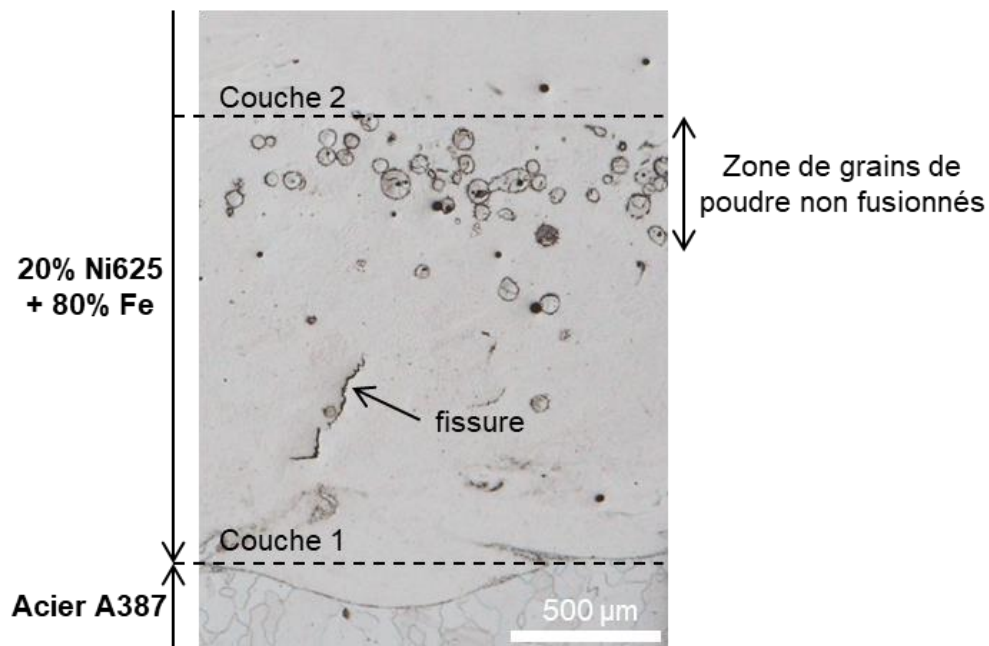


Figure IV-22. Micrographie après attaque au réactif Nital 2% de la première couche de composition 20% Ni625 + 80% Fe.

Enfin, les fissures observées dans ces couches de mélange lors de la caractérisation de l'échantillon à architecture à gradient brut de fabrication sont toujours présentes à l'issue du vieillissement (Figure IV-22). Des analyses complémentaires par tomographie X pourraient être entreprises afin d'évaluer leur évolution après le vieillissement.

## IV.2 CARACTERISATION DES COUCHES D'OXYDE FORMEES LORS DU VIEILLISSEMENT A 800°C

Les deux types d'échantillons, à architecture de référence (AR) et à architecture à gradient (AG) ont été exposés à 800°C sous air de laboratoire pour des durées allant jusqu'à 2 500 h. Les couches d'oxydes formées ont été caractérisées à la surface en alliage 625, qui sera la seule en contact avec l'atmosphère gazeuse en conditions réelle d'utilisation, mais également au niveau des surfaces latérales contenant plusieurs compositions. Ce second type de caractérisation n'a été effectué que dans le cas plus complexe de l'architecture à gradient.

### IV.2.1 EVOLUTION DES COUCHES D'OXYDE FORMEES SUR LES FACES LATERALES DE L'ARCHITECTURE A GRADIENT

La Figure IV-23 présente les échantillons à AG après 100 et 2 500 h d'exposition à 800°C, à la fois avec une vue d'ensemble de l'échantillon et en coupe transverse. Une évolution des oxydes formés au niveau des surfaces latérales des échantillons est bien visible, en lien avec les changements de composition des couches du gradient.

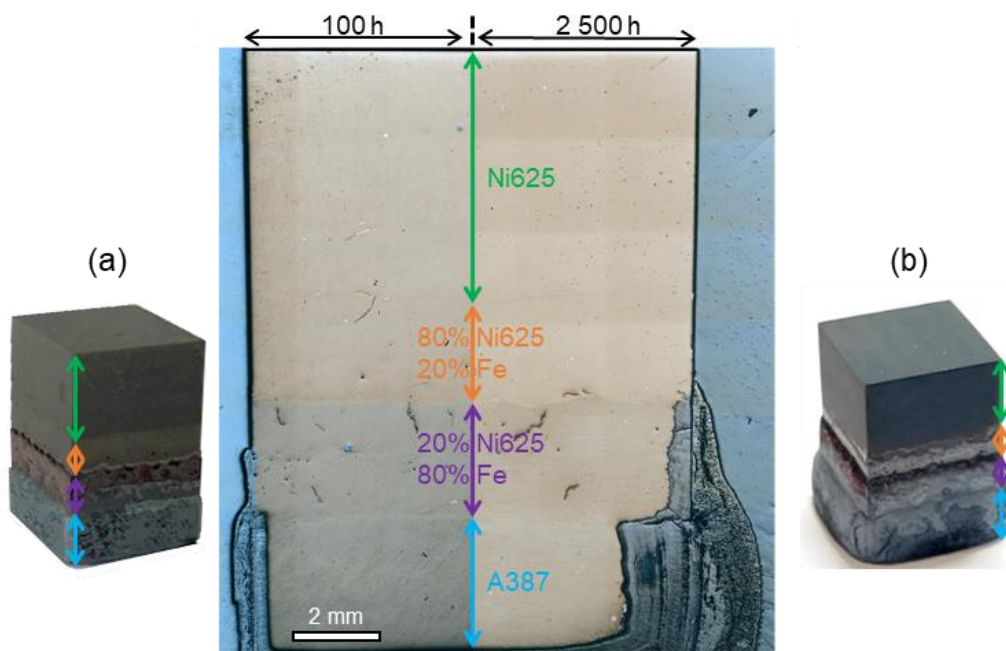


Figure IV-23. Vue d'ensemble et image en coupe transverse des échantillons à architecture à gradient après exposition à 800°C sous air de laboratoire pendant (a) 100 h et (b) 2 500 h.

Les observations macro et microscopiques mettent en avant des changements quant à la nature des couches d'oxydes formées qui apparaissent avec des morphologies et des épaisseurs différentes. La Figure IV-24 présente une reconstitution des observations MEB montrant les différents oxydes formés en surface de chaque composition qui constitue l'architecture à gradient après 100 h d'exposition à 800°C sous air de laboratoire. Ces images à plus forts grossissements confirment les observations macroscopiques et mettent également en avant un changement de mécanisme entre les compositions

plus riches en Fe et celles plus riches en Ni. Au niveau du substrat en acier A387, la couche est très épaisse, de l'ordre du millimètre, poreuse et fissurée, alors qu'elle est fine, inférieure au micromètre, au niveau de l'alliage 625.

En plus des morphologies et des épaisseurs différentes, les caractérisations ont montré une composition des couches différentes. Il est intéressant de constater que la morphologie, l'épaisseur et la composition des couches d'oxydes varient à la fois de façon abrupte, lors des changements de composition mais également de façon plus douce, lors des changements de couche. Les caractérisations EDS ont révélé que les oxydes formés au niveau du substrat A387 étaient les oxydes standards de l'oxydation du Fe. Dans la partie avec 20% en masse d'alliage 625, la couche d'oxyde est majoritairement constituée d'oxydes de Fe contenant du Cr. Pour cette composition, une différence majeure est observée entre les épaisseurs des oxydes formés au niveau de la première et de la seconde couche. Dans la partie avec 80% en masse d'alliage 625, les couches d'oxydes formées sont également différentes en termes d'épaisseur, mais aussi de composition entre les deux couches déposées. Au niveau de la première couche, les oxydes sont plus épais et sont à base de Ni, Cr et Fe, alors qu'au niveau de la seconde couche, l'oxyde est similaire à celui formé au niveau de l'alliage 625, c'est-à-dire, fin, continu et constitué de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Le *Tableau IV-4* fait la synthèse des caractérisations réalisées sur les couches d'oxyde présentes sur les faces latérales de l'échantillon à architecture à gradient. De manière générale, selon la position dans le gradient, les couches d'oxydes formées en surface sont extrêmement différentes notamment en termes de morphologies, de compositions et d'épaisseurs. Plus la composition chimique de l'échantillon à architecture à gradient tend vers celle de l'alliage 625, plus la couche d'oxyde formée tend à être protectrice.

Au vu de la particularité des échantillons et des résultats obtenus, il semblait intéressant de consacrer une partie à la caractérisation des couches d'oxydes formées le long des surfaces latérales des échantillons à architecture à gradient. Néanmoins, en conditions réelles d'application, seule la face en alliage 625 est exposée à l'atmosphère oxydante. La partie suivante est exclusivement réservée à la caractérisation des couches d'oxydes formées au niveau de la surface du dessus des échantillons, qui est uniquement composée d'alliage 625 dont l'élaboration a été réalisée par LMD-*p*.

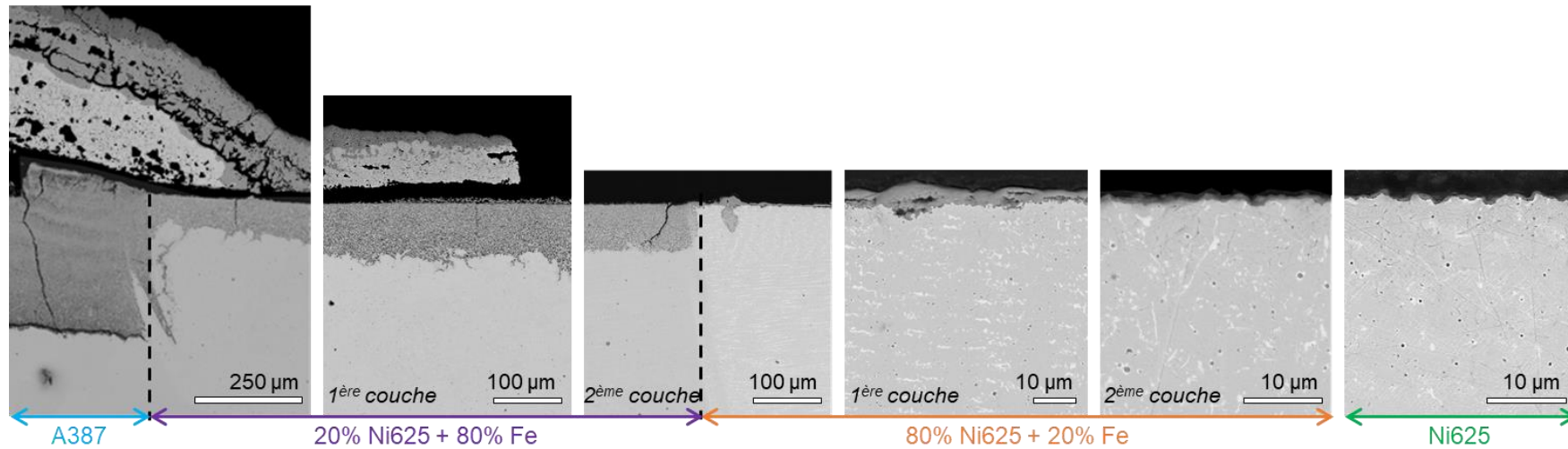


Figure IV-24. Evolution des oxydes formés le long de l'échantillon à architecture à gradient oxydé 100 h à 800°C sous air de laboratoire.

Tableau IV-4. Synthèse de la morphologie, de l'épaisseur et de la composition des couches d'oxydes formées le long du gradient de composition après exposition à 800°C sous air de laboratoire.

	Acier A387	20% Ni625 + 80%Fe		80% Ni625 + 20%Fe		100% Ni625
		1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	
Morphologies	fissurée, poreuse, épaisse zone de croissance interne oxydation interne	croissance interne + oxydation interne		poreuse, fissurée	fine, continue, dense	fine continue, dense
Composition	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}/(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ restes matrice non oxydée avec du Ni oxyde de Fe avec Cr		plusieurs oxydes de type spinelle $(\text{Fe,Cr,Ni})_3\text{O}_4$		$\text{Cr}_2\text{O}_3$
Epaisseur 100 h	zone interne : $367,2 \pm 2 \mu\text{m}$	$113,8 \pm 12,1 \mu\text{m}$	$66,6 \pm 2,5 \mu\text{m}$	$\approx 5 \mu\text{m}$	$< 1 \mu\text{m}$	$< 1 \mu\text{m}$
Epaisseur 1 000 h	zone interne $\approx 1 \text{ mm}$	300-400 $\mu\text{m}$	230-260 $\mu\text{m}$	$\approx 10$	$\approx 1 \mu\text{m}$	$\approx 1 \mu\text{m}$

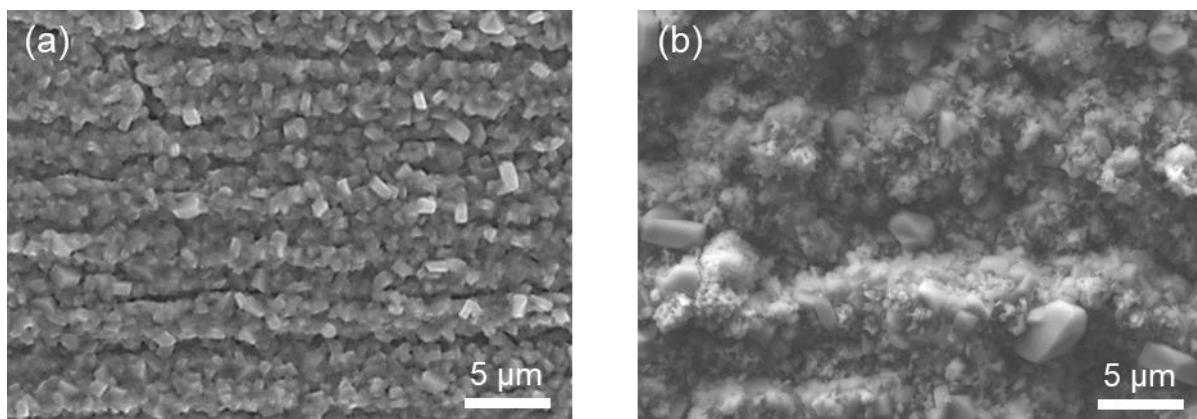


## IV.2.2 OXYDATION A 800°C DE L'ALLIAGE 625-LMD-P

### IV.2.2.1 Caractérisation des couches d'oxyde formées à la surface des échantillons bruts de fabrication

Le comportement à 800°C de l'alliage 625 issu du procédé LMD-p a été suivi pour des durées de 24, 100, 500, 1 000 et 2 500 h à 800°C, en four à moufle, sous air de laboratoire. Chaque durée d'oxydation correspond à un échantillon. Les essais d'oxydation à haute température ont été réalisés sur les deux architectures, de référence et à gradient, et chaque échantillon a ensuite été caractérisé. Les caractérisations ont révélé des morphologies et des compositions des couches d'oxydes similaires pour les deux architectures. Afin de faciliter la comparaison avec les échantillons traités thermiquement qui seront étudiés dans la section suivante, les résultats concernant l'architecture de référence seront présentés par la suite. Les résultats de l'architecture à gradient de composition sont regroupés en *Annexe 9*.

La *Figure IV-25* présente les images MEB de surface des échantillons oxydés sous air de laboratoire à 800°C pendant 100 h et 2 500 h d'exposition. La couche d'oxyde formée dans ces conditions apparaît homogène et ne semble pas présenter de fissuration ou d'écaillage.



*Figure IV-25. Images MEB de la surface en alliage 625 – LMD-p des échantillons oxydés sous air de laboratoire à 800°C pendant (a) 100 h, (b) 2 500 h.*

Des analyses MEB-EDS réalisées en surface révèlent la présence d'O, de Cr, de Mn et de Ni. Lorsque la durée d'exposition augmente, la teneur en Ni diminue et la teneur en Mn augmente. Des analyses par DRX ont été réalisées en surface de ces échantillons. Les diffractogrammes obtenus après 100 et 2 500 h d'exposition sont présentés en *Figure IV-26*. Couplés aux analyses MEB-EDS, les diffractogrammes mettent en évidence que la couche d'oxyde est majoritairement composée d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de structure rhomboédrique. Pour la plus longue durée d'exposition, un oxyde de type spinelle de structure cubique à faces centrées est également identifié. Les pics de diffraction relatifs au substrat métallique, cubique à faces centrées, sont aussi présents, indiquant la faible épaisseur de la couche d'oxyde formée après exposition à 800°C sous air de laboratoire. L'intensité des pics de la matrice  $\gamma$ -(Ni,Cr) diminue avec la durée d'exposition, indiquant une augmentation de l'épaisseur de la

couche. Enfin, des pics de diffraction associés à une structure orthorhombique pouvant s'apparenter à la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb sont également visibles sur les diffractogrammes.

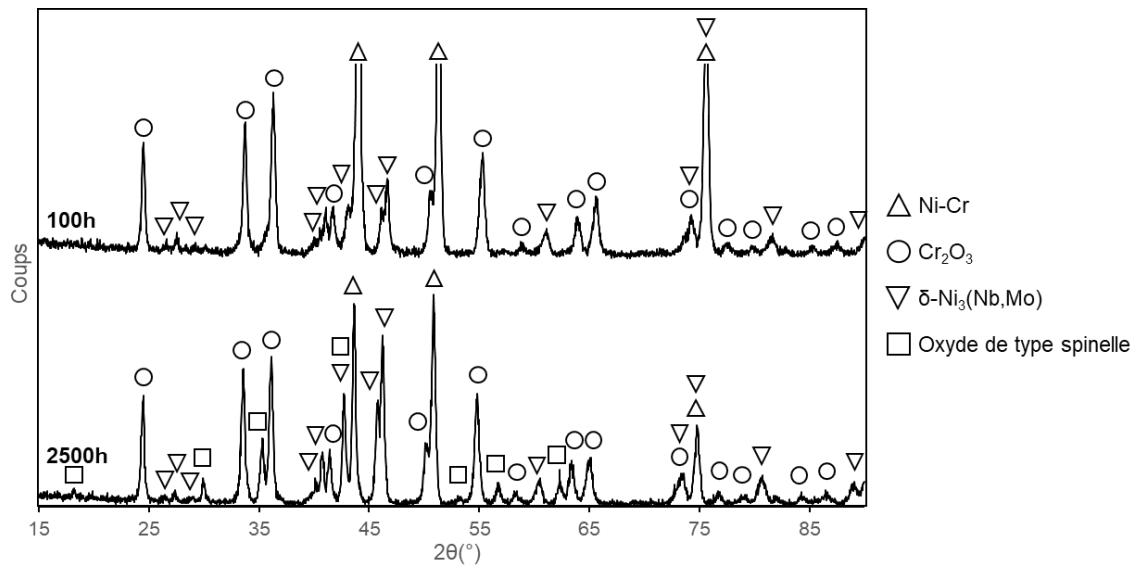


Figure IV-26. Diffractogrammes de rayons X obtenus à angle d'incidence fixe de 4° sur les échantillons d'alliage 625 LMD-p oxydés sous air de laboratoire à 800°C pendant 100 et 2 500 h.

L'image MEB en coupe transverse présentée en Figure IV-27a montre que la couche d'oxyde formée est fine, dense, continue. Elle ne présente pas de fissure, ni de défauts à l'interface même après 2 500 h d'exposition. Les cartographies élémentaires MEB-EDS présentées en Figure IV-27b-h révèlent que la couche d'oxyde est principalement constituée de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et recouverte d'une fine couche d'oxyde riche en Cr et Mn qui, en accord avec les analyses DRX, laisse suggérer la présence de l'oxyde de type spinelle (Cr,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La présence de cet oxyde Cr-Mn a été rapportée dans la littérature [62,83,84,95,175] et dépend des conditions d'exposition (T°, t, atmosphère) mais aussi de la teneur en Mn de l'alliage 625. Les cartographies élémentaires Figure IV-27e révèlent également la présence de particules de SiO<sub>2</sub> à l'interface métal/oxyde. Cette phase n'a pas été mise en évidence par les analyses DRX, certainement en raison de sa forme amorphe comme souvent suggéré dans la littérature [97].

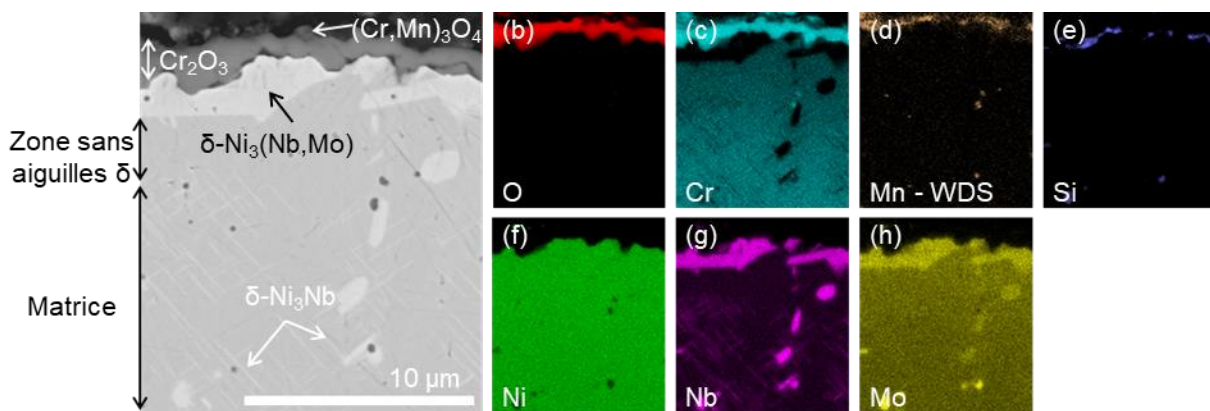


Figure IV-27. (a) Image MEB-BSE de l'alliage 625 – LMD-p vieilli 2 500 h à 800°C et cartographies élémentaires correspondantes : O (b), Cr (c), Mn (d), Si (e), Ni (f), Nb (g), Mo (h).

Les images en coupe transverse et les cartographies EDS associées de la *Figure IV-27* montrent également des changements au niveau du substrat métallique dans la zone située sous la couche d'oxyde. Les cartographies élémentaires en *Figure IV-27g,h* révèlent notamment la présence de larges phases particulièrement riches en Nb, Mo et Ni, dont la composition, avec 76% *at.* de Ni+(Cr,Fe) et 24% *at.* de Nb+Mo, est proche de la composition de la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>(Nb,Mo). Cette conclusion est en parfait accord avec les résultats des diffractogrammes montrés en *Figure IV-26*, qui révèlent aussi la présence de cette phase de structure orthorhombique. La cartographie EDS du Cr, *Figure IV-27c*, met en avant un appauvrissement en Cr de la matrice sous la surface. Des analyses MEB-EDS ont été réalisées dans cette zone afin d'évaluer la teneur en Cr en fonction de la distance par rapport à l'interface métal/oxyde après 2 500 h d'exposition. Les résultats ont révélé un appauvrissement de la matrice en Cr sur une dizaine de micromètres. En effet, proche de la surface, la teneur en Cr dans la matrice est de 14,5% massique au lieu de 21,4% massique dans la matrice non affectée par l'oxydation, révélant bien un appauvrissement en Cr. Plus en profondeur, en s'éloignant de l'interface métal/oxyde, au niveau de la matrice, les aiguilles de phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb, liées à l'exposition à haute température, sont nettement visibles sur la *Figure IV-27g*. Il est intéressant de noter que, dans la zone sous la surface, les aiguilles de phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb ne sont pas visibles.

La présence de larges précipités de phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb, la déplétion en Cr, la formation d'une zone sans précipités aciculaires sont rapportées dans la littérature portant sur l'oxydation à haute température de l'alliage 625 [62,63,80,82,86,95,98,176]. D'après les études réalisées, ces phénomènes découlent de la formation de la couche de chromine et de l'appauvrissement en Cr de la matrice qui en résulte. En effet, la concentration en Cr de la matrice a une influence sur l'activité du Nb. La diminution de la teneur en Cr de la matrice sous la couche d'oxyde conduit à une baisse de l'activité du Nb et donc de son potentiel chimique. Le Nb de la matrice diffuse alors vers l'interface métal/oxyde, *i.e.* la zone la plus appauvrie en Cr, ce qui conduit à un enrichissement en Nb de la matrice sous la surface et à la formation des larges précipités  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb. La déplétion en Cr est donc la force motrice à l'origine de la diffusion du Nb sous la surface. Garcia-Fresnillo *et al.* [84] mentionnent également l'effet du Mo sur la précipitation de la phase  $\delta$  entre 700 et 800°C. En effet, grâce à des calculs thermodynamiques, les auteurs ont montré l'existence de la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb et  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Mo dans les diagrammes binaires Ni-Nb et Ni-Mo respectivement. A ces températures, ces deux phases présentent une miscibilité complète donnant lieu à un domaine d'existence de la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>(Nb,Mo). Les conclusions de Garcia-Fresnillo *et al.* [84] corroborent les caractérisations des précipités observés sous la couche d'oxyde et justifient la présence de Mo dans la phase  $\delta$ .

Des diagrammes quaternaires Ni-Cr-Nb-Mo ont été calculés à 800°C grâce au logiciel ThermoCalc® en utilisant la base de données TCNi10. Dans un souci de lisibilité, ces diagrammes sont présentés avec une concentration en Cr fixe. La *Figure IV-28* montre ainsi une superposition des diagrammes quaternaires Ni-Cr-Mo-Nb où les lignes indiquent la frontière entre le domaine  $\gamma$  et le domaine  $\gamma+\delta$  en fonction de la

teneur en Cr. Ces résultats montrent que le domaine de stabilité de la phase  $\delta$  change en fonction de la teneur en Cr et met en avant l'effet stabilisant du chrome sur la phase  $\delta$ , *i.e.* plus la teneur en Cr est élevée, plus les teneurs en Nb et Mo nécessaires pour stabiliser la phase  $\delta$  diminuent. Ainsi, lors de l'appauvrissement de la matrice en Cr, du fait de la participation de l'élément à la formation de la couche de chromine, les concentrations en Nb et Mo dans cette région appauvrie ne sont plus suffisantes pour stabiliser la phase  $\delta$ , d'où la présence de cette zone sans aiguilles de phase  $\delta$  observée en *Figure IV-27*.

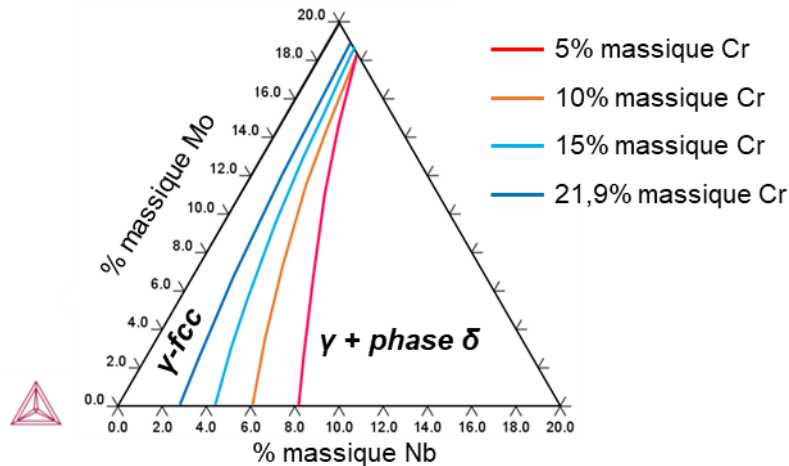


Figure IV-28. Diagramme quaternaire Ni-Cr-Nb-Mo à 800°C pour différentes teneurs en Cr.

Des calculs complémentaires ont été réalisés grâce au logiciel ThermoCalc® afin de prédire la composition de la phase  $\delta$  à 800°C dans une matrice dont la composition est similaire à celle de l'alliage 625 (64,87% de Ni, 21,9% de Cr, 0,1% d'Al, 9,2% de Mo, 3,6% de Nb, 0,01% de C et 0,32% de Si en % massique) en fonction de la teneur en Cr dans la matrice. Les résultats sont présentés en *Figure IV-29* et permettent d'identifier clairement une tendance quant à la composition de la phase  $\delta$  en fonction de la teneur en Cr : plus la teneur en Cr est élevée, plus le rapport Nb/Mo dans la phase  $\delta$  diminue et tend vers une composition  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb. En conséquence, lorsque la matrice est riche en Cr, *i.e.* non-affectée par l'oxydation, la phase  $\delta$  a une faible teneur en Mo. Lorsque la teneur en Cr dans la matrice diminue, *i.e.* au niveau de l'interface métal/oxyde, la teneur en Mo dans la phase  $\delta$  augmente. Ces résultats sont en accord avec les observations réalisées dans ces travaux et permettent d'expliquer la différence de composition entre les larges précipités sous la surface et les aiguilles dans la matrice.

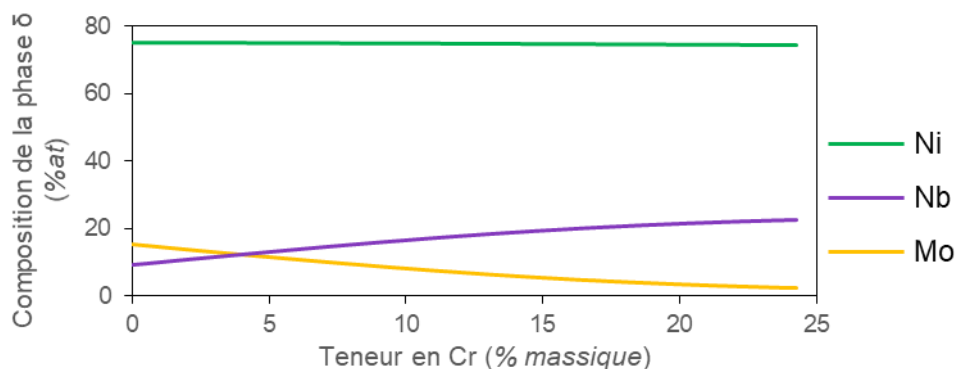
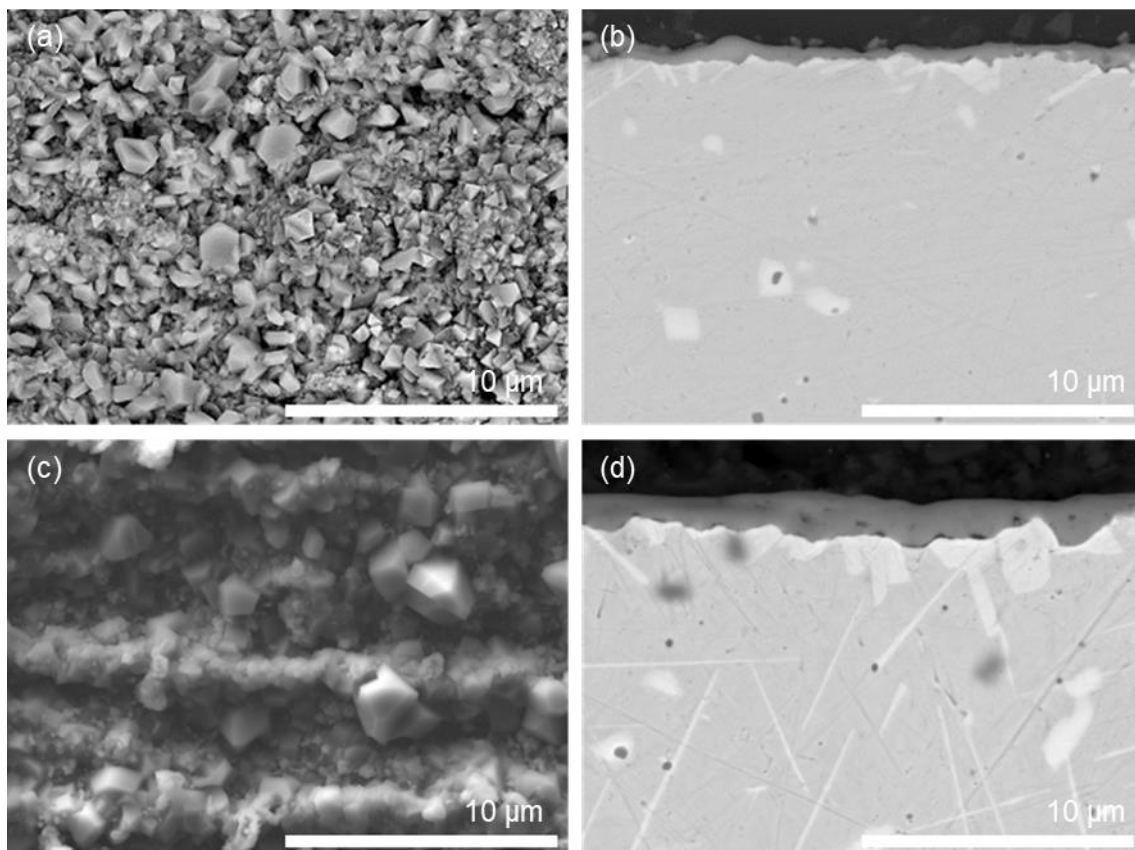


Figure IV-29. Composition de la phase  $\delta$  en fonction de la teneur en Cr dans un système alliage 625 à 800°C.

#### IV.2.2.2 Effet du traitement de remise en solution sur la morphologie et la composition de la couche d'oxyde

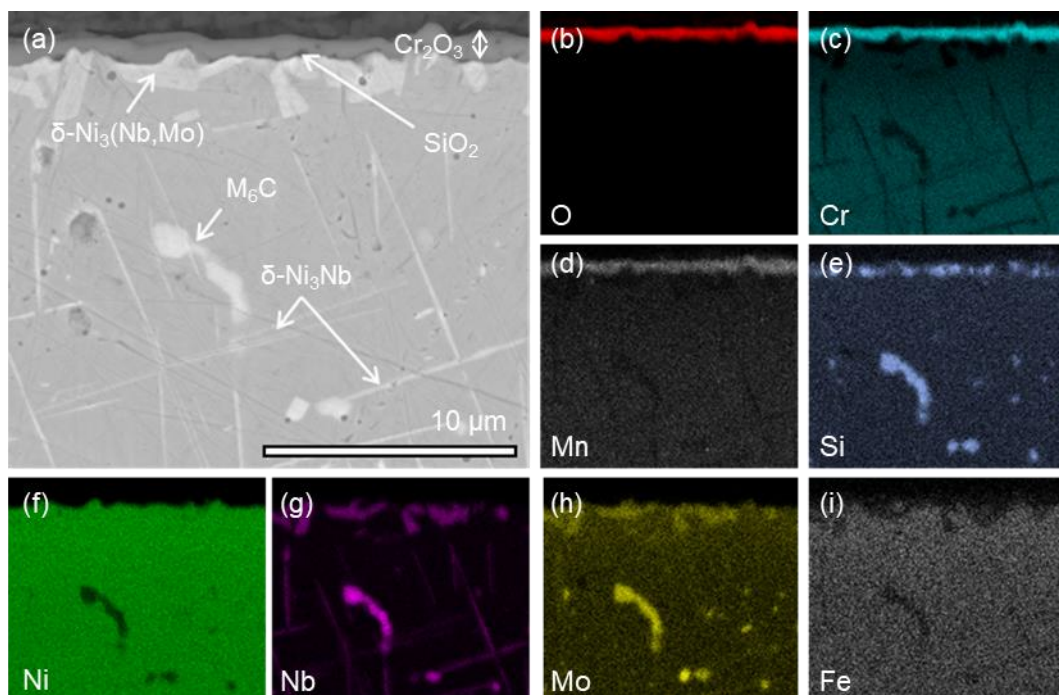
Afin d'évaluer l'influence de la microstructure, et particulièrement la structure dendritique, issue du procédé LMD-*p* sur la tenue à l'oxydation de l'alliage 625, des échantillons à architecture de référence traités thermiquement, 2 h à 1 100°C, ont été exposés à 800°C, sous air de laboratoire, pour des durées de 100 et 1 000 h.

Les observations MEB en surface et en coupe transverse de ces échantillons sont présentées en *Figure IV-30*. Les observations de surface, en *Figure IV-30a,c*, montrent une couche continue, qui ne présente ni fissure, ni écaillage pour les deux durées étudiées. Les grains d'oxyde présentent une morphologie géométrique, semblable à celle observée pour les échantillons bruts de fabrication de la *Figure IV-25*. Les observations en coupe transverse, *Figure IV-30b,d*, révèlent une couche adhérente, continue et dense.



*Figure IV-30. Images MEB de surface et en coupe transverse des échantillons d'alliage 625 – LMD-p traités thermiquement pendant 2 h à 1 100°C et oxydés sous air de laboratoire à 800°C pendant (a,b) 100 h et (c,d) 1 000 h.*

Les cartographies élémentaires MEB-EDS présentées en *Figure IV-31* révèlent que la couche d'oxyde est principalement constituée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les caractérisations réalisées ne permettent pas de statuer quant à la présence ou non de l'oxyde de type spinelle Cr-Mn en raison de la proximité des lignes  $K\beta$  du Cr (5,95 keV) et  $K\alpha$  du Mn (5,90 keV). Les cartographies élémentaires révèlent également la présence de  $\text{SiO}_2$  à l'interface métal/oxyde en couche quasi-continue. A l'issue de ces caractérisations, il ne semble pas y avoir de différence de morphologie ou de composition des couches d'oxyde entre les échantillons bruts de fabrication et les échantillons traités thermiquement.



*Figure IV-31. (a) Image MEB-BSE de l'alliage 625 – LMD-p traité thermiquement puis oxydé 1 000 h à 800°C et cartographies élémentaires correspondantes : (b) O, (c) Cr, (d) Mn, (e) Si, (f) Ni, (g) Nb, (h) Mo et (i) Fe.*

Enfin, comme pour les échantillons bruts de fabrication, la présence sous la surface de larges précipités, dont la composition riche en Ni, Nb et Mo, est mise en avant grâce aux cartographies élémentaires des *Figure IV-31f-h*. Ces observations couplées à une analyse MEB-EDS, ont permis d'identifier la phase  $\delta\text{-Ni}_3(\text{Nb},\text{Mo})$ , comme pour les échantillons bruts de fabrication. La phase aciculaire  $\delta$  est également mise en avant dans la matrice. La morphologie de ces lattes de phase  $\delta$  est différente de celles observées pour les échantillons bruts de fabrication comme discuté plus tôt dans ce chapitre (*Section IV.1.2*).

### IV.2.2.3 Cinétique d'oxydation de l'alliage 625 issu du procédé LMD-p

La cinétique d'oxydation de l'alliage 625 issu du procédé LMD-p à 800°C a été suivie pour des durées d'exposition allant de 24 à 2 500 h sous air de laboratoire pour les deux architectures, de référence (AR) et à gradient (AG), brut de fabrication. Les observations en coupe transverse des échantillons pour chacune des cinq durées d'exposition et des deux architectures sont montrées en *Figure IV-32*. Sur ces images, les couches d'oxyde observées sont fines, denses, continues, ne présentent ni fissure, ni défauts à l'interface. Les couches d'oxydes formées après des durées d'exposition identiques paraissent être similaires pour les deux architectures. Une différence est toutefois visible pour l'échantillon AR oxydé 1 000 h dont la couche semble être plus épaisse que pour l'échantillon AG.

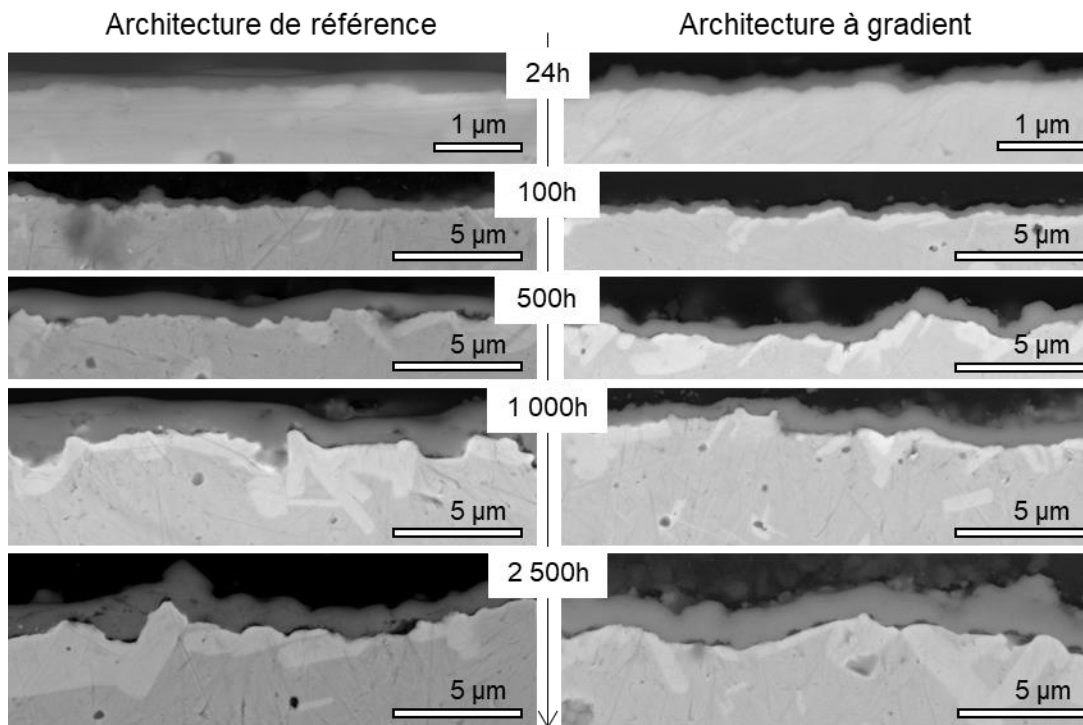


Figure IV-32. Images MEB-BSE de la couche d'oxyde formée après 24, 100, 500, 1000 et 2500 h à 800°C sous air de laboratoire à la surface des échantillons d'alliage 625 à architectures de référence et à gradient.

L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps a été tracée en *Figure IV-33a* et montre que, jusqu'à 2 500 h, la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique décrite par :

$$e = \sqrt{k_{pe} \times t} \quad \text{Équation IV-1}$$

où  $e$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde en  $cm$ ,  $t$  le temps d'exposition en  $s$  et  $k_{pe}$  la constante parabolique d'oxydation déterminée à partir de l'épaisseur, en  $cm^2.s^{-1}$ . Les barres d'erreur indiquées sur la figure correspondent à l'écart type de la moyenne et sont égales à  $\frac{2\sigma}{\sqrt{n}}$ , avec  $n$  le nombre de mesures et  $\sigma$  l'écart type.

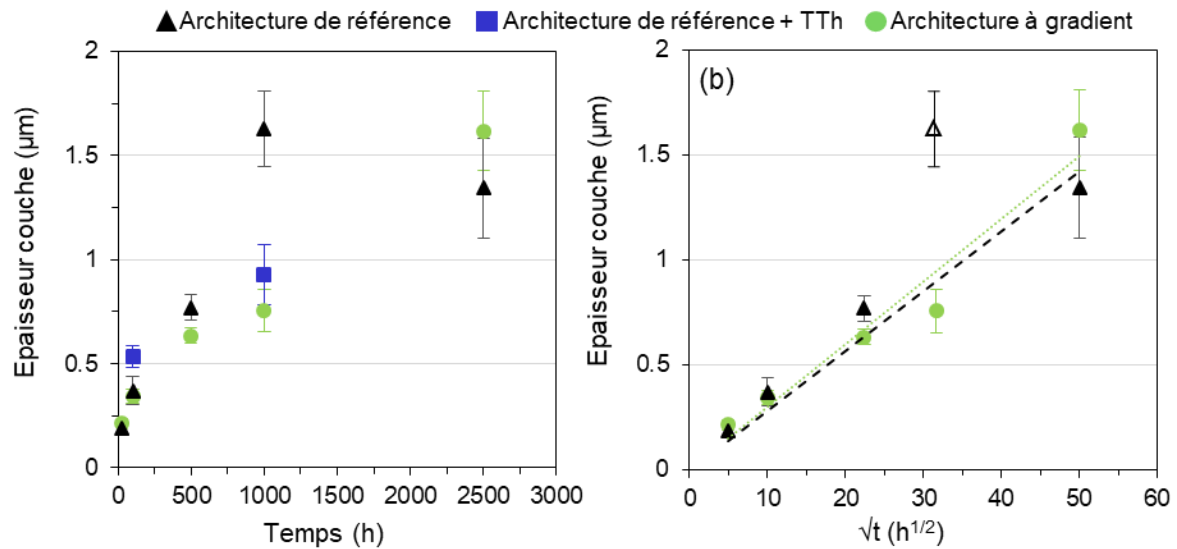


Figure IV-33. Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage 625 LMD-p AR et AG sous air de laboratoire à 800°C en fonction (a) du temps et de (b)  $e = f(\sqrt{t})$ . Le point à 1 000 h sur le graphe (b), indiqué par le symbole  $\Delta$ , n'est pas pris en compte dans la détermination de  $k_{pe}$ .

La valeur de la constante parabolique  $k_{pe}$  est calculée en traçant  $e = f(\sqrt{t})$ , en Figure IV-33b. Les valeurs ainsi déterminées sont de  $2,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $2,3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour AG et AR respectivement. Le point à 1 000 h ( $\Delta$ ) n'a pas été pris en compte lors des calculs pour déterminer la valeur de  $k_{pe}$  de AR. Un nouvel essai devrait être réalisé afin de statuer quant à l'origine de cette épaisseur importante. L'architecture de l'échantillon ne semble pas avoir d'effet sur la cinétique d'oxydation. Ces résultats sont conformes à ce qui était attendu car les caractérisations de la dernière couche d'alliage 625, réalisées au Chapitre III, ont montré des compositions chimiques et des microstructures similaires. L'effet du traitement thermique sur la tenue à l'oxydation de l'alliage 625 n'a pas pu être étudié par l'étude de l'évolution de l'épaisseur. En effet, avec seulement deux durées d'exposition, le nombre de points n'est pas suffisant pour déterminer une valeur de  $k_{pe}$ . Les épaisseurs sont toutefois rapportées en Figure IV-33a et sont similaires à celles des échantillons bruts de fabrication.

Afin de comparer la valeur de la constante parabolique aux données rapportées dans la littérature qui sont souvent déterminées par suivi de la prise de masse, la constante de vitesse parabolique déterminée à partir de l'épaisseur  $k_{pe}$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) a été convertie en  $k_{pm}$  ( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ), la constante de vitesse parabolique en termes de prise de masse, grâce à l'Équation IV-2 :

$$k_{pm} = \left( \frac{M_o \times y}{V_{ox}} \right)^2 \times k_{pe} \quad \text{Équation IV-2}$$

avec  $M_o$  est la masse molaire de l'oxygène en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $y$  le coefficient stœchiométrique de  $M_x O_y$  et  $V_{ox}$  le volume molaire de l'oxyde en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . A partir de l'Équation IV-2 et en considérant que la couche d'oxyde est complètement dense et uniquement constituée de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la valeur de  $k_{pm}$  obtenue est de  $6,7 \cdot 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $6,1 \cdot 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  pour AG et AR respectivement.



La méthode de détermination de la valeur de la constante cinétique parabolique à partir de l'épaisseur a été choisie car elle semblait être la plus adaptée à la nature des échantillons de cette étude qui sont constitués de plusieurs matériaux. De ce fait, il paraissait difficile de déterminer une valeur de  $k_p$  à partir du suivi de la prise de masse. Cependant, les valeurs de  $k_{pm}$  obtenues sont inférieures d'un ordre de grandeur par rapport aux données de la littérature pour l'alliage 625 exposé sous air à 800°C [81,83]. Aussi, des essais complémentaires par analyse thermogravimétrique (ATG) ont été réalisés. L'objectif de ces essais est de comparer les valeurs de  $k_{pm}$  obtenues par ATG ( $k_{pm\_ATG}$ ) et calculées à partir du  $k_{pe}$  ( $k_{pm\_épaisseur}$ ). Pour ce faire, des échantillons de composition alliage 625 ont été prélevés et préparés suivant le protocole détaillé au *Chapitre II*. Au vu des résultats précédents, seule l'architecture de référence a été testée lors des essais par ATG.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées pendant 100 h à 800°C sous air sec. Trois échantillons d'alliage 625 de dimensions 1 x 1 x 0,21 cm ont été analysés dans ces conditions :

- LMD- $p$  AR – brut de fabrication,
- LMD- $p$  AR – traité thermiquement à 1 100°C pendant 2 h + trempe à l'eau,
- Conventioennel – forgé.

Les résultats de l'évolution de la prise de masse par unité d'aire en fonction du temps à 800°C pour les trois échantillons d'alliage 625 sont montrés en *Figure IV-34*.

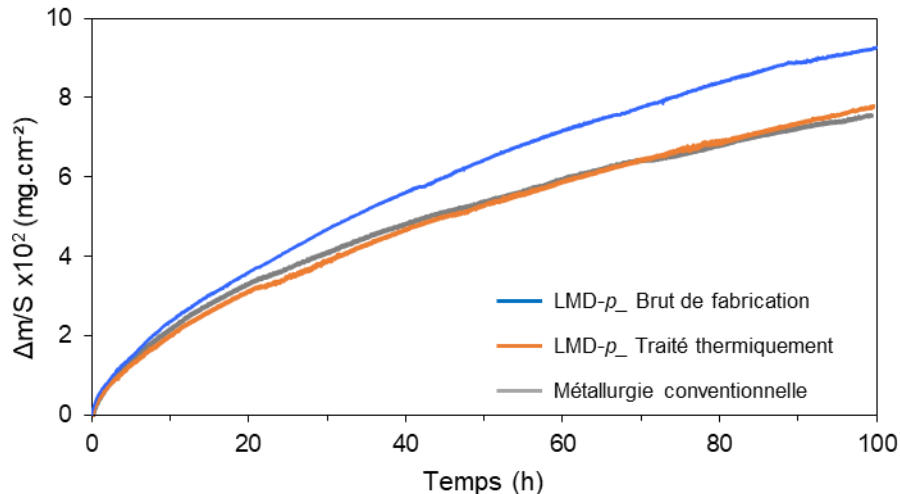


Figure IV-34. Prise de masse surfacique mesurée en fonction du temps des échantillons d'alliage 625 LMD-p brut de fabrication, traité thermiquement et issu de métallurgie conventionnelle, oxydés sous air sec pendant 100 h à 800°C.

Le tracé en fonction de la racine carrée du temps, en *Annexe 10*, confirme que la cinétique suit un régime parabolique pour les trois échantillons. Les valeurs des constantes paraboliques déterminées pour chacun des échantillons sont rapportées dans le *Tableau IV-5*.

Tableau IV-5. Comparaison des valeurs de  $k_{pm\_ATG}$  de l'alliage 625 (en  $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ ).

Laser Metal Deposition-powder	Brut de fabrication	$3,0.10^{-14}$
	Traité thermiquement	$1,9.10^{-14}$
Métallurgie conventionnelle		$1,7.10^{-14}$

Les constantes paraboliques déterminées à partir de l'analyse des courbes thermogravimétriques sont similaires pour les trois échantillons d'alliage 625. Il semble que ni le procédé d'élaboration, ni le traitement thermique n'aient une influence majeure sur la valeur de  $k_{pm}$ . Un léger effet est toutefois observé sur l'échantillon brut de fabrication. Cette légère variation peut être liée aux hétérogénéités chimiques résultant de la structure dendritique et/ou des contraintes résiduelles.

Les deux techniques utilisées pour étudier la cinétique d'oxydation de l'alliage 625 issu du procédé LMD- $p$  à 800°C ont mis en avant une légère divergence entre les valeurs de  $k_{pm}$  déterminées par ces deux méthodes. En effet, des valeurs légèrement plus faibles sont obtenues par suivi d'épaisseur de la couche d'oxyde que par prise de masse surfacique. Plusieurs éléments sont susceptibles d'expliquer la différence. En effet, pour convertir  $k_{pe}$  en  $k_{pm}$ , l'hypothèse émise suppose que la couche d'oxyde est complètement dense, homogène et uniquement constituée de  $Cr_2O_3$ . Or, les caractérisations MEB et DRX ont révélé la présence d'autres oxydes dans la couche. Toutefois, la présence de ces oxydes dans la couche semble trop faible pour que leur participation explique la différence observée. En effet, des calculs réalisés ont permis de déterminer qu'une couche de  $SiO_2$  de l'ordre de 400 nm serait nécessaire pour expliquer la différence entre les valeurs de  $k_{pm}$  après 100 h à 800°C. Le même calcul a été réalisé pour l'oxyde de type spinelle Cr-Mn et prévoit une couche de l'ordre de 390 nm soit une épaisseur largement supérieure à celle qui a été observé lors des caractérisations. Finalement, il semble plus probable que la différence observée entre les deux  $k_{pm}$  vienne du fait que la valeur de  $k_{pm\_épaisseur}$  ait été calculée à partir d'un modèle obtenu sur 5 points pour des temps longs, alors que  $k_{pm\_ATG}$  est calculé à partir d'un modèle basé sur une mesure continue.

Enfin, les constantes de vitesse paraboliques  $k_{pm}$  de cette étude ont été ajoutées au diagramme d'Arrhenius tracé en *Chapitre I* à partir des données de la littérature et retracé en *Figure IV-35*. Les valeurs de  $k_{pm\_épaisseur}$  déterminées à partir de l'évolution de l'épaisseur au cours du temps semblent être inférieures à la tendance générale observée. Les valeurs de  $k_{pm\_ATG}$  déterminées dans ces travaux semblent, quant à elles, relativement bien suivre la tendance linéaire mise en évidence sur le tracé d'Arrhenius pour les valeurs  $k_{pm}$  de l'alliage 625 issu de la métallurgie conventionnelle et du procédé LBM pour des températures comprises entre 800 et 1 100°C.

Il est également intéressant de constater que les valeurs de  $k_{pm\_ATG}$  obtenues sont plus proches des valeurs de la littérature rapportées pour l'alliage 625 issu de métallurgie conventionnelle et du procédé LBM, que de celles correspondant au procédé LMD- $p$  ou aux procédés laser s'en rapprochant (WAAM). Ces différences peuvent être interprétées à travers les conditions dans lesquelles les auteurs ont réalisé leurs essais d'oxydation. En effet, Sharifitabar et *al.* [80] et Hong et *al.* [85] ont utilisé le même échantillon pour différentes durées d'oxydation successives.

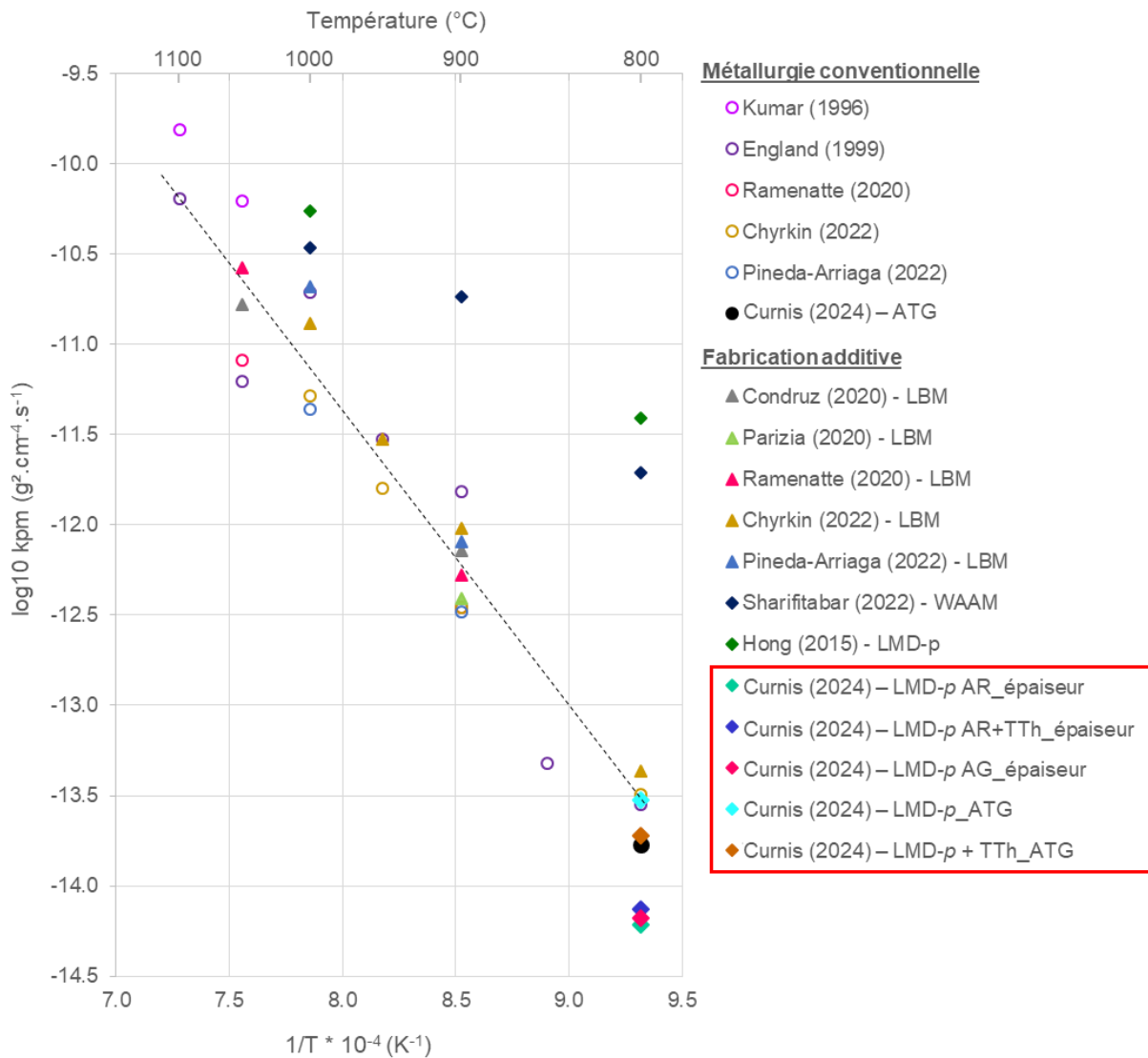


Figure IV-35. Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques pour l'oxydation sous air de l'alliage 625 issu de fabrication additive (LBM (▲), WAAM (■), LMD-p (◆)) et de la métallurgie conventionnelle (●). Les résultats de la présente étude sont comparés aux données de la littérature [62,63,80,81,83,85,89,90,176].

### IV.3 CONCLUSIONS

Le comportement à haute température des échantillons brut de fabrication LMD- $p$  et traité thermiquement a été étudié lors de vieillissements à 800°C. L'objectif était à la fois d'observer les évolutions métallurgiques lors d'une exposition prolongée à cette température et d'évaluer l'influence de la microstructure issue du procédé LMD- $p$  sur les cinétiques de précipitation.

Pour ce qui est du comportement de l'alliage 625, aucune différence n'a été observée à 800°C entre les deux architectures de référence et à gradient. Dans les deux cas, les mêmes phases ont été observées à l'issue du vieillissement, notamment la phase aciculaire  $\delta$  observée au niveau des espaces interdendritiques. Une différence a toutefois été mise en évidence pour l'échantillon traité thermiquement. En effet, une augmentation plus tardive de la dureté a été rapportée, après 1 000 h de vieillissement contre 100 h pour le brut de fabrication. Cette différence a pu être reliée à la précipitation prématurée des aiguilles de phase  $\delta$  dans l'échantillon brut de fabrication, favorisée par l'enrichissement des espaces interdendritiques en Nb.

Ni l'architecture, ni le traitement thermique n'ont d'influence sur le comportement de l'acier A387 qui est similaire lors du vieillissement à 800°C. En effet, la microstructure initiale, ferrito-perlitique pour les échantillons bruts de fabrication, martensitique pour l'échantillon traité thermiquement, est complètement ferritique dès 100 h à 800°C. La décarburation de l'acier est à l'origine de cette homogénéisation de la microstructure et s'accompagne d'une baisse de la dureté.

Un phénomène intéressant a été identifié proche de l'interface acier A387 / alliage 625 (architecture de référence) avec la présence d'une bande de pores tout le long de l'interface du côté de l'alliage 625. Un mécanisme visant à expliquer la formation des pores a pu être proposé et se base sur la déstabilisation des carbures formés lors des premiers instants à haute température en raison de la migration du carbone des deux côtés de l'interface. Une forte baisse de la dureté de l'alliage 625 dans cette zone, liée à la présence de cette bande de pores, a été mise en évidence. Ce phénomène a également été observé pour l'échantillon traité thermiquement mais il apparaît plus tardivement en raison de la présence de carbone dans cette zone en amont du vieillissement. A l'inverse, aucune région poreuse similaire n'a été observée dans le cas de l'échantillon à architecture à gradient, ni au niveau de l'interface acier A387 / 20% Ni625 + 80% Fe, ni au niveau de l'interface 80% Ni625 / 100% Ni625. Aucun changement majeur n'a été observé au niveau de la composition avec 80% en masse d'alliage 625 lors du vieillissement à 800°C. Comme pour l'échantillon brut de fabrication, la dureté est légèrement supérieure lorsque la fraction massique d'alliage 625 dans le mélange augmente. Pour la composition contenant 20% en masse d'alliage 625, le vieillissement a pour effet de diminuer la dureté de la structure martensitique observée sur le brut de fabrication et toujours présente après le vieillissement. Toutefois, un retard sur cette diminution est rapporté dans la première couche probablement en raison de la migration du carbone de l'acier augmentant la dureté de la martensite.

La résistance à l'oxydation des échantillons a ensuite été étudiée à 800°C sous air de laboratoire. Dans un premier temps, le comportement global de l'échantillon AG a été observé. Les résultats ont mis en avant une évolution de la morphologie, de l'épaisseur, de la composition des couches d'oxyde formées ainsi que des mécanismes de croissance qui varient en fonction de la composition locale dans le gradient. Conformément à ce qui était attendu, plus la fraction massique d'alliage 625 dans la composition du dépôt est importante, plus la couche d'oxyde formée tend à être protectrice.

Concernant la résistance à l'oxydation sous air de laboratoire à 800°C de l'alliage 625 élaboré par procédé LMD-*p*, les résultats ont montré que l'architecture des échantillons (de référence ou à gradient) n'avait pas d'effet ni sur la nature, ni sur la cinétique de croissance des couches d'oxydes formées dû à la trop grande distance entre la zone affectée par l'oxydation et les couches enrichies en fer. Ainsi, les couches formées à 800°C sont protectrices et majoritairement composées de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Des îlots de SiO<sub>2</sub> et, pour les plus longues durées d'exposition, l'oxyde de type spinelle (Cr,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, situés respectivement en-dessous et au-dessus de la couche de chromine, ont également été identifiés lors des caractérisations. Au niveau du substrat métallique sous l'interface avec l'oxyde, d'importants précipités de phase  $\delta$  contenant du Ni, du Nb et du Mo ont été observés. La force motrice à l'origine de la précipitation de cette phase est l'appauvrissement en Cr de la matrice, lié à la formation de la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les cinétiques d'oxydation ont été déterminées à la fois par suivi d'épaisseur et de prise de masse. Les deux méthodes de détermination ont mis en avant une cinétique qui suit une loi parabolique pour l'alliage 625 brut de fabrication LMD-*p* et l'alliage 625 LMD-*p* traité thermiquement. Bien que les valeurs des constantes paraboliques déterminées par les deux méthodes soient légèrement différentes, celles-ci restent en bon accord avec celles données dans la littérature pour la métallurgie conventionnelle et le procédé de fabrication additive Laser Beam Melting. Un léger effet du traitement thermique a été observé avec une valeur de  $k_p$  plus proche de celles de la métallurgie conventionnelle. Les hypothèses avancées pour expliquer cette observation sont que la composition de l'alliage 625 est homogène dans tout l'échantillon, contrairement à l'échantillon brut de fabrication qui présente une structure dendritique découlant du procédé LMD-*p* et que le traitement thermique a pu permettre de réduire les contraintes résiduelles dues à la fabrication par LMD-*p*.

## CHAPITRE V

OXYDATION DE L'ALLIAGE 625 EN PRESENCE  
D'UN DEPOT SOLIDE DE NaCl



L'effet d'un dépôt de NaCl sur la tenue à la corrosion haute température des échantillons à architecture à gradient de composition est discuté dans ce chapitre. Pour rappel, le dépôt de 3 à 4 mg.cm<sup>-2</sup> de NaCl correspond à un dépôt couvrant 75 à 85 % de la surface de l'échantillon et est réalisé uniquement sur la face supérieure, en alliage 625, des échantillons. Les essais ont été réalisés sous air de laboratoire pour des durées allant jusqu'à 5 000 h à 650°C et jusqu'à 2 500 h à 800°C. Les essais avec dépôt de NaCl ont été réalisés sur les deux architectures, de référence et à gradient. En accord avec les observations du *Chapitre IV*, aucune différence de comportement n'a été observée entre les deux architectures en présence du dépôt de NaCl. Par conséquent, aucune distinction entre les deux types d'échantillons ne sera faite dans ce chapitre.

## V.1 OXYDATION DE L'ALLIAGE 625 EN PRESENCE D'UN DEPOT SOLIDE DE NaCl A 800°C SOUS AIR DE LABORATOIRE

### V.1.1 MORPHOLOGIE ET COMPOSITION DES PRODUITS DE CORROSION

Les images de surface des échantillons recouverts d'un dépôt solide et couvrant de NaCl et exposés sous air de laboratoire à 800°C pendant 1 h et 100 h sont présentées en *Figure V-1*.

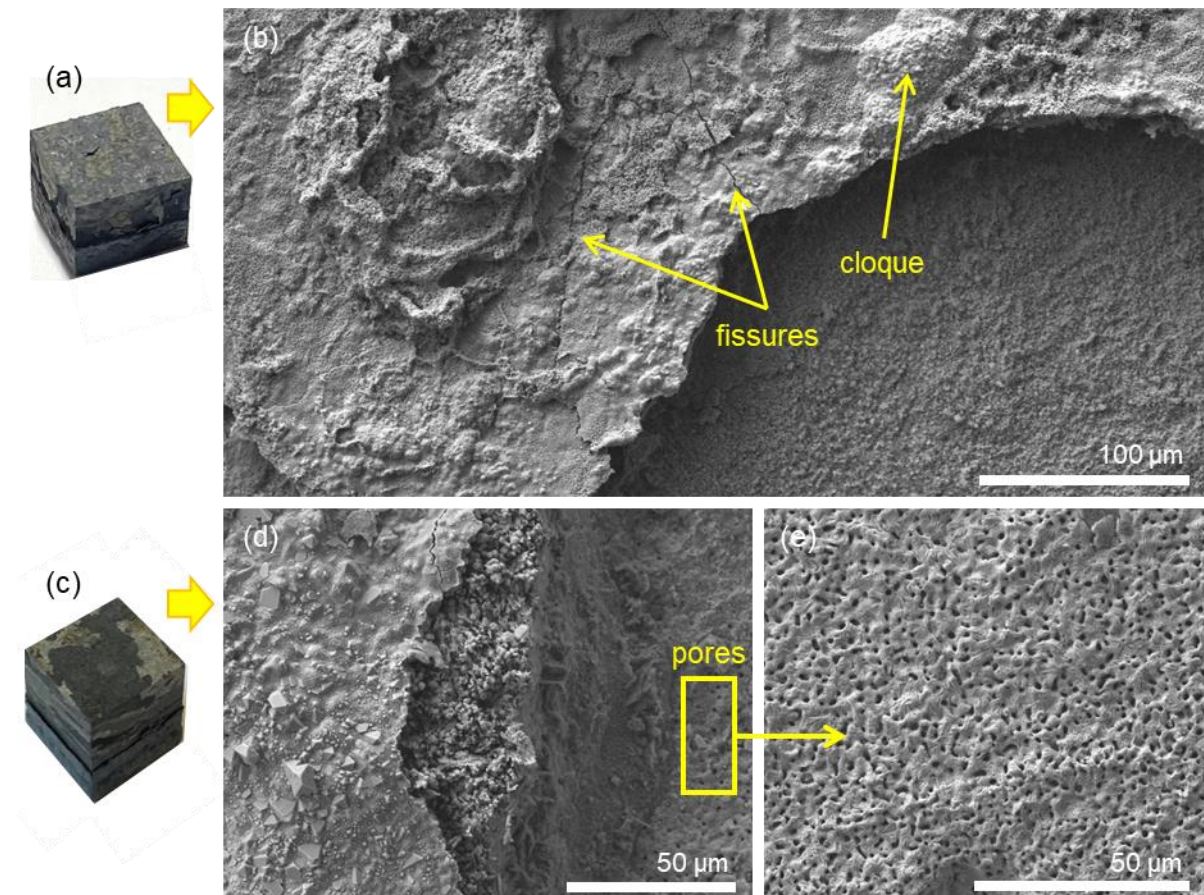


Figure V-1. Images macroscopiques et MEB-SE de surface des échantillons avec dépôt de NaCl, exposés à 800°C sous air de laboratoire pendant (a,b) 1 h et (c,d,e) 100 h.



Les couches de produits de corrosion sont très endommagées par des fissures, des cloques et des cavités. Les couches sont également fortement écaillées. Un important phénomène d'écaillage a notamment été observé lors de la sortie du four des échantillons. L'écaillage laisse apparaître des zones de morphologies différentes, certaines sont relativement compactes, alors que d'autres, situées plus en profondeur, sont affectées par de nombreux pores, visibles en *Figure V-1c*. Des morphologies similaires ont été observées en surface des échantillons exposés pendant 500 h et 1000 h. Après 2 500 h d'exposition, l'écaillage a été tellement important que les couches de produits de corrosion ne sont plus visibles.

Les analyses MEB-EDS réalisées en surface de l'échantillon exposé 1 h à 800°C ont mis en avant la présence majoritaire d'O et de Ni. En plus de ces éléments, du Cr et du Fe sont également présents dans les zones où la couche de produits de corrosion est partiellement écaillée. Dans les régions les plus écaillées, les analyses EDS mettent en avant la présence d'O, de Ni et de Mo. Du Cr, du Cl et du Nb sont également révélés dans ces zones mais en plus faibles concentrations. Ces analyses de surface ont également révélé la présence ponctuelle d'O associé à du Na, du Cr et du Mo. Pour les plus longues durées d'exposition, les analyses MEB-EDS de la couche non-écaillée révèlent la présence majoritaire d'O et de Ni. Dans les zones où la couche de produits de corrosion est en partie écaillée, en plus de ces deux éléments, le Cr, le Fe et le Nb sont également présents. Les analyses au niveau de la zone poreuse (*Figure V-1e*) révèlent la présence majoritaire de Ni et de Mo, mais les éléments O, Cr, Nb et Fe sont également détectés.

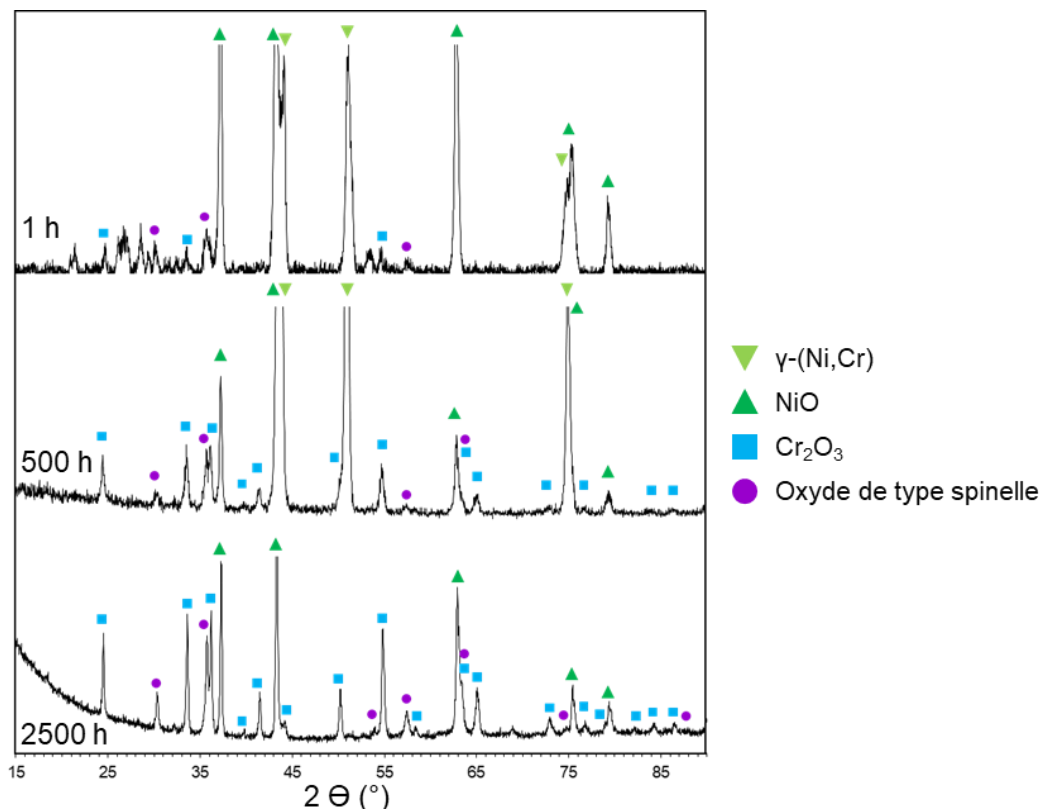


Figure V-2. Diffractogrammes de rayons X obtenus sur les échantillons d'alliage 625 recouverts d'un dépôt de NaCl et oxydés à 800°C sous air de laboratoire pendant 1, 500 et 2500 h.

Des analyses par DRX ont été réalisées en surface des échantillons exposés à 800°C sous air de laboratoire. Bien qu'une analyse DRX n'ait pu être réalisée sur la couche d'oxyde de l'échantillon exposé 2 500 h à 800°C en raison de l'écaillage trop important de la couche de produits de corrosion, des écailles ont pu être collectées. Ces écailles ont été ensuite broyées et la poudre obtenue a pu être analysée par DRX. Les diffractogrammes obtenus après 1, 500 et 2 500 h d'exposition sont présentés en *Figure V-2*. Pour les trois durées d'exposition, les diffractogrammes montrent une phase majoritaire cubique à face centrées, qui correspond à NiO, en accord avec les analyses MEB-EDS de surface. Des raies de diffraction d'une structure rhomboédrique sont également observées, correspondant à Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en accord avec la présence de Cr rapportée par les analyses MEB-EDS dans les zones écaillées. Une phase de type spinelle de structure cubique à faces centrées est également identifiée. Enfin, les pics de diffraction relatifs au substrat métallique, cubique à faces centrées  $\gamma$ -(Ni,Cr), sont aussi présents sur les diffractogrammes des échantillons exposés 1 h et 500 h.

Les observations en coupe transverse présentées en *Figure V-3* pour différentes durées d'exposition révèlent des couches de produits de corrosion très épaisses et endommagées par la formation de fissures, de pores et de cloques. Les épaisseurs de produits de corrosion varient entre 3 et 30  $\mu\text{m}$  après 1 h d'exposition, pour atteindre jusqu'à 110  $\mu\text{m}$  après 1 000 h d'exposition. Il est à noter que l'épaisseur de la couche de produits de corrosion est très irrégulière. En plus de ces épaisses couches d'oxyde, la partie de substrat métallique située sous l'interface avec la couche d'oxyde est fortement affectée par la présence de nombreux pores.

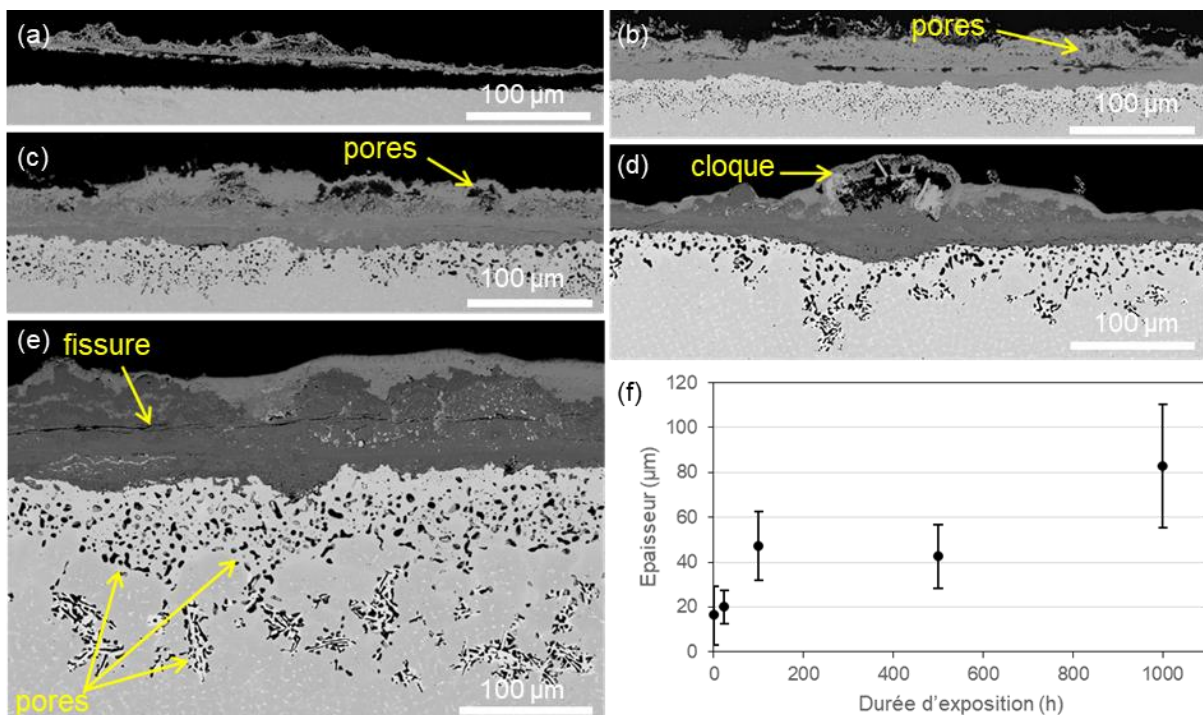
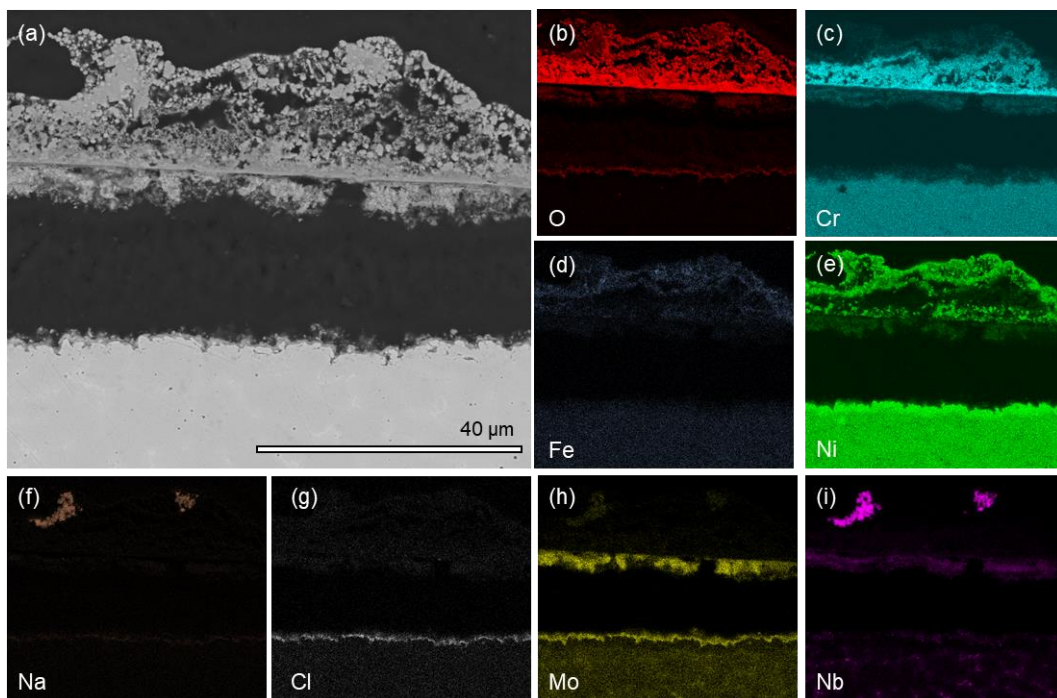


Figure V-3. Images MEB-BSE en coupe transverse des échantillons d'alliage 625 avec dépôt de NaCl oxydés à 800°C sous air de laboratoire pendant (a) 24, (b) 100, (c) 500 et (d) 1 000 h et (f) épaisseur des couches de produits de corrosion associée.

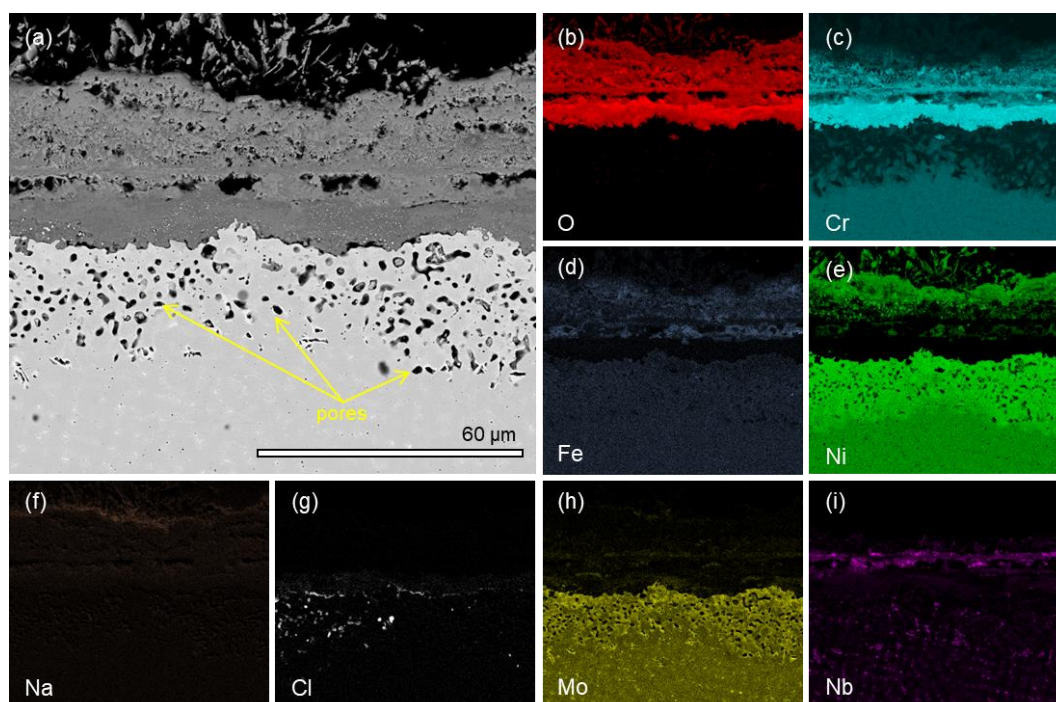
Les cartographies MEB-EDS élémentaires réalisées sur l'échantillon exposé pendant 1 h à 800°C sont présentées en *Figure V-4*. La partie externe de la couche de produits de corrosion est riche en Ni et en O et correspond à la phase NiO mise en avant par DRX en *Figure V-2*. Dans la partie interne de la couche, les cartographies montrent la présence de Cr (35,8 %at.) et d'O (64,2 %at.), en accord avec la présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le diffractogramme. Entre ces deux sous-couches, se trouve une troisième sous-couche intermédiaire contenant principalement de l'O (57,5 %at.), du Ni (30,1 %at.), du Cr (8,8 %at.) et des traces de Fe (3,6 %at.), correspondant à la phase spinelle identifiée par DRX et dont la composition serait (Ni,Cr,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les cartographies du Nb en *Figure V-4i* et du Na en *Figure V-4f* révèlent la présence d'un oxyde mixte, O (64,8 %at.)-Na (16,4 %at.)-Nb (18,8 %at.), dans la couche poreuse. Cet oxyde n'a pas été identifié par analyse DRX, probablement en raison d'une trop faible présence dans la couche de corrosion. Cependant, les analyses MEB-EDS semblent suggérer une composition NaNbO<sub>3</sub>. En dessous de la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les analyses EDS révèlent la présence d'un oxyde contenant du Mo et du Ni et, en plus faible quantité, du Cr et du Nb. Cet oxyde pourrait correspondre à une seconde phase spinelle, confondue avec le spinelle Ni-Cr-Fe sur le diffractogramme. Enfin, à l'interface avec le substrat, une fine couche contenant du Cl, de l'O, et du Mo apparaît de façon distincte sur les cartographies X de la *Figure V-4b,g,h*. Il est à noter que le Cl présent dans cette fine couche n'est pas associé au Na.



*Figure V-4. Image MEB-EDS d'un échantillon d'alliage 625 oxydé 1 h à 800°C sous air de laboratoire avec un dépôt de NaCl<sub>(s)</sub>, (a) coupe transverse et cartographies X associées des éléments : O (b), Cr (c), Fe (d), Ni (e), Na (f), Cl (g), Mo (h) et Nb (i).*

Les cartographies élémentaires réalisées après 24 h d'exposition à 800°C, présentées en *Figure V-5*, mettent en évidence que la couche de produits de corrosion est constituée de trois sous-couches similaires à celles observées sur les cartographies EDS de l'échantillon exposé 1 h : NiO dans la partie externe, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la partie interne et l'oxyde spinelle Ni-Cr-Fe au milieu de la couche de corrosion.

Alors que la couche de chromine semble être relativement dense, les couches de NiO et d'oxyde spinelle Ni-Cr-Fe sont très poreuses. La cartographie du Nb, présentée en *Figure V-5i*, montre que cet élément est également présent dans la couche d'oxyde et situé entre la chromine et l'oxyde spinelle Ni-Cr-Fe. Contrairement aux observations réalisées après 1 h d'exposition, le Nb n'est plus associé au Na, ce dernier n'est d'ailleurs plus détecté dans la couche de produits de corrosion. Les analyses EDS révèlent que la composition de la couche contenant du Nb est la suivante : O (68,1 %at.), Ni (16,3 %at.), Nb (12,3 %at.) et Cr (3,2 %at.). Il pourrait s'agir d'une seconde phase spinelle, confondue avec le spinelle Ni-Cr-Fe sur les diffractogrammes. Enfin, la cartographie EDS du Cl révèle la présence de cet élément à la fois à l'interface entre le métal et la couche d'oxyde et au niveau de la zone de substrat métallique endommagée par les pores. Ici encore, le chlore n'est pas associé au sodium.



*Figure V-5. Image MEB-EDS d'un échantillon d'alliage 625 oxydé 24 h à 800°C sous air de laboratoire avec un dépôt de NaCl, (a) coupe transverse et cartographies X associées des éléments : O (b), Cr (c), Fe (d), Ni (e), Na (f), Cl (g), Mo (h) et Nb (i).*

L'image MEB en coupe transverse après 1 000 h d'exposition à 800°C et les cartographies X correspondantes sont présentées en *Figure V-6*. Elles sont en parfait accord avec les observations faites à plus courtes durées et confirment que la couche de produits de corrosion est constituée principalement des trois sous-couches déjà observées : (1) NiO, (2) les oxydes de type spinelle Ni-Fe-Cr et Ni-Cr-Nb et (3) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La caractérisation en coupe transverse de l'échantillon exposé pendant 2 500 h n'a pas pu être réalisée en raison de l'écaillage total de la couche d'oxyde formée à la surface de cet échantillon. Cependant, les analyses DRX des écailles (*Figure V-2*) sont en parfait accord avec une composition de phases d'oxyde similaire à celle observée jusqu'à 1 000 h d'exposition.

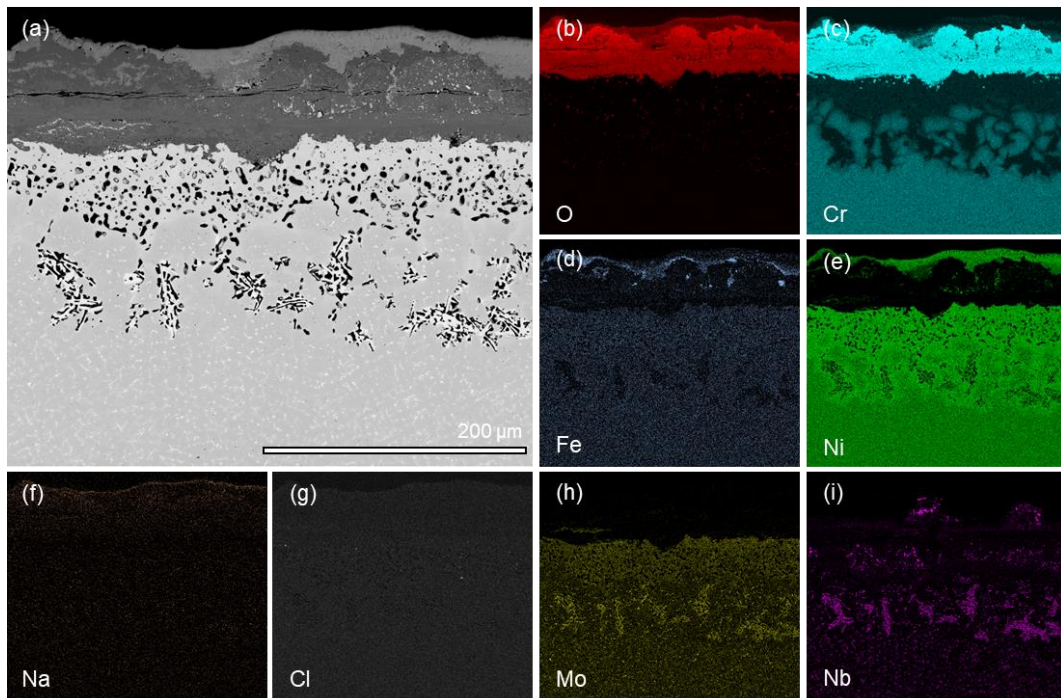


Figure V-6. Image MEB-EDS d'un échantillon d'alliage 625 oxydé 1 000 h à 800°C sous air de laboratoire avec un dépôt de NaCl, (a) coupe transverse et cartographies X associées des éléments : O (b), Cr (c), Fe (d), Ni (e), Na (f), Cl (g), Mo (h) et Nb (i).

La couche de produits de corrosion étant majoritairement constituée de NiO et de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour toutes les durées d'exposition considérées dans ce travail, l'évolution de leurs épaisseurs dans le temps est montrée en Figure V-7. L'épaisseur de chromine augmente considérablement avec le temps d'exposition pour atteindre une épaisseur moyenne de 67,1 ± 24 μm après 1 000 h à 800°C sous air. Pour la même durée d'exposition, l'épaisseur moyenne de la couche de NiO mesurée est de 15,6 ± 14 μm. L'épaisseur de NiO semble aussi légèrement augmenter avec la durée d'exposition. Toutefois, il est difficile d'évaluer précisément son évolution, notamment en raison de sa localisation en partie externe de la couche de corrosion, partie la plus affectée par les phénomènes d'écaillage observés au refroidissement des échantillons.

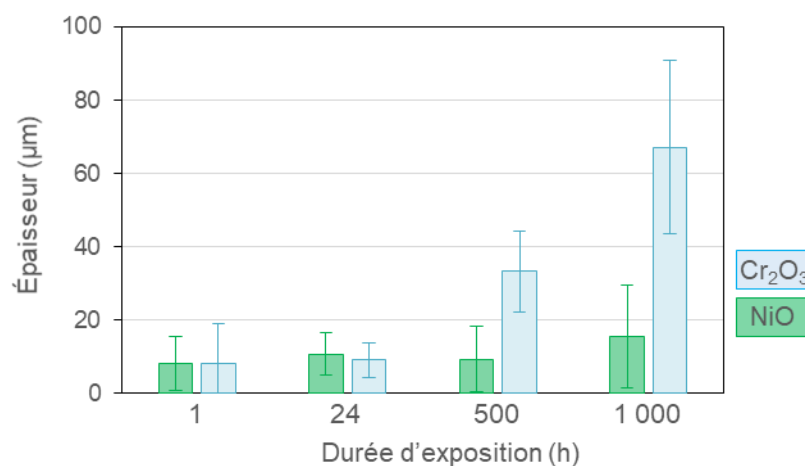


Figure V-7. Evolution de l'épaisseur des couches NiO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec la durée d'exposition à 800°C.

### V.1.2 CARACTERISATION DU SUBSTRAT METALLIQUE DEGRADE

Les images MEB en coupe transverse des échantillons exposés à 800°C sous air en présence du dépôt solide de NaCl, présentées en *Figure V-3*, ont révélé que la partie de substrat métallique située en contact avec la couche d'oxyde était fortement dégradée. Une première observation qui peut être faite concernant cette zone est qu'elle présente un fort appauvrissement en Cr, comme montré par les cartographies X présentées en *Figure V-5c* et *Figure V-6c*. Pour les plus longues durées d'exposition, deux sous-zones peuvent se distinguer au sein de cette zone métallique appauvrie : une première, située à l'interface avec l'oxyde, où l'appauvrissement en Cr semble être uniforme, et une seconde, située plus en profondeur, où l'appauvrissement paraît être localisé proche des joints de grains de l'alliage. Les analyses quantitatives effectuées dans la zone uniformément appauvrie montrent que la teneur en Cr est relativement constante avec le temps d'oxydation ( $6,9 \pm 1,4\%$ mass. après 24 h et  $6,3 \pm 0,9\%$ mass. après 2 500 h). L'épaisseur de cette zone est d'environ 20  $\mu\text{m}$  après 24 h pour augmenter à environ 50  $\mu\text{m}$  après 2 500 h d'exposition.

Des images MEB réalisées en mode « électrons secondaires », dont un exemple est présenté en *Figure V-8a*, ont confirmé la présence de nombreux pores dans cette zone affectée par l'appauvrissement en Cr. Afin de mieux caractériser cette zone poreuse, des analyses complémentaires par tomographie-X ont été réalisées sur un échantillon parallélépipédique de 2 mm de section et 5 mm de hauteur, prélevé dans cette zone. Sur le rendu 3D obtenu, présenté en *Figure V-8b*, chaque couleur est associée à une composante connexe unique. Les résultats montrent ainsi une très forte connectivité du réseau. D'autres représentations de ce réseau de pores interconnectés sont présentées en *Annexe 11*.

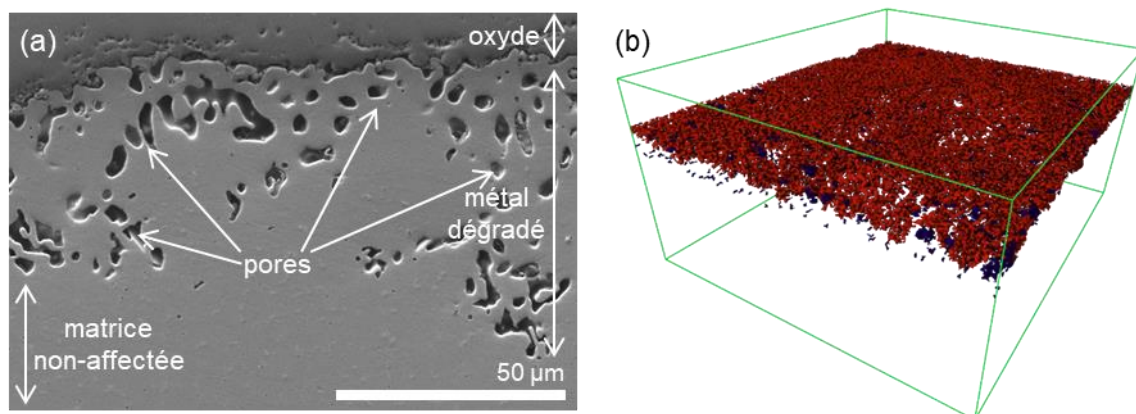
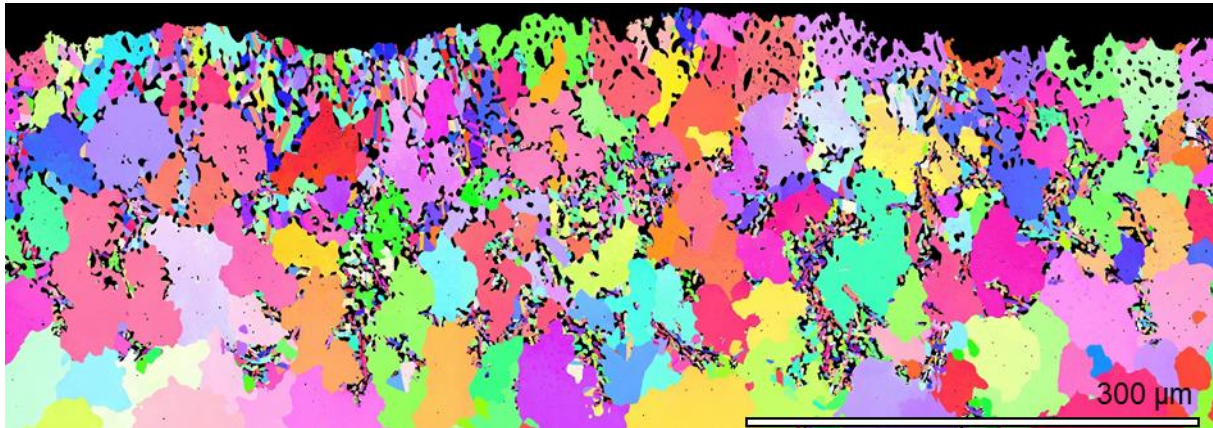


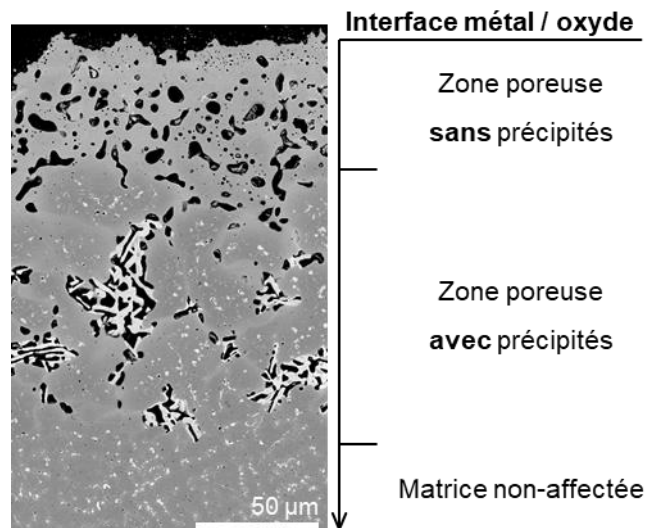
Figure V-8. Image MEB-SE du substrat métallique à proximité de l'interface avec l'oxyde d'un échantillon avec dépôt de NaCl exposé 500 h à 800°C sous air de laboratoire et (b) visualisation 3D de la porosité à partir de l'analyse par tomographie-X.

Une image MEB-EBSD réalisée dans la zone poreuse de l'échantillon oxydé 1 000 h est présentée en *Figure V-9* et montre la localisation des pores dans la matrice. La cartographie révèle ainsi que, proche de l'interface avec la couche d'oxyde, les pores sont répartis de façon plutôt homogène dans la matrice alors que, plus en profondeur ils semblent être situés préférentiellement au niveau des joints de grains. Les cartographies EBSD ne montrent aucune dépendance entre la forme ou la localisation des pores et l'orientation de la matrice austénitique.



*Figure V-9. Image MEB-EBSD de la zone métallique affectée par l'oxydation active après 1 000 h à 800°C et les différentes morphologies de pores observées.*

Les images MEB obtenues en mode « électrons rétrodiffusés » ont mis en avant une autre particularité au niveau du substrat métallique affecté. En effet, ces observations permettent de distinguer deux zones au sein de la zone poreuse, mises en évidence dans la *Figure V-10*.



*Figure V-10. Image MEB-BSE du substrat métallique affecté d'un échantillon avec dépôt de NaCl exposé 1 000 h à 800°C sous air de laboratoire.*

La première zone est située juste sous l'interface métal/oxyde, où la matrice ne présente plus aucun des précipités présents dans la matrice métallique non affectée. La taille de cette zone correspond à celle de la zone uniformément appauvrie en Cr décrite ci-dessus. A contrario, dans la seconde zone, située plus en profondeur, la matrice présente des précipités similaires à ceux visibles dans la matrice

non affectée ainsi que de gros précipités, qui apparaissent plus clairs que la matrice en contraste BSE, situés à proximité des pores. Cette seconde zone correspond également à celle où l'appauvrissement en Cr était localisé, notamment proche des pores qui, d'après l'image EBSD (*Figure V-9*), se trouvent préférentiellement au niveau des joints de grains.

La profondeur totale de métal affecté et les épaisseurs des deux zones, avec et sans précipités, ont été estimées pour les différentes durées d'oxydation en présence du dépôt de NaCl. La *Figure V-11a-d* montre que la profondeur totale de métal dégradé augmente fortement avec la durée d'exposition. Cette augmentation est très importante ; elle passe d'environ 13  $\mu\text{m}$  après 24 h à près de 200  $\mu\text{m}$  après 2 500 h d'exposition. Les épaisseurs de chacune des deux zones, avec et sans précipités, augmentent également au cours du temps, tel que montré en *Figure V-11e*.

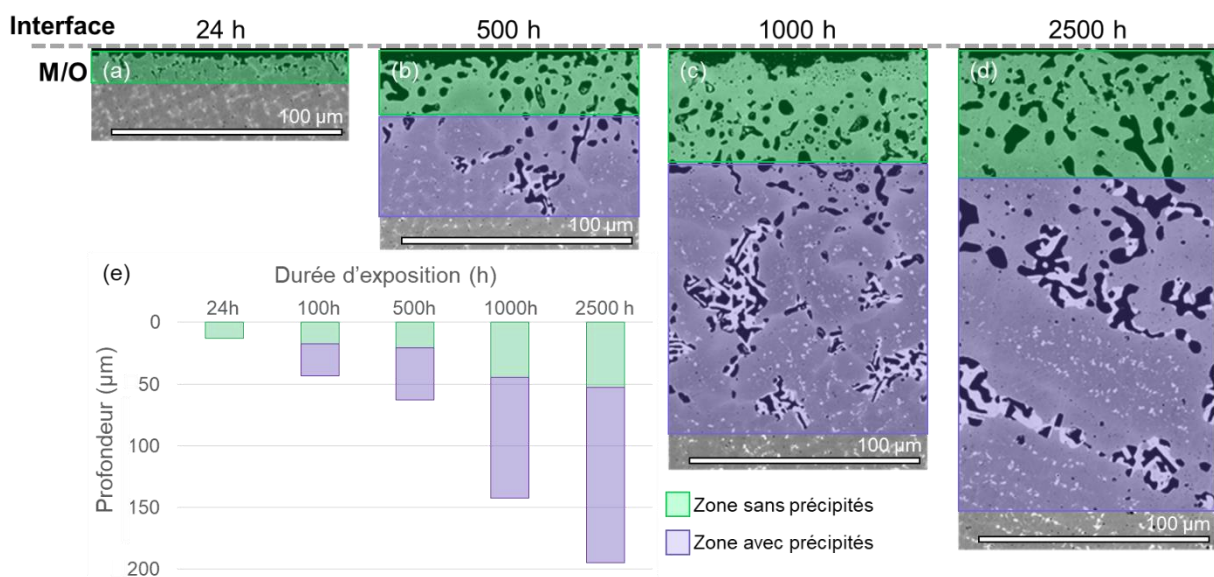


Figure V-11. Evolution de l'épaisseur des zones sans et avec précipités en fonction de la durée d'exposition.

En plus des nombreux pores, les analyses MEB-EDS, présentées en *Figure V-5* et *Figure V-6*, ont révélé des hétérogénéités chimiques au niveau du substrat métallique dégradé. Les cartographies ont notamment mis en évidence un fort appauvrissement en Cr de la matrice dans cette zone. Afin d'évaluer la composition élémentaire de la zone sans précipités, des analyses ont été réalisées à la microsonde de Castaing sur un échantillon oxydé pendant 2 500 h. Les résultats présentés en *Tableau V-1* sont la moyenne de cinq pointés réalisés dans la zone poreuse sans précipités à environ 5  $\mu\text{m}$  sous l'interface métal/oxyde. Il résulte que cette zone est fortement appauvrie en Cr, avec une teneur moyenne de  $6,3 \pm 1\%$  massique contre 21,4% massique dans la matrice initiale. Comme le montre les rapports calculés dans le *Tableau V-1*, la zone sans précipités est également appauvrie en Si, Nb et Mn. A l'inverse, les concentrations en Ni, Fe et Mo ne semblent pas être impactées.



Tableau V-1. Composition (en % massique) de la zone sans précipités obtenue par microsonde de Castaing par comparaison à celle de la matrice non affectée.

% massique	Si	Cr	Mn	Nb	Ni	Fe	Mo
Zone poreuse sans précipités	0,15 ±0,03	6,2 ±0,9	< 0,1	3,4 ±0,3	75,6 ±3,3	2,2 ±0,3	12,4 ±0,4
<b>Rapport /Ni</b>	<b>0.002</b>	<b>0.082</b>	<b>0.00066</b>	<b>0.045</b>	<b>1</b>	<b>0.029</b>	<b>0.16</b>
Matrice	0,4	21,8	0,4	3,7	62,7	1,6	9,1
<b>Rapport /Ni</b>	<b>0.0064</b>	<b>0.35</b>	<b>0.0064</b>	<b>0.059</b>	<b>1</b>	<b>0.026</b>	<b>0.15</b>

La zone poreuse avec précipités a été analysée dans la région montrée sur les images de la Figure V-12a,b. La zone retenue pour les caractérisations contient à la fois de petits précipités, semblables à ceux présents dans la matrice non affectée, et de gros précipités localisés autour des pores.

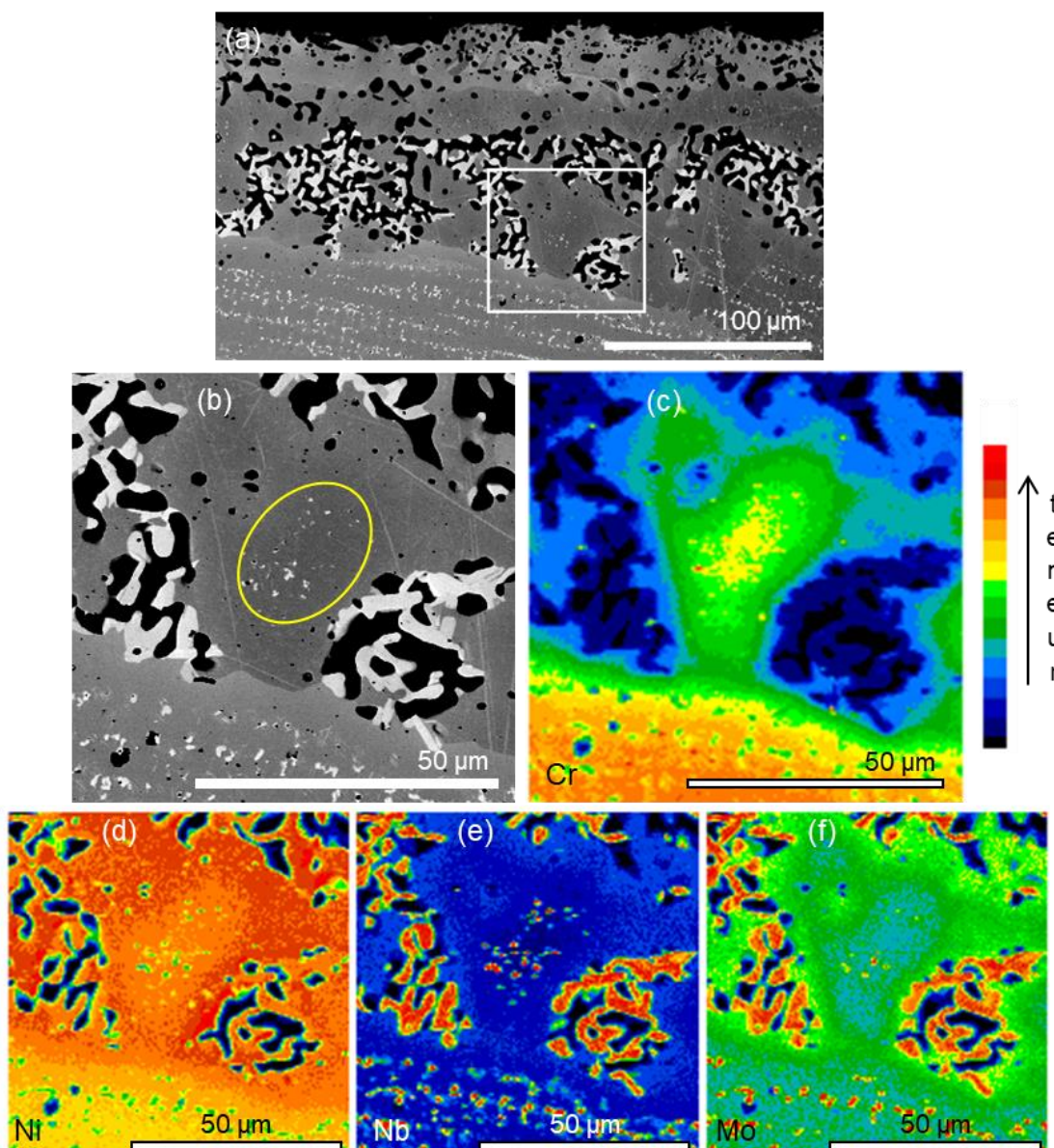


Figure V-12. (a,b) Images MEB-BSE de la zone métallique affectée d'un échantillon d'alliage 625 avec dépôt de NaCl exposé 2 500 h à 800°C sous air de laboratoire et cartographies semi-quantitatives EPMA associées des éléments : Cr (c), Ni (d), Nb (e), Mo (f).

Les cartographies qualitatives obtenues par microsonde de Castaing, *Figure V-12c-f*, confirment l'importante hétérogénéité chimique de cette zone. A proximité des pores, la matrice présente une forte déplétion en Cr, mise en avant par la *Figure V-12c*. Les gros précipités situés préférentiellement autour de ces pores, visibles en *Figure V-12d-f*, sont riches en Ni, Mo et Nb. Des pointés par microsonde de Castaing ont révélé la composition moyenne de ces précipités :  $75,1 \pm 0,8$  %at. de Ni ;  $9,9 \pm 0,8$  %at. de Nb et  $12,8 \pm 0,5$  %at. de Mo, soit une composition similaire de celle de la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>(Nb,Mo). La cartographie de phase réalisée par EBSD et présentée en *Figure V-13* permet de confirmer la présence de la phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>(Nb,Mo) autour des pores.

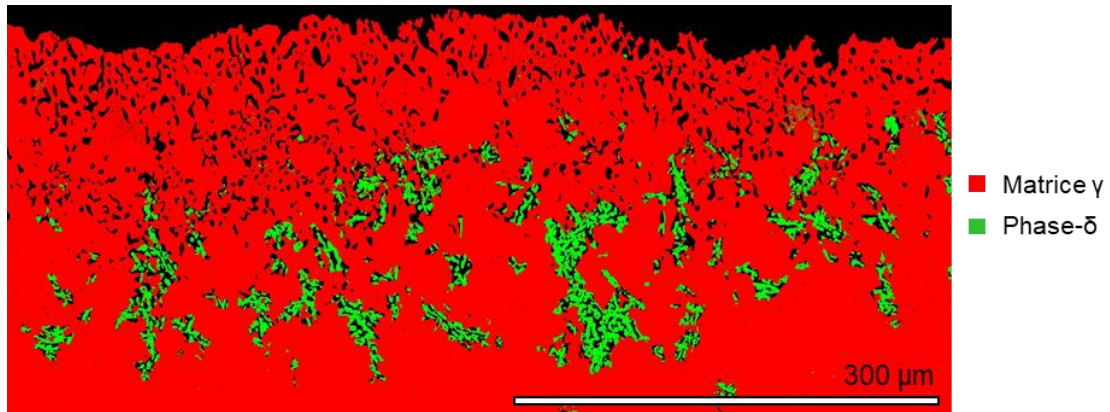


Figure V-13. Cartographie EBSD de phase dans la zone métallique affectée d'un échantillon exposé en présence d'un dépôt de NaCl pendant 1000 h à 800°C sous air de laboratoire.

Toujours dans la zone poreuse avec précipités, loin des pores cette fois, il est possible d'observer des régions, comme celle indiquée en *Figure V-12b*, contenant des petits précipités, de forme et taille similaires à ceux présents dans la matrice non-affectée. Grâce à la cartographie obtenue lors des analyses à la microsonde de Castaing, présentée en *Figure V-12c*, il semble que ces précipités se situent dans des zones où la teneur en Cr de la matrice est élevée. Afin de vérifier ces observations, un profil a été réalisé entre deux pores en traversant une zone présentant des petits précipités (*Figure V-14a*). Les résultats sont présentés en *Figure V-14b*.

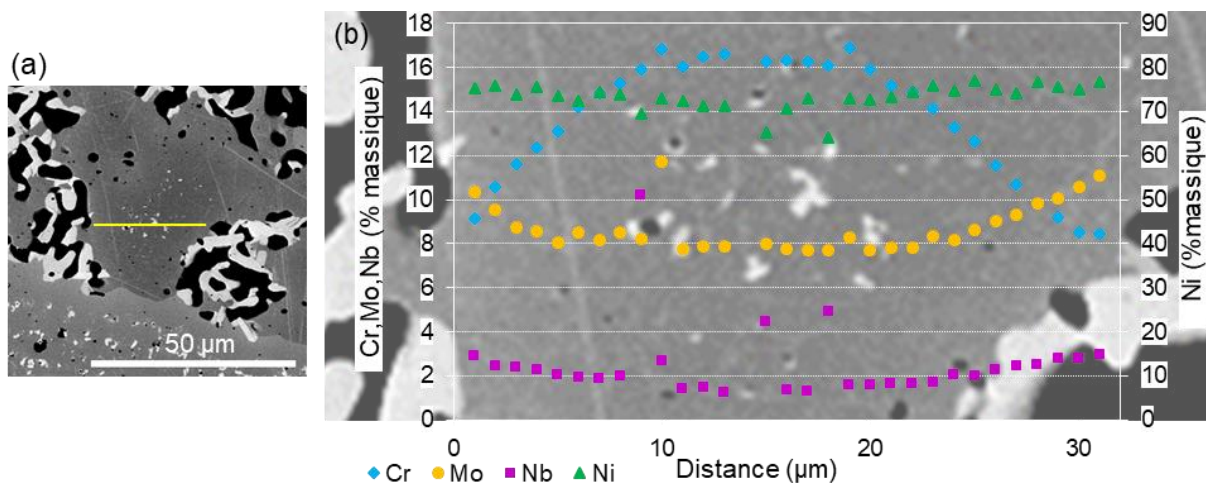


Figure V-14. (a) Zone d'analyse et (b) profils élémentaires mesurés à la microsonde de Castaing dans la zone poreuse avec précipités d'un échantillon exposé en présence d'un dépôt de NaCl pendant 2 500 h à 800°C sous air de laboratoire.

Les profils du Mo et Nb présentent une tendance similaire, avec une teneur qui augmente aux abords des pores et qui diminue au cœur de la zone de petits précipités. A proximité des pores, la teneur en Nb et en Mo de la matrice est de 2,9% massique et 10,6% massique respectivement, contre 1,4% massique et 7,8% massique dans la matrice au cœur de la zone de petits précipités. Ces valeurs augmentent lorsque les pointés sont réalisés au niveau des précipités qui sont riches en ces éléments. Le profil du Cr montre une importante variation en fonction de la distance par rapport aux pores et une tendance contraire à celle du Nb et du Mo. En effet, la teneur en Cr passe de 8,7% massique près des pores à 16,4% massique au cœur de la zone de précipités.

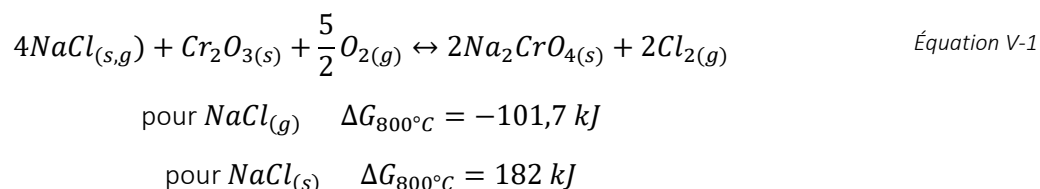
Les caractérisations de la matrice après 2 500 h à 800°C n'ont pas montré d'enrichissement en Fe, provenant de l'acier A387 (architecture de référence) ou des couches précédentes (architecture à gradient).

### *V.1.3 MECANISME D'OXYDATION A 800°C SOUS AIR DE LABORATOIRE DE L'ALLIAGE 625 RECOUVERT D'UN DEPOT SOLIDE DE NaCl*

L'ensemble des caractérisations effectuées après exposition à 800°C sous air de laboratoire montre que la présence d'un dépôt solide de NaCl à la surface de l'alliage 625 a un effet catastrophique sur sa résistance envers la corrosion. En effet, en présence du dépôt de NaCl, les épaisseurs des couches d'oxyde sont extrêmement importantes, d'environ 2 ordres de grandeurs supérieures à celles mesurées après exposition sans dépôt de NaCl. A titre d'exemple, après 24 et 1 000 h d'exposition à 800°C en absence du dépôt de NaCl, les épaisseurs des couches d'oxyde sont de 0,2  $\mu\text{m}$  et de 0,8  $\mu\text{m}$  respectivement, alors qu'elles sont de 20  $\mu\text{m}$  et 83  $\mu\text{m}$  en présence du dépôt de NaCl. De plus, les couches d'oxydes formées en présence du dépôt de NaCl sont extrêmement poreuses, fissurées et écaillées, alors qu'elles étaient fines et compactes en absence de ce dépôt. La composition des couches d'oxyde diffère également ; si elles étaient constituées principalement de chromine protectrice après exposition sans NaCl, elles ont une structure beaucoup plus complexe après exposition en présence du dépôt de NaCl. Dans ce dernier cas, trois sous-couches sont principalement observées, en allant de l'interface métal/oxyde vers l'atmosphère :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , oxydes de type spinelles (Ni-Cr-Fe, Ni-Cr-Nb) et NiO.

L'effet catastrophique de la présence du dépôt de NaCl ne se limite pas aux couches d'oxydes, mais s'étend également au matériau métallique sous-jacent. En effet, celui-ci est endommagé par des pores de taille micrométrique présents sur des épaisseurs qui augmentent avec la durée d'exposition pour atteindre environ 200  $\mu\text{m}$  après 2 500 h à 800°C. Ces pores n'ont jamais été observés lors des expositions sans NaCl et ce même pour les plus longues durées testées dans le cadre de ces travaux. La zone poreuse résultant de l'exposition avec dépôt de NaCl présente également un fort appauvrissement en Cr. A titre d'exemple, la teneur en Cr à 5  $\mu\text{m}$  de la surface du matériau métallique après 2 500 h à 800°C n'est plus que de  $6,3 \pm 0,9\%$  massique contre 21,4% massique dans la matrice initiale.

Le comportement catastrophique de l'alliage 625 en présence de NaCl peut être relié au mécanisme de corrosion active décrit dans la littérature [106,109–112]. Dans le cas d'un dépôt solide de NaCl, la littérature rapporte que l'amorçage du mécanisme d'oxydation active, pour un alliage chromino-formeur, se fait suivant la réaction entre la couche d'oxyde natif  $Cr_2O_3$ , l'oxygène et la vapeur saturante de NaCl, décrite en *Équation V-1* [110,113,116]. En effet, à 800°C, cette réaction est thermodynamiquement plus favorable que la réaction directe entre le NaCl solide et la chromine, comme en attestent les valeurs d'enthalpie libre de réaction  $\Delta G$  calculées grâce au logiciel FactSage®.

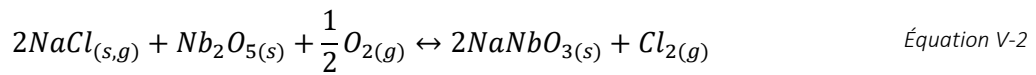


Lors des caractérisations de surface, aucune trace de NaCl n'a été observée après exposition à 800°C des échantillons recouverts du dépôt de NaCl. Afin d'évaluer expérimentalement la sublimation du sel solide à 800°C, un dépôt 3-4 mg.cm<sup>-2</sup> de NaCl, similaire à ceux effectués sur les échantillons de l'étude, a été réalisé sur le dos d'un creuset en alumine. Le suivi de la masse du creuset et du dépôt par pesée discontinue a montré qu'après la première heure d'exposition à 800°C, la perte de masse est de 82% et après 2 h à 800°C, la totalité du dépôt s'est volatilisé. Cette expérience a permis de mettre en évidence la présence de NaCl à l'état gazeux dans les conditions expérimentales étudiées et permet aussi d'expliquer pourquoi aucune trace de NaCl n'a été observée ni sur les diffractogrammes ni sur les cartographies MEB-EDS après 1 h d'exposition à 800°C.

L'*Équation V-1* conduit à la formation de l'oxyde mixte  $Na_2CrO_4$ . Cet oxyde a pu être supposé lors des caractérisations en surface de l'échantillon exposé pendant 1 h à 800°C, toutefois, il n'a pas été observé ni en DRX, ni lors des caractérisations en coupe transverse, très probablement en raison de sa présence en faible quantité et très localisée. De plus, cet oxyde n'a pas été identifié pour aucune des autres durées d'exposition étudiées. Une cause probable peut être liée au point de fusion de  $Na_2CrO_4$ , de 762°C, inférieur à la température d'essai ou encore à une possible réaction avec NaCl qui conduit à la formation d'un composé eutectique dont la température de fusion est de 577°C [177]. L'écaillage important des échantillons au moment de leur sortie du four pourrait également expliquer pourquoi cet oxyde mixte, dont la localisation indiquée dans la littérature serait proche de la surface externe de la couche d'oxyde, n'a pas été observé.

Après 1 h d'oxydation à 800°C, de gros grains d'un autre oxyde mixte,  $NaNbO_3$ , ont pu être observés en partie externe de la couche d'oxyde (*Figure V-4*). La présence de cet oxyde, qui est encore solide à 800°C ( $T_f = 1422^\circ C$  [178]), suggère que, dans le cas des échantillons étudiés dans ces travaux, une autre réaction d'amorçage du mécanisme d'oxydation active a pu avoir lieu en parallèle de la réaction de l'*Équation V-1*. En effet, la structure dendritique des échantillons issus de fabrication additive, avec des

dendrites contenant du Ni, du Cr et du Fe et des espaces interdendritiques enrichis en Nb, Mo et Si, est présente au moment de leur introduction dans le four à 800°C. Cette structure pourrait favoriser la formation d'un oxyde de Nb, très probablement Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [179], à la surface des espaces interdendritiques et la réaction entre cet oxyde et le dépôt de NaCl serait alors décrite par l'Équation V-2. Toutefois, cette réaction n'a pas pu être vérifiée à l'aide du logiciel FactSage® car le composé NaNbO<sub>3</sub> n'est pas disponible dans la base de données utilisée.



La réaction d'amorçage du mécanisme d'oxydation active, produit également du dichlore gazeux. Une partie de ce dichlore peut être libérée dans l'atmosphère, mais une autre partie peut migrer vers l'interface métal/oxyde où il va ensuite réagir avec les éléments métalliques du substrat. Le fait que du chlore, qui ne soit pas associé au sodium, ait été détecté après 1 h d'exposition à 800°C dans la partie externe du substrat métallique confirme de façon claire la mise en place du mécanisme d'oxydation active dans les conditions étudiées.

Les enthalpies libres de formation des chlorures des différents éléments présents dans l'alliage 625 ont été calculées à l'aide du logiciel FactSage® 6.4 et sont données en *Tableau V-2*.

*Tableau V-2. Réactions de chloration et enthalpies libres standard à 800°C correspondantes (calculées avec FactSage® 6.4).*

Réaction de chloration	$\Delta G_{800^\circ\text{C}}$ (kJ)
$\text{Cr}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{CrCl}_{2(s)}$	- 263,7
$\text{Cr}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{CrCl}_{3(s)}$	- 304,1
$\text{Fe}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{FeCl}_{2(l)}$	- 214,8
$\text{Fe}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{FeCl}_{3(g)}$	- 232,4
$\text{Ni}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{NiCl}_{2(s)}$	- 146,2
$\text{Mo}_{(s)} + 3\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{MoCl}_{6(g)}$	- 152
$\text{Nb}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{NbCl}_{2(s)}$	- 263,8
$\text{Nb}_{(s)} + \frac{3}{2}\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{NbCl}_{3(s)}$	- 354,3
$\text{Nb}_{(s)} + 2\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{NbCl}_{4(g)}$	-452
$\text{Nb}_{(s)} + \frac{5}{2}\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{NbCl}_{5(g)}$	-506,1

Ce tableau montre que les chlorures de Nb et les chlorures de Cr sont les plus susceptibles à se former. Les éléments Nb et Cr sont donc les plus sensibles à l'attaque par le chlore. A l'inverse, les éléments Ni et Mo sont les moins sensibles. Toutefois, bien que la formation des chlorures de Nb et de Cr soit la plus favorable thermodynamiquement, l'effet catastrophique du mécanisme d'oxydation active est surtout lié à la volatilité des chlorures métalliques formés. Il est donc important de prendre en considération leur pression de vapeur saturante. La *Figure V-15* montre l'évolution de la pression de vapeur calculée pour les chlorures métalliques en fonction de la température. A 800°C, tous les chlorures métalliques ont une pression de vapeur supérieure à  $10^{-6}$  bar, valeur indiquée dans le littérature comme étant la pression minimale nécessaire pour assurer le transport en phase gazeuse [105]. Les pressions de vapeur saturantes de  $NbCl_2$  et  $NbCl_3$  ne sont pas données, car les données nécessaires pour leur calcul ne sont pas disponibles dans les bases de données thermodynamiques utilisées. Les chlorures  $NbCl_4$ ,  $NbCl_5$ ,  $FeCl_3$  et  $MoCl_6$  n'apparaissent pas dans cette figure car ils sont gazeux à 800°C.

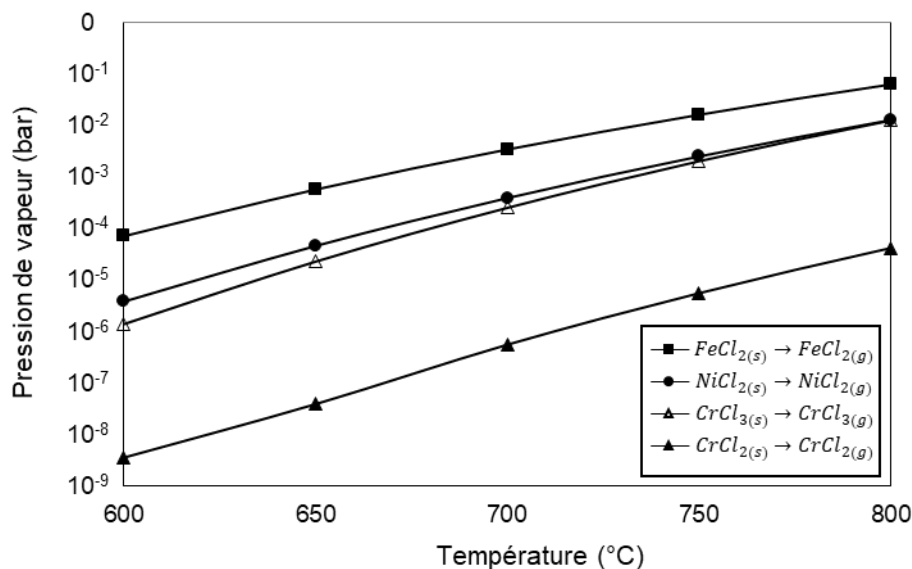
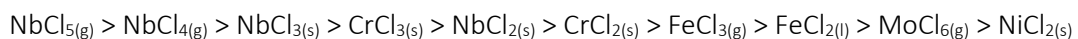
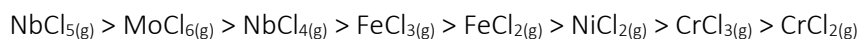


Figure V-15. Pressions de vapeur des chlorures métalliques Ni, Fe, Cr en fonction de la température (calculées avec FactSage® 6.4).

A partir des calculs thermodynamiques du *Tableau V-2* et de la *Figure V-15*, il apparaît que les chlorures métalliques peuvent être classés comme suit de point de vue de leur stabilité thermodynamique :



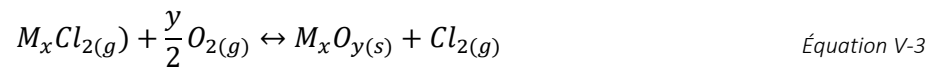
Du point de vue de leur volatilité, ces chlorures métalliques se classent comme suit :



Ces deux classements montrent que les éléments les plus sensibles à l'attaque par le chlore ne forment pas forcément les chlorures les plus volatiles et inversement.

Une fois formés, les chlorures volatiles migrent à travers la couche d'oxyde en direction de l'atmosphère

jusqu'à atteindre une pression partielle en  $O_2$  à laquelle ils ne sont plus stables thermodynamiquement. Chaque chlorure métallique se transforme alors dans l'oxyde correspondant en suivant la réaction générale :



Les caractérisations MEB-EDS et à la microsonde de Castaing ont mis en évidence un fort appauvrissement en Cr de la matrice métallique sous la couche d'oxyde,  $6,3 \pm 0,9\%$  massique après 2 500 h d'exposition contre 21,4% massique dans l'alliage, ainsi qu'une couche de produits de corrosion majoritairement constituée de  $Cr_2O_3$  dont l'épaisseur augmente considérablement avec la durée d'exposition à  $800^\circ C$ , de  $9,2 \pm 4,8 \mu m$  après 24h à  $67,1 \pm 23,7 \mu m$  après 1 000 h. En comparaison, les autres couches d'oxyde (NiO et oxydes de type spinelles) ont des épaisseurs beaucoup moins importantes et leur évolution au cours du temps à  $800^\circ C$  est nettement moins significative. Ces observations suggèrent que le Cr est l'élément principal du mécanisme d'oxydation active à  $800^\circ C$ . En effet, il présente une grande sensibilité à l'attaque du chlore (la plus grande avec le Nb) et les chlorures qu'il forme ont des pressions de vapeur suffisamment élevées à  $800^\circ C$  pour assurer leur transport gazeux vers l'atmosphère ( $p_v(CrCl_3) = 1,3 \times 10^{-2} bar$  et  $p_v(CrCl_2) = 4,3 \times 10^{-5} bar$ ). L'augmentation continue au cours du temps de l'épaisseur de la couche de  $Cr_2O_3$ , associée à l'augmentation de l'épaisseur de la zone métallique fortement appauvrie en Cr, révèlent que le transport gazeux des chlorures de Cr est assuré au minimum pendant 2 500 heures à  $800^\circ C$  sous air de laboratoire.

Les chlorures de Ni sont les chlorures les moins stables thermodynamiquement parmi les éléments présents dans l'alliage 625. Cependant, la formation et la croissance de la couche de NiO montre que la formation de  $NiCl_2$ , tout aussi volatile que  $CrCl_3$  ( $p_v(NiCl_2) = 1,3 \times 10^{-2} bar$ ) se produit pendant l'exposition de l'alliage à  $800^\circ C$ . Toutefois, bien que le Ni soit l'élément majoritaire dans la composition de l'alliage, la faible sensibilité du Ni à l'attaque du chlore conduit à une épaisseur de NiO plus faible que celle de  $Cr_2O_3$  pour toutes les durées d'exposition étudiées en supposant que les épaisseurs de NiO évaluées ne soient pas trop faussées par l'écaillage.

Pour ce qui est des chlorures de Fe, à  $800^\circ C$ ,  $FeCl_2$  et  $FeCl_3$  sont moins stables que les chlorures de Nb et de Cr. Cependant, à  $800^\circ C$ ,  $FeCl_3$  est gazeux et  $FeCl_2$  a une pression de vapeur saturante du même ordre de grandeur que  $CrCl_3$  et supérieur de trois ordres de grandeur par rapport à  $CrCl_2$  ( $p_v(FeCl_2) = 6,4 \times 10^{-2} bar$  et  $p_v(FeCl_3) = 1,4 \times 10^3 bar$ ). La forte volatilité des chlorures de Fe permet d'expliquer la présence de cet élément dans la couche de produits de corrosion dès les plus courtes durées d'exposition. Toutefois, au vue de sa faible teneur dans l'alliage 625, 1,6% massique, le Fe n'est présent que dans l'oxyde de type spinelle Ni-Cr-Fe.

Dans les conditions étudiées, plusieurs chlorures de Nb sont susceptibles de se former :  $NbCl_2$ ,  $NbCl_3$ ,  $NbCl_4$  et  $NbCl_5$ . A  $800^\circ C$ , les réactions de formation de ces chlorures sont très favorables. De plus, à cette

température, les chlorures  $NbCl_4$  et  $NbCl_5$  sont gazeux avec des pressions de vapeur saturantes largement supérieures à celles de  $CrCl_3$  et  $CrCl_2$  ( $p_v(NbCl_5) = 1,4 \times 10^6 \text{ bar}$  et  $p_v(NbCl_4) = 5,6 \times 10^3 \text{ bar}$ ). Enfin, l'appauvrissement en Nb de la matrice, mis en avant par les caractérisations sous l'interface métal/oxyde, confirment la participation de cet élément au mécanisme d'oxydation active. Toutefois, le Nb est présent dans la couche d'oxyde uniquement sous la forme de spinelle avec Ni et Cr, très probablement en raison de sa faible teneur dans l'alliage (3,7% massique).

Les calculs thermodynamiques réalisés ont montré que le Mo présentait une faible sensibilité à l'attaque du chlore. Néanmoins, la cartographie réalisée après 1 h d'exposition à 800°C a mis en évidence la présence de Mo dans la partie externe du substrat métallique, associé à O et/ou Cl, prouvant ainsi la contribution du Mo au mécanisme de corrosion active. D'après, les calculs thermodynamiques, en accord avec les travaux de Bender et Schütze [119], plusieurs espèces chlorées sont susceptibles de se former : des chlorures de molybdène de type  $MoCl_4$ ,  $MoCl_5$  et  $MoCl_6$  et des oxychlorures de molybdène  $MoO_2Cl_2$ . A 800°C, tous ces composés sont à l'état gazeux et peuvent être transportés vers l'atmosphère gazeuse. Cependant, le Mo est très peu présent dans la couche de produits de corrosion. Il est possible que la pression partielle d'oxygène nécessaire pour transformer les chlorures et oxychlorures de Mo dans les oxydes correspondants,  $MoO_2$  et/ou  $MoO_3$ , soit trop importante et qu'ils soient évacués dans l'atmosphère avant que ces transformations ne se produisent. Cela peut également être dû à la forte volatilité de  $MoO_3$  à 800°C [180]. Si  $MoO_2$  s'est formé, tel que rapporté dans la littérature [14,15], il pourrait ne pas être détecté en raison d'une trop faible proportion ou en raison d'une réaction qui ait conduit le Mo à intégrer une des phases spinelles présentes au milieu de la couche de corrosion.

Afin de prévoir théoriquement la séquence de formation des oxydes dans la couche de produits de corrosion, une superposition des diagrammes de prédominance M-O-Cl des éléments présents dans l'alliage 625 (Ni, Cr, Nb, Fe, Mo) calculés à 800°C pour les éléments purs est présentée en *Figure V-16*. Les diagrammes de prédominance M-O-Cl de chaque élément sont présentés en *Annexe 12*.

Plusieurs oxydes devraient être observés dans la couche, en allant de l'interface métal/oxyde vers l'atmosphère :  $Cr_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ , FeO,  $MoO_2$ ,  $Fe_3O_4$ , NiO,  $Fe_2O_3$ ,  $MoO_3$ . Les précédentes caractérisations effectuées dans le cadre de ce travail ont montré que les couches d'oxydes étaient en fait formées de NiO en partie externe, de  $Cr_2O_3$  en partie interne et d'oxydes de type spinelle Ni-Cr-Fe ou Ni-Cr-Nb (pouvant contenir des traces de Mo) au milieu de la couche d'oxyde. En effet, bien que la formation d'oxydes purs de Nb, Mo et Fe soit thermodynamiquement possible, aucune couche d'oxyde continue de ces éléments n'a été observée. La faible concentration de l'alliage 625 en Fe (1,6% massique) et en Nb (3,7% massique) peut être une explication quant à l'absence de couches continues de  $FeO/Fe_3O_4/Fe_2O_3$  et  $Nb_2O_5$  respectivement. Ces deux éléments ont toutefois été observés dans la couche de produits de corrosion. Et, en accord avec la *Figure V-16*, la couche d'oxyde de type spinelle  $(Ni,Cr,Fe)_3O_4$ , visible en *Figure V-6* sur les cartographies EDS, est située au-dessus de  $Cr_2O_3$  et en-dessous de NiO. Le Nb est également présent au-dessus de la couche de chromine et forme une couche d'oxyde



plus ou moins continue contenant également du Ni et Cr. La forte volatilité des chlorures et oxychlorures de Mo et de l'oxyde  $\text{MoO}_3$  peut expliquer l'absence de couches continues d'oxyde de Mo. Lorsqu'il est détecté dans la couche d'oxyde, cet élément est localisé en dessous des couches d'oxydes contenant du Fe. La séquence prédite par les calculs thermodynamiques est en relativement bon accord avec celle observée sur les cartographies X de la *Section V.1.1*.

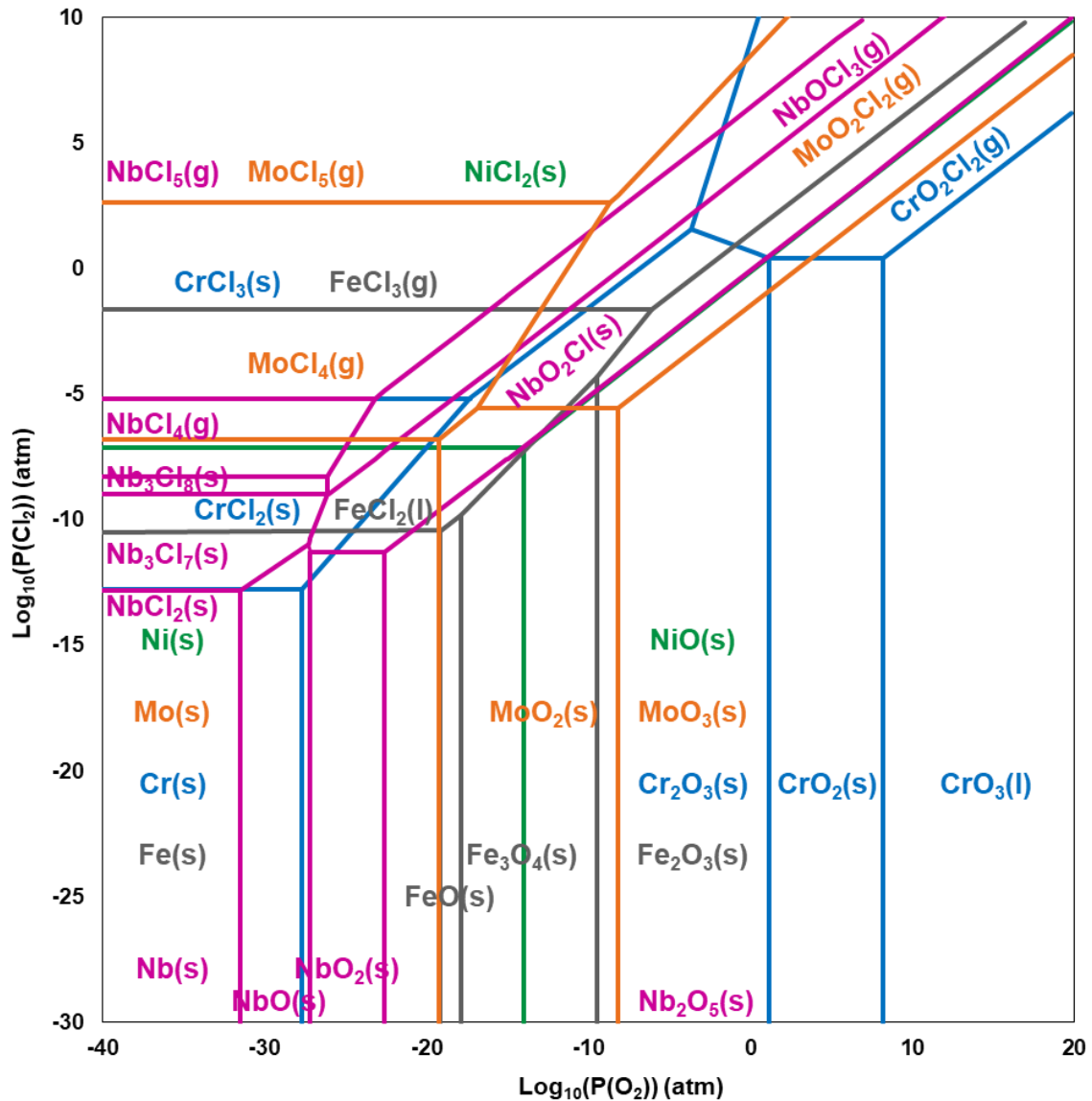


Figure V-16. Superposition des diagrammes de prédominance du système M-O-Cl de l'Annexe 12.

Des couches d'oxydes poreuses et non-protectrices ont également été rapportées dans la littérature pour des alliages exposés à haute température sous atmosphère oxydante contenant du chlore [107,122,124,126,181]. A notre connaissance, il n'existe pas de travaux portant sur le comportement de l'alliage 625 en présence d'un dépôt de NaCl exposé sous air à des températures proches de 800°C. Cependant, les études réalisées dans des conditions proches de celles considérées ici conduisent à des couches de corrosion similaires. Zahs et *al.* [107] ont observé NiO et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en partie extérieure et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en partie interne de la couche de corrosion de l'alliage 600 exposé à 600°C sous

$N_2 + 5 \text{ vol\% } O_2 + 1\,500 \text{ vppm de HCl}$ . Dans le cas de l'alliage 718, recouvert d'un dépôt de  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  de NaCl et exposé à  $700^\circ\text{C}$ , Wu et *al.* [182] rapportent la formation d'une couche de produits de corrosion constituée de deux sous-couches : une couche compacte principalement composée d'oxyde de Cr en partie interne et une couche plus poreuse d'oxydes spinelles contenant Ni, Nb et Fe en partie externe. A plus basse température,  $650^\circ\text{C}$ , Wang et *al.* [116] ont évalué le comportement de l'alliage 625 exposé à un dépôt 50% KCl + 50% NaCl (en %massique). Ces auteurs rapportent deux sous-structures dans la couche d'oxyde formée : une couche de NiO en partie externe et une couche riche en Cr avec des traces de Nb en partie interne.

En plus de la formation de couches de produits de corrosion épaisses et non protectrices due à la présence de chlore dans l'atmosphère, plusieurs auteurs rapportent également l'existence d'une zone métallique sous l'interface métal/oxyde, fortement endommagée. Un réseau de pores interconnectés, similaire à celui mis en avant par tomographie X en *Figure V-8*, a notamment été observé par Wang et *al.* [133] dans le cas d'aciers austénitiques recouverts d'un dépôt de  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  de NaCl et exposés à  $850^\circ\text{C}$ . Elliott et *al.* [183] rapportent la présence d'une zone métallique dégradée sous la surface de plusieurs alliages à base de Ni (dont l'alliage 625) et aciers, exposés pendant 50 h à  $900^\circ\text{C}$  sous atmosphère contenant 2% de  $Cl_2$ . Phother-Simon et *al.* [112] ont mis en évidence la présence de pores, situés au niveau des joints de grains, lors de l'exposition à  $600^\circ\text{C}$  de l'alliage 625 en présence de KCl. Zahs et *al.* [107] ont fait une observation similaire, d'une zone métallique poreuse avec des pores situés préférentiellement autour des joints de grains, après exposition à  $600^\circ\text{C}$  sous  $N_2 - 5 \text{ vol\% } O_2 - 500 \text{ vppm HCl}$  de l'alliage 825. Zheng et *al.* [131] ont également observé des pores dans un alliage Ni-20Cr exposé à  $800^\circ\text{C}$  sous flux de  $100 \text{ mL.min}^{-1}$  d'un mélange de  $H_2$  et HCl. Les auteurs associent la formation des pores à l'attaque par le Cl et rapportent que la teneur en Cr autour des pores est très basse, et qu'elle augmente en s'éloignant du pore. De manière générale, les auteurs expliquent que ces pores résultent de l'effet cyclique de la formation et la volatilisation des chlorures métalliques. La consommation d'éléments du substrat métallique conduit à des lacunes dans le métal et la coalescence de ces lacunes conduit à la formation de pores [133,183].

La dégradation du substrat métallique sous l'interface oxyde/métal a également été mise en avant dans le cadre de cette étude et illustrée sur les images de la *Figure V-3*. La caractérisation de la zone poreuse a révélé la présence d'un réseau de pores interconnectés ainsi qu'un fort appauvrissement en Cr de la matrice. La formation de ces pores dans la matrice métallique est liée à la présence du dépôt de NaCl, car ce réseau n'a pas été observé lors de l'exposition du matériau en absence du dépôt solide de NaCl. De plus, l'épaisseur de la zone poreuse augmente avec le temps d'exposition à  $800^\circ\text{C}$  en présence du dépôt solide de NaCl. Il est donc possible de conclure que la formation du réseau de pores interconnectés est entièrement liée à l'attaque cyclique du dichlore gazeux sur les éléments du substrat lors du mécanisme d'oxydation active.

La cinétique d'évaporation de NaCl montre que le dépôt initial de NaCl ne sert qu'à amorcer le mécanisme d'oxydation active en jouant le rôle de source de chlore pendant la première heure d'exposition. Pendant au moins les 2 500 h d'exposition à 800°C qui ont été étudiées ici, le réservoir de chlore gazeux subsiste dans le système et alimente en continu le mécanisme, tel que le prouve la progression de la profondeur de métal affecté par l'oxydation active avec la durée d'exposition (*Figure V-11*). Lors de l'avancée du front de corrosion active au cours de l'exposition à 800°C, les observations de la *Figure V-11* ont montré une augmentation des épaisseurs des deux zones poreuses, avec et sans précipités. Pour que l'épaisseur de la zone sans précipités, située en extrême surface, puisse augmenter avec le temps, les précipités de phase  $\delta$ , situés dans la zone poreuse en-dessous, doivent être remis en solution dans la matrice.

Afin de comprendre l'évolution des précipités de phase  $\delta$  de la zone poreuse avec précipités lors de l'avancée du front de corrosion active, l'évolution de la composition en Cr de cette zone a été prise en considération. En effet, les analyses par microsonde de Castaing indiquées *Figure V-12* et *Figure V-14* ont mis en avant un lien entre la teneur en Cr de la matrice et la présence des précipités de phase  $\delta$ . Un modèle simplifié du système, basé sur un diagramme quaternaire Ni-Cr-Mo-Nb à 800°C, obtenu grâce au logiciel ThermoCalc® (base de données TCNi10), est utilisé. La *Figure V-17* présente une superposition de quatre diagrammes quaternaires avec des teneurs en Cr fixes de 5, 10, 15 et 21,9% massique, représentant différentes teneurs en Cr de la matrice plus ou moins proche de l'interface métal/oxyde. Cette figure met en avant l'existence d'une zone de composition où la phase  $\delta$  est stable thermodynamiquement et présente dans la matrice  $\gamma$ . Il est également visible que, plus la teneur en chrome est importante, plus le domaine de stabilité de la phase  $\delta$  est grand et plus la teneur en Nb nécessaire pour stabiliser la phase  $\delta$  est faible. Ce diagramme montre également que le Mo a le même effet que le Cr sur la stabilité de la phase  $\delta$ .

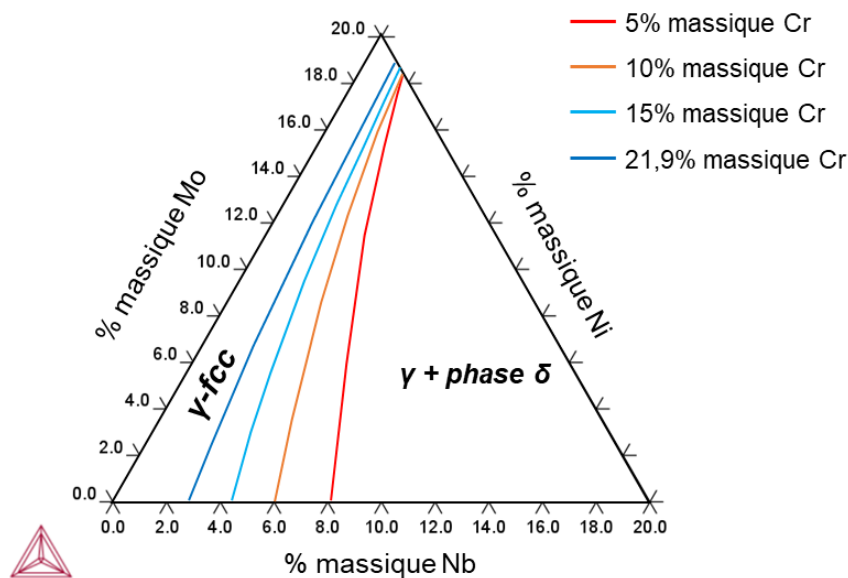


Figure V-17. Diagramme quaternaire Ni-Cr-Mo-Nb à 800°C obtenu par ThermoCalc® (TCNi10 database).

Plusieurs analyses MEB-EDS ont été réalisées dans la zone métallique dégradée et ont été comparées aux prédictions thermodynamiques. A partir de la teneur en Cr dans la matrice, déterminée par analyses EDS, la quantité minimale de Nb nécessaire pour précipiter la phase  $\delta$  est déterminée graphiquement grâce au diagramme ternaire, puis comparée à la valeur expérimentale mesurée par EDS. La fraction surfacique de phase  $\delta$  est également déterminée par analyse d'image grâce au logiciel ImageJ. Les résultats sont présentés en *Tableau V-3* et révèlent que le modèle thermodynamique simple utilisé corrobore bien les résultats expérimentaux. En effet, lorsque la teneur en Nb mesurée par EDS est inférieure à la teneur en Nb minimale déterminée pour précipiter la phase  $\delta$ , la phase  $\delta$  n'est pas observée dans la matrice, comme c'est le cas pour les trois premières lignes du tableau. A l'inverse, lorsque la teneur en Nb est supérieure à celle prévue par le diagramme ternaire, la phase  $\delta$  est observée, comme dans le cas des deux dernières lignes du tableau. Il apparaît également que, plus la teneur en Cr dans la matrice est élevée, plus la fraction surfacique de phase  $\delta$  est importante (7% de phase  $\delta$  pour 15% massique de Cr contre 14% pour 19% massique de Cr). Ces résultats confirment qu'il existe une valeur minimale de Cr permettant de stabiliser la phase  $\delta$ .

*Tableau V-3. Stabilité de la phase  $\delta$  en fonction des teneurs en Cr et Nb mesurées dans la zone affectée par l'oxydation active (les concentrations d'éléments données sont exprimées en % massique).*

Teneur en Cr (MEB-EDS)	Teneur minimale de Nb (ThermoCalc®)		Teneur en Nb (MEB-EDS)	Présence de la phase $\delta$ ?	Fraction surfacique de phase $\delta$ (%)
7	7	>	3,8	non	-
8	7	>	3,5	non	-
10	6	>	3,2	non	-
15	4	<	4,2	oui	7
19	3	<	5	oui	14

Il est désormais possible de compléter les conclusions tirées à partir de la *Figure V-11* qui révélaient que l'avancée du front d'oxydation active conduisait à un appauvrissement en Cr de la matrice et à la déstabilisation de la phase  $\delta$ . En effet, de par la forte sensibilité du Cr à l'attaque du chlore et donc de la consommation de cet élément par la formation de chlorures volatiles, la matrice est fortement appauvrie en Cr. La teneur en Cr diminue jusqu'à dépasser la valeur critique en-dessous de laquelle la composition de la matrice n'est plus favorable à la présence de phase  $\delta$ , qui est alors remise en solution. D'après les analyses de composition élémentaire, la teneur en Cr semble diminuer jusqu'à atteindre une « teneur minimale » d'environ 6% massique, inférieure à la valeur critique, lors de l'avancée du front de corrosion active. Cette avancée se fait préférentiellement au niveau des joints de grains, marqués par la présence de pores de taille importante et au niveau desquels la teneur en Cr est plus faible. La présence de la phase  $\delta$  dans la région poreuse avec précipités dépend de la teneur en Cr de la matrice, qui n'est pas homogène dans cette partie du substrat. Au fur et à mesure des cycles répétés d'oxydation active, la composition de cette région tend à s'homogénéiser et la zone sans précipités progresse sur la zone poreuse avec précipités, qui elle, progresse sur la matrice non-affectée.

Enfin, pour expliquer la formation des gros précipités de phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>(Nb,Mo) identifiés autour des pores, l'hypothèse proposée se base sur le modèle proposé en *Chapitre IV* pour la formation des gros précipités de phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>(Nb,Mo) observés à l'interface oxyde/métal des échantillons exposés sans dépôt de NaCl. Dans le cas présent, le flux de Nb ne se fait pas en direction de l'interface métal/oxyde, mais vers les pores autour desquels la matrice est fortement appauvrie en Cr, à cause de la formation des chlorures de Cr et leur évaporation. Le potentiel chimique du Nb augmente le long du profil d'appauvrissement du Cr, *i.e.* des zones situées loin des pores vers les pores, et conduit à un flux de Nb en direction des pores. L'enrichissement en Nb au niveau de la surface des pores favorise la précipitation de la phase  $\delta$  dans cette région. Le schéma en *Figure V-18* illustre la formation de ces larges précipités autour des pores formés lors du mécanisme d'oxydation active au niveau de la zone avec précipités. En conditions de corrosion active, la pression partielle en chlore dans le réseau de pores doit être relativement élevée et la pression partielle d'O<sub>2</sub> relativement basse, de l'ordre de celle de l'interface métal/oxyde dans le cas des échantillons exposés sans dépôt de NaCl. En effet, si la pression partielle en O<sub>2</sub> était proche de celle de l'atmosphère (air de laboratoire), le Nb présent dans les gros précipités de phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>(Nb,Mo) serait oxydé.

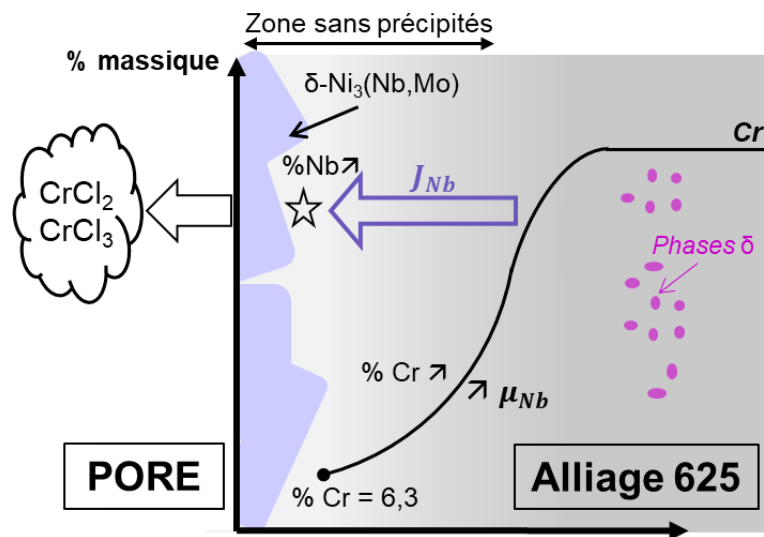


Figure V-18. Schéma de formation des larges précipités de phase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>(Nb,Mo) autour des pores dans la zone poreuse avec précipités.

## V.2 OXYDATION DE L'ALLIAGE 625 EN PRESENCE D'UN DEPOT SOLIDE DE NaCl A 650°C SOUS AIR DE LABORATOIRE

Les analyses effectuées après exposition de l'alliage 625 à 800°C en présence d'un dépôt solide de NaCl ont montré des cinétiques d'évaporation du dépôt de NaCl très rapides. En conséquence, le mécanisme d'oxydation active se produit à cette température uniquement grâce au chlore gazeux libéré pendant la courte période, d'environ 1 h, où le dépôt solide de NaCl est présent à la surface des échantillons. Les caractérisations effectuées après 1 h d'exposition à 800°C ont révélé un état déjà bien avancé des phénomènes de corrosion, avec la présence de Ni, Cr, Fe, Nb et Mo dans la couche de produits de corrosion, qui est déjà fortement écaillée. Aucun changement majeur dans la composition de la couche d'oxyde avec le temps n'a été mis en évidence lors de la caractérisation des échantillons exposés sur de longues durées, jusqu'à 2 500 h. Toutefois, l'épaisseur des produits de corrosion augmente avec le temps d'une manière beaucoup plus importante que lors de l'exposition à 800°C de l'alliage 625 sans dépôt de NaCl, prouvant ainsi que le chlore gazeux libéré par NaCl est toujours présent et actif dans le système. Dans l'objectif de ralentir la cinétique des phénomènes mis en jeu, des essais à 650°C ont été réalisés par la suite. A cette température, le dépôt solide de NaCl devrait être conservé sur une plus longue durée et la diminution des cinétiques de réaction avec la baisse de température devrait permettre une meilleure observation des phénomènes élémentaires se produisant lors des premiers instants d'exposition.

A 650°C, la pression de vapeur saturante de NaCl est de l'ordre de  $10^{-5}$  bar [127], soit deux ordres de grandeur inférieure à la pression de vapeur saturante à 800°C. Afin de confirmer la présence de NaCl gazeux sur de plus longues durées à 650°C, un dépôt de 3 à 4  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  de NaCl, représentatif de ceux réalisés en surface des échantillons d'alliage 625, a été effectué sur un creuset en alumine. La masse de NaCl a été suivie par pesée discontinue du creuset pour différentes durées d'exposition. L'évolution de la perte de masse de NaCl rapportée à la surface du dépôt en fonction du temps est donnée en *Figure V-19*. La cinétique d'évaporation de NaCl a ainsi pu être évaluée comme étant linéaire et la constante cinétique correspondante est estimée à  $0,043 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . A partir de cette valeur, la durée de vie du dépôt de 3 à 4  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  de NaCl a pu être estimée à environ 80 heures à 650°C. Ainsi, la cinétique d'évaporation est environ 60 fois plus lente à 650°C qu'à 800°C.

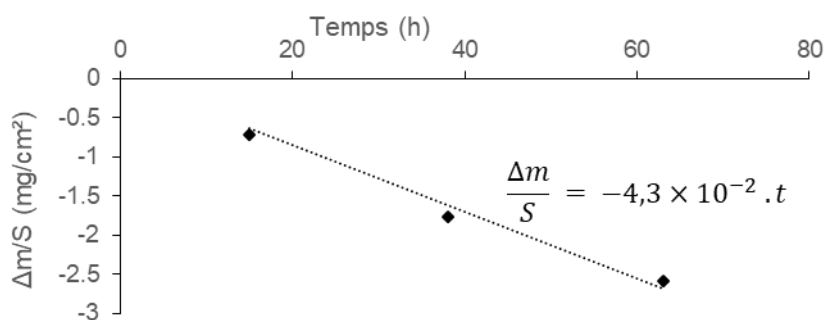


Figure V-19. Suivi dans le temps de la perte de masse surfacique d'un dépôt de 3 à 4  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  de NaCl, représentatif de ceux réalisés en surface des échantillons à 650°C.

### V.2.1 MORPHOLOGIE ET COMPOSITION DES PRODUITS DE CORROSION

A l'issue de la première heure d'exposition à 650°C, les cristaux de NaCl sont toujours visibles en surface, comme montré par les images de la *Figure V-20*. Les images MEB en *Figure V-20b,c* mettent en évidence la formation de nombreux pores au niveau des cristaux de NaCl, ainsi que des fissures. Dans les zones où le métal n'est pas recouvert par le dépôt de NaCl, les analyses MEB-EDS ont permis d'identifier la présence d'un oxyde riche en Ni. Cet oxyde semble également se former entre les grains de NaCl comme indiqué en *Figure V-20c*.

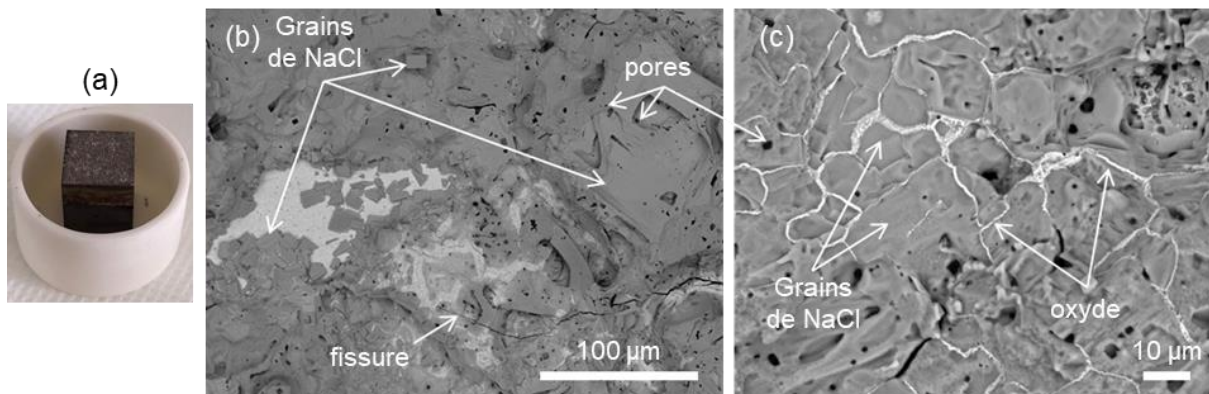


Figure V-20. Images macroscopique et MEB-BSE de surface d'un échantillon en alliage 625 recouvert d'un dépôt solide de NaCl et oxydé à 650°C pendant 1 h.

L'analyse par DRX réalisée sur l'échantillon oxydé pendant 1 h est montrée en *Figure V-21*. En accord avec les analyses MEB-EDS de surface, le diffractogramme confirme la présence majoritaire de NaCl et d'une autre phase de structure cubique à faces centrées, correspondant à NiO. Les raies de diffraction du substrat sont également visibles sur le diffractogramme.

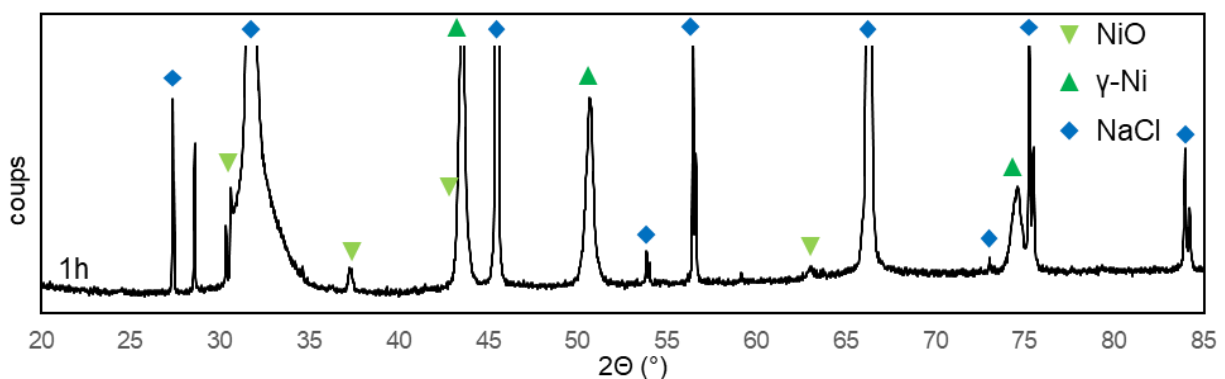


Figure V-21. Diffractogramme d'un échantillon d'alliage 625 recouvert d'un dépôt de NaCl et oxydé à 650°C pendant 1 h.

Les observations MEB en coupe transverse, montrées en *Figure V-22a,b* et les cartographies EDS associées à la *Figure V-22b* (*Figure V-22c-j*) confirment les observations de surface ayant suggéré que la croissance de la couche d'oxyde se produit entre les grains de NaCl. Les caractérisations en coupe transverse révèlent également la formation d'une couche d'oxyde sous les grains de NaCl. Que ce soit aux interfaces NaCl/NaCl ou NaCl/métal, la couche d'oxyde est constituée principalement de Ni et de Cr

dont les concentrations varient en fonction de la localisation dans la couche. Les analyses DRX ont mis en avant une structure correspondant à NiO ; toutefois, les analyses MEB-EDS réalisées en coupe transverse semblent révéler qu'il s'agit de NiO dopé en Cr. A certains endroits de la couche d'oxyde, les teneurs similaires de Ni et Cr suggèrent la possible présence d'un oxyde spinelle Ni-Cr. Cet oxyde n'a toutefois pas été identifié sur le diffractogramme de rayons X correspondant, probablement en raison d'une trop faible proportion. La cartographie X, en *Figure V-22d*, montre également une région, indiquée par la flèche, où la couche d'oxyde est particulièrement riche en Cr (et pourrait correspondre à un petit îlot de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). L'existence de cette région peut être associée à la microstructure dendritique du substrat en alliage 625. En effet, elle semble localisée au-dessus d'une dendrite (riche en Cr), comme le suggère la plus faible teneur en Nb et Mo du substrat dans cette région. Les éléments Nb et Mo sont également identifiés dans la couche d'oxyde, mais à des concentrations inférieures à 1 et 2% en masse respectivement. Il semble que ces oxydes se trouvent plutôt au-dessus des espaces interdendritiques enrichis en Nb et Mo (*Figure V-22g,h*). Néanmoins, la faible teneur de ces éléments ne permet pas de l'affirmer avec certitude. La cartographie X correspondant à l'élément Cl, en *Figure V-22j*, met en évidence la présence de cet élément, entre les grains de NaCl. Il est important de constater que, dans la région indiquée par une flèche, le Cl est associé à du Ni, Cr et/ou O, mais n'est pas associé au Na.

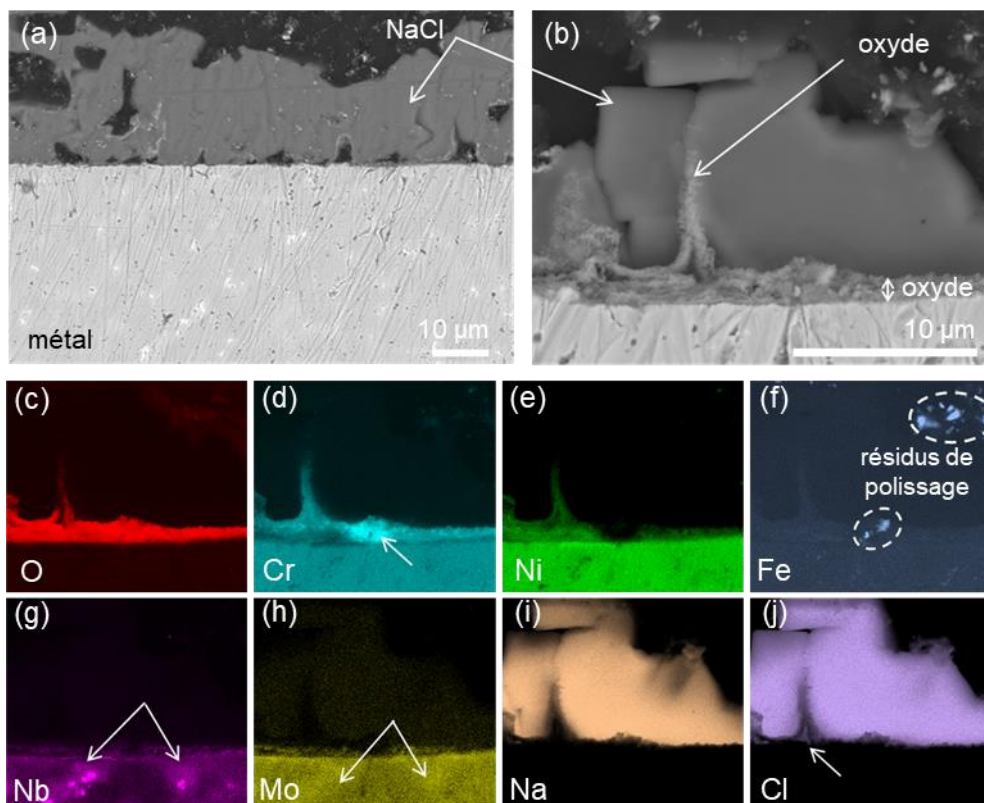
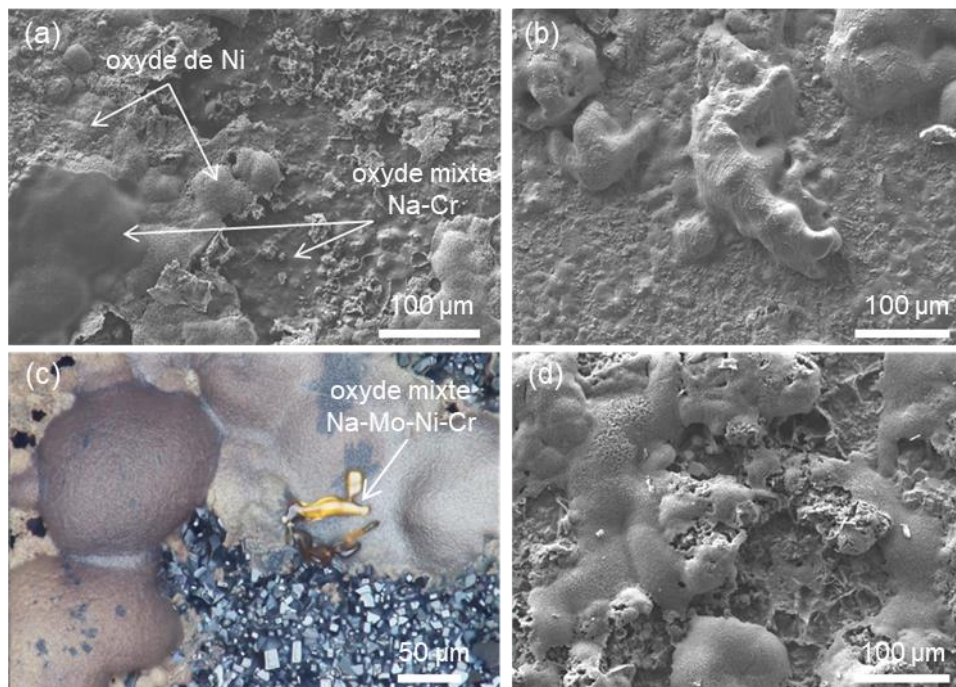


Figure V-22. Images MEB-BSE en coupe transverse à différents grossissements (a,b) de l'échantillon en alliage 625 recouvert d'un dépôt de NaCl et oxydé sous air de laboratoire à 650°C pendant 1 h et cartographies X associées des éléments O (c), Cr (d), Ni (e), Fe (f), Nb (g), Mo (h), Na (i) et Cl (j).



Les observations MEB effectuées après de plus longues durées d'exposition et présentées en *Figure V-23* montrent des surfaces similaires pour les différentes durées d'exposition. Les images révèlent que les couches de corrosion formées sont poreuses, de morphologies variées et présentent d'importants reliefs. Les analyses MEB-EDS associées à ces surfaces ont montré la présence de différents oxydes, principalement des oxydes de Ni plus ou moins riches en Cr. Ces analyses ont également permis de distinguer deux types d'oxydes mixtes contenant du Na. En plus du Na, ces oxydes mixtes contiennent soit du Nb, soit du Cr, du Mo et du Ni. L'oxyde mixte Na-Nb n'a été observé que jusqu'à 100 h d'exposition, alors que les oxydes mixtes Na-Cr-Mo-Ni ont été observés en surface jusqu'à 2 500 h. Après 5 000 h d'exposition, les analyses de surface révèlent principalement des oxydes de Ni plus ou moins enrichis en Cr. Enfin, contrairement aux prédictions faites à partir de la cinétique d'évaporation du NaCl, seules des traces de NaCl ont été observées et de façon très localisée après 24 h d'exposition. Pour toutes les autres durées d'exposition (100 h et plus), aucune trace de NaCl n'a été observée.



*Figure V-23. Images MO et MEB des surfaces des échantillons en alliage 625 recouverts d'un dépôt solide de NaCl et oxydés à 650°C pendant (a) 24, (b) 100, (c) 1000 et (d) 5 000 h.*

Les diffractogrammes enregistrés après 24, 100, 500, 1 000 et 5 000 h d'exposition sont présentés en *Figure V-24* et révèlent essentiellement la présence de NiO. La structure corindon de la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est également identifiée, mais les raies correspondantes sont nettement moins intenses que celles de NiO. D'autres phases ont été identifiées en accord avec les analyses MEB-EDS de surface, il s'agit d'oxydes de type spinelle et d'oxydes mixtes contenant du Na. Ces derniers semblent évoluer avec le temps d'exposition : après 24 et 100 h d'exposition, les phases  $\text{NaNbO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  coexistent ; après 500 h, la phase  $\text{NaNbO}_3$  n'est plus identifiée et les phases  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  et  $\text{Na}_2(\text{Ni,Cr})\text{Mo}_2\text{O}_8$  coexistent ; enfin, à partir de 1 000 h d'exposition, seule une phase de type  $\text{Na}_2(\text{Ni,Cr})\text{Mo}_2\text{O}_8$  est présente.

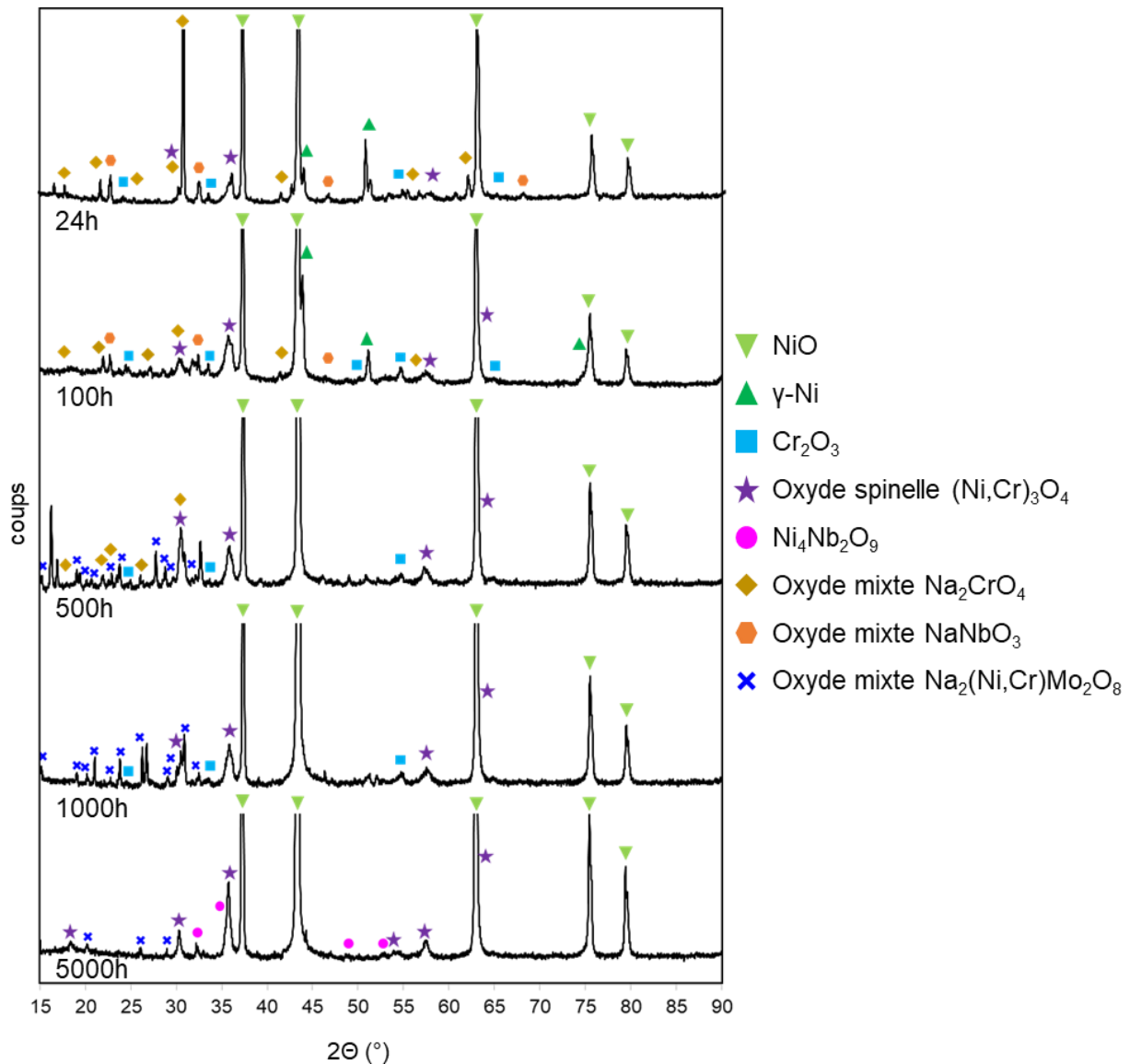


Figure V-24. Diffractogrammes de rayons X des échantillons d'alliage 625 recouverts d'un dépôt de NaCl et exposés à 650°C pendant 24, 100, 500, 1 000 et 5 000 h.

Les images MEB en coupe transverse des échantillons oxydés à 650°C avec dépôt solide de NaCl sont présentées en Figure V-25. A titre de comparaison, une image de l'échantillon oxydé pendant 1 h est présentée en Figure V-25a. Pour toutes les durées d'exposition supérieures à 1 h, les couches de produits de corrosion ont une structure similaire : une partie interne relativement dense et d'épaisseur plus ou moins homogène sur la largeur des échantillons et une partie externe sous forme de « calottes » dont l'intérieur peut être rempli (Figure V-25b,d) ou non (Figure V-25c,e). La hauteur des calottes est similaire à la hauteur des grains de sel initialement déposés à la surface des échantillons.

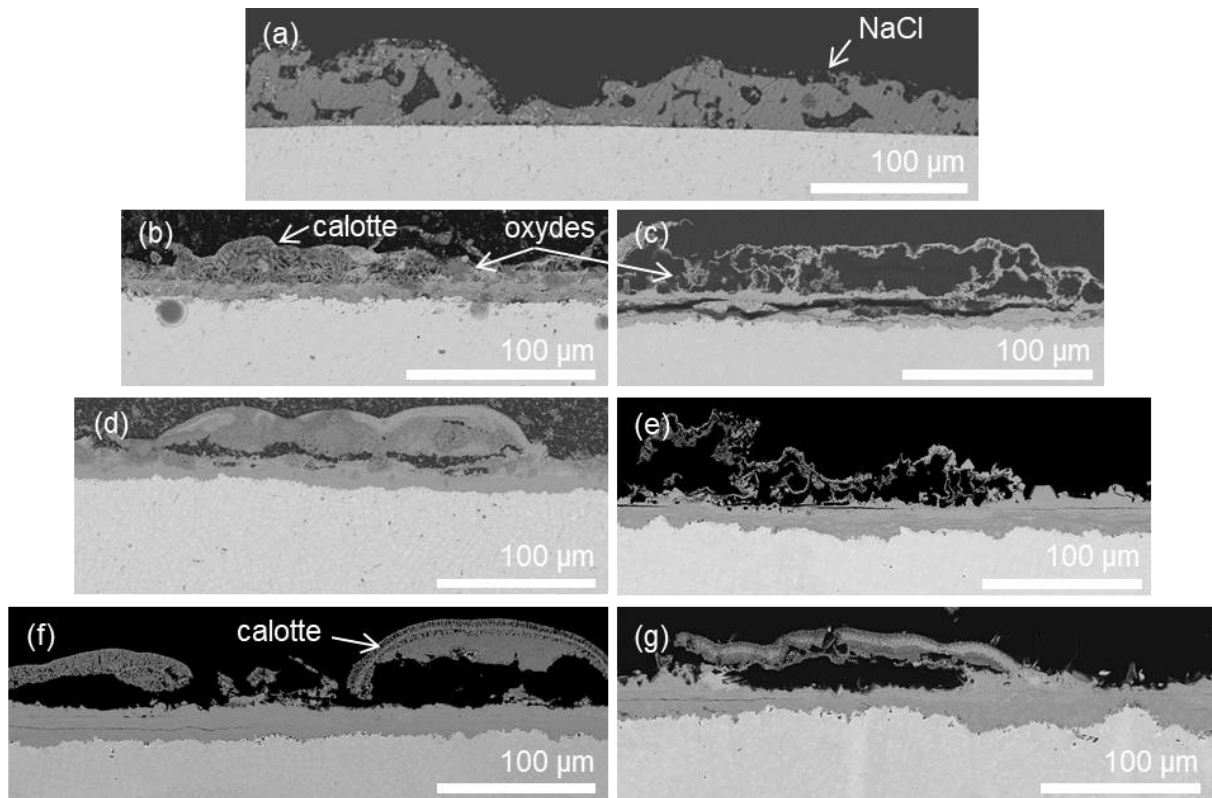


Figure V-25. Images MEB-BSE en coupe transverse des échantillons d'alliage 6061 recouverts d'un dépôt de NaCl et oxydés sous air de laboratoire à 650°C pendant (a) 1, (b) 24, (c) 100 (d) 500, (e) 1000, (f) 2500, et (g) 5000 h.

La partie du substrat métallique en contact avec la couche d'oxyde ne semble pas être dégradée, contrairement à ce qui avait été observé à 800°C. Des pores peuvent être observés à l'interface métal/oxyde ; toutefois, ils sont peu nombreux et localisés à quelques endroits isolés sous la couche de corrosion, comme montré en Figure V-26 à l'aide de deux images de l'échantillon exposé pendant 1 000 h. De plus, dans les quelques régions contenant des pores, la profondeur de métal affecté est beaucoup moins importante que celle mesurée à 800°C (par exemple, elle est de 8 µm à 650°C contre 140 µm à 800°C après 1 000 h d'exposition).

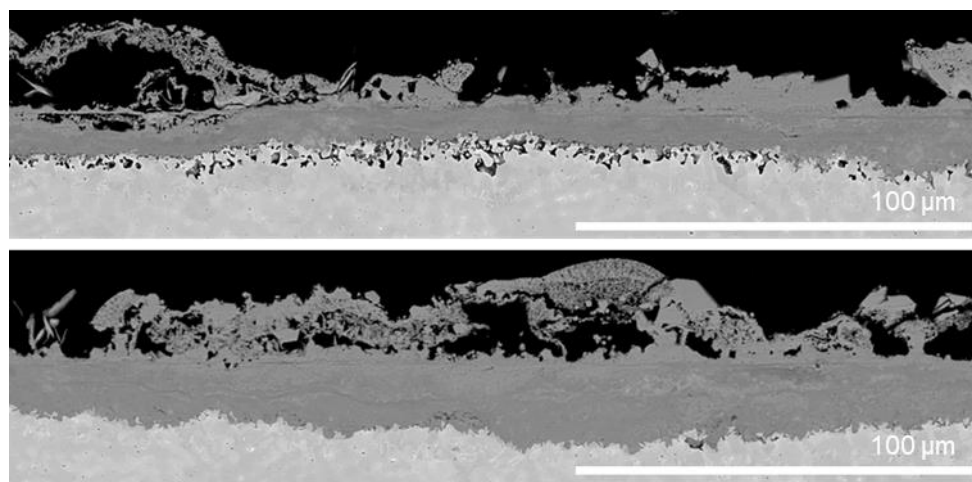
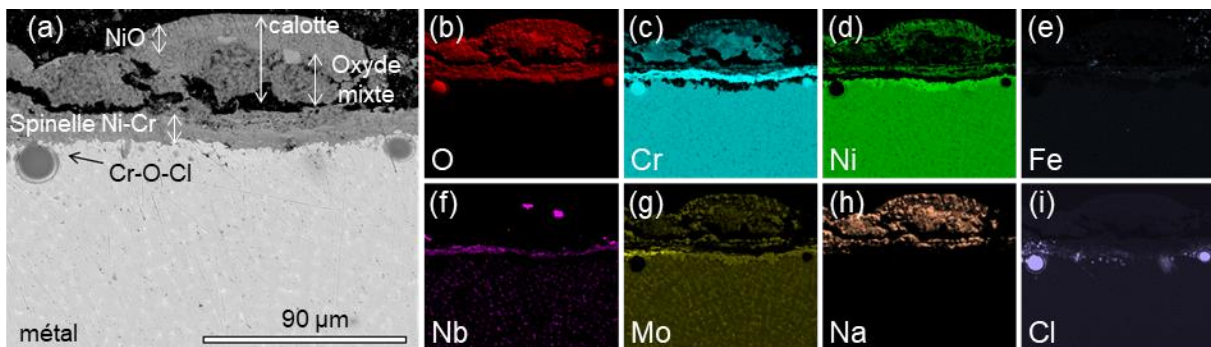


Figure V-26. Images MEB-BSE en coupe transverse d'un échantillon d'alliage 6061 recouvert d'un dépôt de NaCl et oxydé sous air de laboratoire à 650°C pendant 1 000 h.

La *Figure V-27* présente des cartographies MEB-EDS réalisées sur l'échantillon oxydé 24 h à 650°C. La paroi des calottes, situées en partie externe de la couche de corrosion, est une couche poreuse d'oxyde de Ni, très probablement du NiO, phase majoritaire identifiée par analyse DRX. A l'intérieur des calottes, la présence d'un oxyde mixte O (56 %at.) - Na (28 %at.) - Cr (13 %at.), contenant du Mo (~2 %at.) et du Ni (~1 %at.), est révélée par les cartographies EDS en *Figure V-27b,c,e,g*, en accord avec les analyses EDS de surface et la phase Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> identifiée par DRX. Les cartographies EDS en *Figure V-27b,d,e* révèlent également la présence d'îlots d'oxydes riches en Na-Nb à l'intérieur des calottes. Leur composition à 64 %at d'O, 16 %at de Na et 16 %at de Nb, correspond à la phase NaNbO<sub>3</sub> identifiée par DRX. Une décohésion importante est visible entre la partie externe de la couche de corrosion, correspondant aux calottes, et la partie interne, relativement dense et d'épaisseur homogène. La partie interne de la couche d'oxyde, en contact avec le métal, est principalement composée d'O, de Ni et de Cr. Cette composition est en accord avec la présence d'un oxyde de type spinelle sur le diffractogramme de rayons X. Proche de l'interface avec le métal, la couche est plus riche en Cr, mais devient de plus en plus riche en Ni lorsque la distance par rapport au métal augmente. La présence d'un oxyde contenant du Nb est également observée au niveau de l'interface métal/oxyde. La cartographie EDS de la *Figure V-27h*, révèle également un appauvrissement en Cr (environ 12% massique) sous l'interface métal/oxyde sur une épaisseur d'environ 5 µm. La cartographie EDS du Cl (*Figure V-27i*) met en avant la présence de cet élément sous l'interface métal/oxyde. Il est intéressant de constater qu'il n'est pas associé au Na. De plus, des petites régions sphériques contenant du Cl, de l'O et du Cr sont également visibles dans cette région du substrat métallique.



*Figure V-27. Images MEB-BSE en coupe transverse d'un échantillon d'alliage 625 recouvert d'un dépôt de NaCl et oxydé sous air de laboratoire à 650°C pendant 24 h (a) et cartographies X associées des éléments : O (b), Cr (c), Ni (d), Fe (e), Nb (f), Mo (g), Na (h) et Cl (i).*

Après exposition pendant 500 h à 650°C, la couche de produits de corrosion (*Figure V-28*) a une morphologie et une composition similaires à celle observée après 24 h d'exposition. La paroi des calottes est toujours composée de l'oxyde NiO. L'oxyde mixte Na-Cr formé à l'intérieur des calottes s'est enrichi en Mo dont la teneur est maintenant de 7 %at. Ces observations sont en accord avec les analyses DRX, qui ont montré la coexistence de Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> et de Na<sub>2</sub>(Ni,Cr)Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. La partie interne de la couche, correspondant au spinelle Ni-Cr, contient également du Nb, comme montré en *Figure V-28f*.

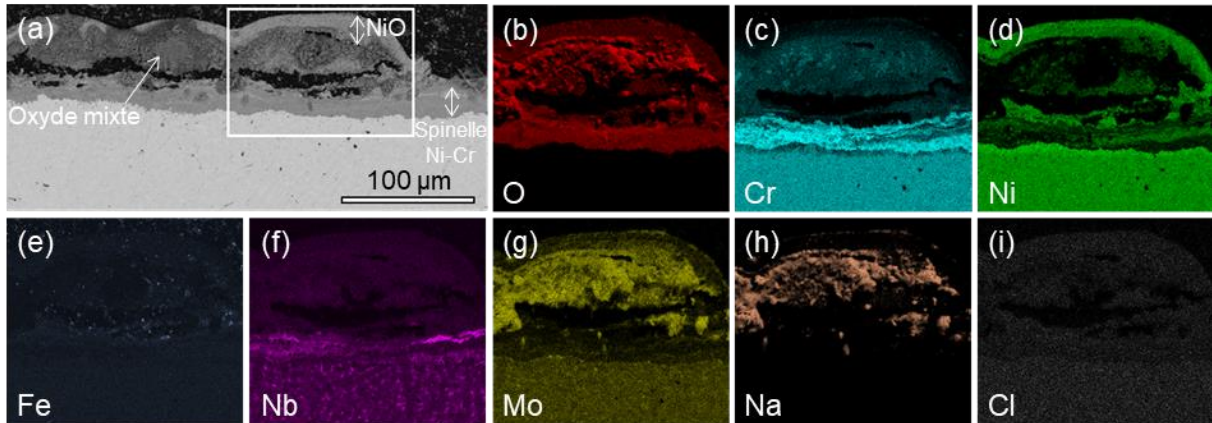


Figure V-28. Images MEB-BSE en coupe transverse d'un échantillon d'alliage 625 recouvert d'un dépôt de NaCl et oxydé sous air de laboratoire à 650°C pendant 500 h (a) et cartographies X associées des éléments : O (b), Cr (c), Ni (d), Fe (e), Nb (f), Mo (g), Na (h) et Cl (i).

Après 5 000 h d'exposition à 650°C, la Figure V-29 montre que la couche d'oxyde présente toujours la même structure. La paroi des calottes correspond toujours à l'oxyde NiO. A l'intérieur de certaines calottes, la phase  $\text{Na}_2(\text{Ni,Cr})\text{Mo}_2\text{O}_8$  est toujours présente, comme confirmé par analyse DRX (Figure V-24). Certaines calottes contiennent désormais d'importants îlots d'oxyde composé à 63 %at d'O, 21 %at de Ni et 12 %at de Nb. Cette composition est proche de celle de la phase  $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  identifiée sur le diffractogramme correspondant de la Figure V-24. La couche interne de spinelle Ni-Cr est plus riche en Cr proche de l'interface avec le substrat et s'enrichit en Ni en allant vers l'extérieur. Un oxyde riche en Nb (Figure V-29f) est présent proche de l'interface oxyde/métal.

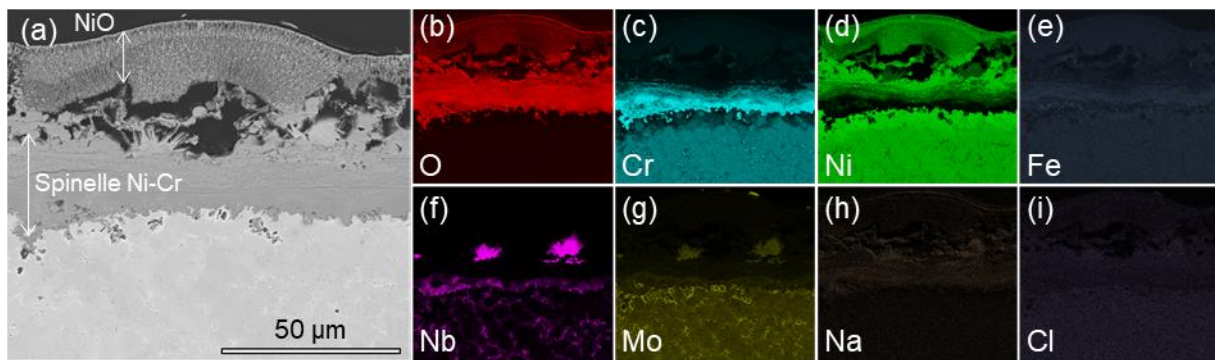


Figure V-29. Images MEB-BSE en coupe transverse d'un échantillon d'alliage 625 recouvert d'un dépôt de NaCl et oxydé sous air de laboratoire à 650°C pendant 5 000 h (a) et cartographies X associées des éléments : O (b), Cr (c), Ni (d), Fe (e), Nb (f), Mo (g), Na (h) et Cl (i).

Les épaisseurs de la couche interne, composée principalement d'oxyde de type spinelle Ni-Cr, et de la couche de NiO qui constitue la paroi des calottes, ont été mesurées pour différentes durées d'exposition et sont présentées en Figure V-30. Ces résultats montrent que l'épaisseur de la couche interne augmente progressivement entre 24 et 5 000 h d'exposition, alors que l'épaisseur de la couche composée de NiO semble relativement constante.

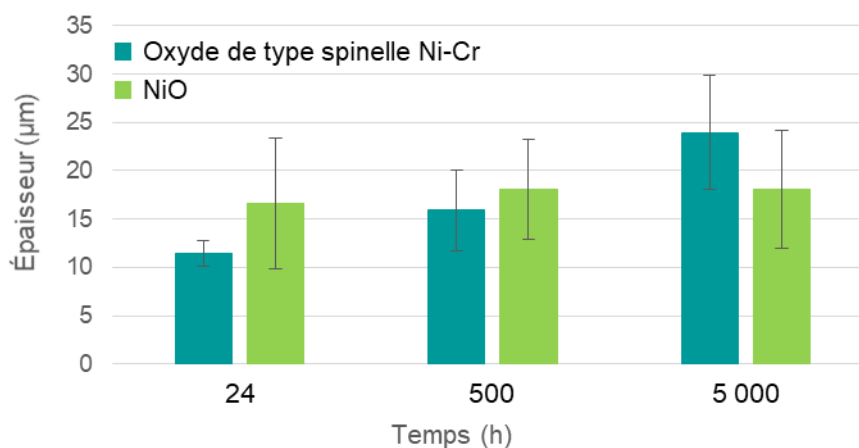


Figure V-30. Evolution des épaisseurs des couches d'oxyde en fonction de la durée d'exposition.

Les cartographies EDS du Cr, acquises après différentes durées d'exposition et montrées en *Figure V-27c* (24 h), *Figure V-28c* (500 h) et *Figure V-29c* (5 000 h), mettent en évidence que la matrice métallique sous l'interface métal/oxyde est appauvrie en Cr. La mesure de l'épaisseur des zones appauvries en Cr n'a mis en avant qu'une légère augmentation avec la durée d'exposition : d'environ 3 μm après 100 h à environ 8 μm après 5 000 h. Cet appauvrissement est observé sur une profondeur nettement moins importante qu'à 800°C où, après 2 500 h, elle était de près de 200 μm.

Des analyses EDS réalisées pour l'échantillon exposé pendant 5 000 h dans des zones de la matrice, situées entre 2 et 5 μm de l'interface métal/oxyde, ont été comparées à la composition initiale de la matrice. Les résultats sont présentés en *Tableau V-4*. Les rapports calculés dans ce tableau montre que, proche de l'interface avec la couche d'oxyde, la matrice est également appauvrie en Nb, et, en moindre mesure, en Fe et en Mo.

Tableau V-4. Comparaison de la composition (en % massique) de la matrice à cœur à celle de la matrice sous la couche d'oxyde après 5 000 h à 650°C.

% massique	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo
Sous la surface	76,8 ± 4,7	12,4 ± 2,6	1,3 ± 0,6	1,3 ± 0,7	8,0 ± 0,3
<b>Rapport /Ni</b>	<b>1</b>	<b>0,16</b>	<b>0,017</b>	<b>0,017</b>	<b>0,10</b>
Matrice	62,7	21,8	1,6	3,7	9,1
<b>Rapport /Ni</b>	<b>1</b>	<b>0,35</b>	<b>0,026</b>	<b>0,059</b>	<b>0,15</b>

### V.2.2 MECANISME D'OXYDATION A 650°C SOUS AIR DE LABORATOIRE DE L'ALLIAGE 625 RECOUVERT D'UN DEPOT SOLIDE DE NaCl

Les caractérisations effectuées après 1 h d'exposition à 650°C ont permis de montrer que la croissance de la couche d'oxyde, aux premiers instants, se fait à l'interface NaCl/métal et entre les grains de NaCl (*Figure V-20c*). Les cartographies EDS de cet échantillon (*Figure V-22*) ont mis en avant une fine couche d'oxyde Ni-Cr, située notamment à l'interface NaCl/métal. Les observations de surface (*Figure V-20*) ont révélé la présence de pores dans les grains de NaCl. La littérature à ce sujet rapporte que ces pores témoignent de la volatilisation de NaCl solide [129].

Après 24 h d'exposition, malgré les prédictions faites à partir de la cinétique d'évaporation (*Figure V-19*), les cristaux de NaCl ne sont plus observés en surface des échantillons. La couche d'oxyde Ni-Cr, observée à l'interface NaCl/métal après 1 h, s'est épaissie et une couche continue de NiO est révélée en extrême surface par les cartographies EDS. Cette couche de NiO semble poreuse et forme des calottes en surface dont la hauteur correspond à la hauteur des grains initiaux de NaCl. Ces observations sont en accord avec celles de Fujikawa et Maruyama [136] qui ont déposé un cristal de NaCl à la surface d'un acier inoxydable exposé ensuite à 650°C. Les auteurs ont mis en avant que la croissance de la couche d'oxyde se faisait autour du grain de sel, jusqu'à le recouvrir complètement, comme présenté en *Figure V-31*.

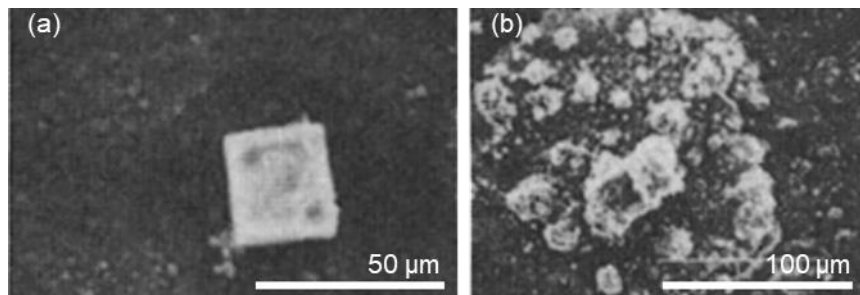
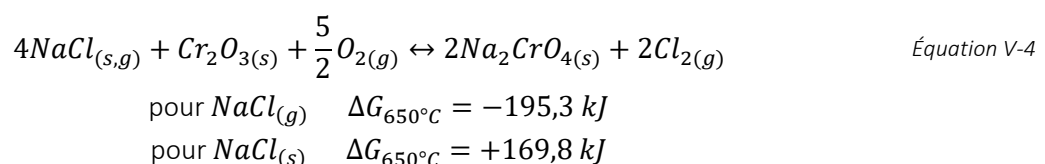


Figure V-31. Morphologie d'un grain de NaCl déposé sur la surface d'un acier et exposé à 650°C pendant (a) 1 min et (b) 2h.

A l'intérieur des calottes, la présence de deux oxydes mixtes chromate et niobate de sodium,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  et  $\text{NaNbO}_3$  respectivement, a été mise en avant par les analyses par DRX et les cartographies MEB-EDS réalisées après 24h d'exposition à 650°C. L'observation à cet endroit des deux oxydes mixtes contenant du Na permet d'affirmer que les calottes de NiO se sont formées au-dessus des grains de NaCl. De plus, le fait que l'épaisseur de NiO ne varie pas avec le temps d'exposition entre 24 et 5 000 h (*Figure V-30*) montre que la formation de cette couche a eu lieu principalement (voire uniquement) pendant les premiers instants d'exposition à 650°C.

La réaction d'amorçage du mécanisme d'oxydation active libérant du chlore gazeux est considérée dans la littérature [110,113,116] comme étant la réaction conduisant à la formation de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  suivante :



La présence de la phase  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  dans la couche d'oxyde a été mise en avant par analyse DRX et par caractérisation MEB-EDS en coupe transverse des échantillons exposés pendant 24 et 100 h. La présence de Cl, non associé au Na, a notamment été mise en avant sur les cartographies EDS après 1 et 24 h à  $650^\circ\text{C}$ , *Figure V-22j* et *Figure V-27i* respectivement. Ces deux observations sont des preuves claires de la mise en place du mécanisme d'oxydation active. Les valeurs d'enthalpie libre de réaction, déterminées à l'aide du logiciel *FactSage 6.4*, indiquent que la réaction d'amorçage est spontanée et donc plus favorable avec la vapeur saturante de NaCl (comme à  $800^\circ\text{C}$ ).

La présence simultanée de  $\text{NaNbO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  sur les diffractogrammes de rayons X, enregistrés après 24 et 100 h, d'exposition suggère qu'une réaction d'amorçage différente a lieu au niveau des espaces interdendritiques de l'alliage 625 issu du procédé LMD-*p*, enrichis en Nb. Comme à  $800^\circ\text{C}$ , les calculs d'enthalpie libre de réaction entre  $\text{NaCl}(s,g)$  et l'oxyde natif des régions interdendritiques, supposé être  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , n'ont pas pu être réalisés en raison du manque de données thermodynamiques nécessaires. Néanmoins, l'observation de l'oxyde mixte  $\text{NaNbO}_3$  représente une preuve pour la mise en place des deux réactions d'amorçage selon la microstructure initiale des échantillons.

Les observations effectuées après de plus longues durées d'oxydation et allant jusqu'à 5 000 h sont similaires à celles réalisées après 24 h à  $650^\circ\text{C}$ . En effet, les caractérisations montrent que la couche d'oxyde contient majoritairement la phase spinelle Ni-Cr à l'interface avec le métal et du NiO en extrême surface en tant que paroi des calottes. Bien que des raies de diffraction de très faible intensité soient présentes sur les diffractogrammes de rayons X, la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  n'a pas été identifiée sur les cartographies MEB-EDS réalisées après différentes durées d'exposition. Il est très probable que ce soit en raison d'une trop faible quantité ou d'une taille trop petite des îlots de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cette observation est une différence majeure par rapport à ce qui a été observé après exposition à  $800^\circ\text{C}$ , où la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  représentait la majeure partie de la couche d'oxyde.

Afin de comprendre la composition des couches d'oxyde formées après exposition à  $650^\circ\text{C}$  en présence d'un dépôt solide de NaCl, les enthalpies libres de formation des chlorures métalliques ont été calculées avec le logiciel *FactSage 6.4* et sont indiquées dans le *Tableau V-5*. L'évolution des pressions de vapeur des chlorures métalliques en fonction de la température est celle déjà présentée en *Figure V-15*.

Le *Tableau V-5* et la *Figure V-15* montrent que la sensibilité des éléments de l'alliage 625 à l'attaque par le chlore et la capacité de volatilisation des chlorures métalliques suivent le même classement à  $650^\circ\text{C}$  et à  $800^\circ\text{C}$ . Toutefois, bien que l'ordre de volatilisation des chlorures soit conservé, il est important de noter que les pressions de vapeur saturante des chlorures à  $650^\circ\text{C}$  sont de 2 à 3 ordres de grandeurs inférieures à celles calculées à  $800^\circ\text{C}$ . Ces pressions de vapeur saturante plus faibles ont pour effet de ralentir considérablement les cycles successifs du mécanisme d'oxydation active. Il en résulte des couches de corrosion nettement moins épaisses, d'environ  $17\ \mu\text{m}$  (pour la partie interne homogène) après 1 000 h d'exposition à  $650^\circ\text{C}$  par rapport à environ  $83\ \mu\text{m}$  (et potentiellement écaillée) après 1 000



h à 800°C, et une consommation moins importante des éléments métalliques de la matrice sous la couche d'oxyde. Ce dernier effet est notamment visible au niveau de la profondeur sur laquelle la matrice métallique est appauvrie en certains éléments, notamment en Cr. L'appauvrissement en Cr a été observé sur une distance de 8 µm après 2 500 h à 650°C, alors que la profondeur de métal affecté peut s'étendre jusqu'à 200 µm pour une durée d'exposition similaire à 800°C.

Tableau V-5. Réactions de chloration et comparaison de l'enthalpie libre standard à 650 et 800°C correspondante (calculées avec FactSage® 6.4).

Réaction de chloration	$\Delta G_{650^\circ C}$ (kJ)	$\Delta G_{800^\circ C}$ (kJ)
$Cr_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow CrCl_{2(s)}$	- 280,6	- 263,7
$Cr_{(s)} + \frac{3}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow CrCl_{3(s)}$	- 335,5	- 304,1
$Fe_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow FeCl_{2(s,l)}$	- 227,1	- 214,8
$Fe_{(s)} + \frac{3}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow FeCl_{3(g)}$	- 236,7	- 232,4
$Ni_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow NiCl_{2(s)}$	- 167,2	- 146,2
$Mo_{(s)} + 3Cl_{2(g)} \rightarrow MoCl_{6(g)}$	- 190,4	- 152
$Nb_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow NbCl_{2(s)}$	- 282,2	- 263,8
$Nb_{(s)} + \frac{3}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow NbCl_{3(s)}$	- 383,8	- 354,3
$Nb_{(s)} + 2Cl_{2(g)} \rightarrow NbCl_{4(g)}$	-465,8	-452
$Nb_{(s)} + \frac{5}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow NbCl_{5(g)}$	-532,6	-506,1

Malgré des phénomènes ralentis par rapport à ce qui a été observé à 800°C, les caractérisations ont mis en avant la présence de Cr en quantité importante dans la couche de produits de corrosion et un certain appauvrissement en Cr de la matrice métallique. D'après les données thermodynamiques du *Tableau V-5*, les enthalpies de formation de  $CrCl_2$  et  $CrCl_3$  calculées se trouvent être les plus négatives, avec celles des chlorures de Nb (*Tableau V-5*). De plus, bien que les pressions de vapeurs de  $CrCl_2$  et  $CrCl_3$  soient nettement moins importantes qu'à 800°C, la sensibilité du Cr à l'attaque du Cl est clairement confirmée par les cartographies MEB-EDS réalisées après 24 h d'exposition (*Figure V-27*) qui ont mis en avant la présence de Cr associé à de l'O et du Cl. En effet, la littérature rapporte qu'en présence de chlore et d'oxygène, des oxychlorures de chrome sont susceptibles de se former en plus des chlorures de chrome suivant les pressions partielles en  $O_2$  et  $Cl_2$  [119,184]. Ces oxychlorures n'ont pas pu être mis en évidence après exposition à 800°C en raison du polissage à l'eau qui a conduit à leur dissolution, mais ont pu être observés après exposition à 650°C grâce au polissage effectué au pétrole. Toutefois, bien que le Cr reste particulièrement sensible à l'attaque par le chlore à 650°C, la chromine, résultant de la réaction d'oxydation des chlorures de Cr, n'a pas été observée dans la couche de produits de corrosion, alors qu'elle représentait la majeure partie des couches de corrosion formées à 800°C. Cette

observation est en accord avec celles de Zahs et *al.* [107]. En effet, les auteurs observent une augmentation de la teneur en Cr dans la couche d'oxyde avec l'augmentation de la température de 600 à 700°C dans le cas d'échantillons d'alliages Fe-Cr exposés à une atmosphère oxydante contenant jusqu'à 1 500 vppm de HCl. Ils justifient la formation de couches plus denses et plus riches en Cr par la diffusion plus rapide de l'élément à 700°C qu'à 600°C. L'hypothèse avancée par Zahs et *al.* [107] pourrait justifier l'absence dans la présente étude d'une couche continue de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, similaire à celle observée à 800°C. En effet, le coefficient de diffusion du Cr ( $\tilde{D}_{Cr}$ ) dans un alliage Ni-Cr à 650°C est de  $4,0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , alors qu'à 800°C sa valeur est de  $6,3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , soit deux ordres de grandeurs supérieur (valeurs déterminées grâce aux données d'A. Prillieux [185]). La formation d'îlots d'oxyde très riches en Cr se produit bien aux premiers instants à 650°C, comme montré par la cartographie MEB-EDS enregistrées après 1 h d'exposition (*Figure V-22d*). Cependant, au fur et à mesure des cycles d'oxydation active, l'attaque du chlore conduit à une baisse de la teneur en Cr dans la matrice (12,4 % massique après 5 000 h par rapport à 21,8 % massique initialement), qui n'est pas compensée par une diffusion rapide de cet élément depuis le cœur du matériau. Néanmoins, cet appauvrissement est moins important que celui observé après exposition à 800°C (d'environ 5% massique) ayant conduit à la formation de couches continues et épaisses de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, une couche de chromine continue a été observée après exposition à l'air sans dépôt de NaCl de l'alliage 625 pendant 5 000 h à 650°C, suggérant que le coefficient de diffusion du Cr est suffisant pour permettre la croissance de couches de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> continues à cette température. Il serait donc plus vraisemblable de relier l'absence d'une couche continue de chromine à la volatilité moins importante des chlorures de Cr à 650°C par rapport à 800°C. De plus, à 800°C, le transport en phase gazeuse des chlorures métalliques dans le matériau est facilité par la formation du réseau de pores interconnectés, qui n'est pas présent à 650°C

Les caractérisations des couches d'oxyde formées à 650°C en présence du dépôt solide de NaCl ont mis en avant une présence plus importante du Ni dans la couche d'oxyde par rapport à ce qui a été observé à 800°C. En effet, les analyses DRX mettent en avant la formation de NiO dès la première heure d'exposition à 650°C et la présence de plusieurs oxydes contenant du Ni pour toutes les durées supérieures d'exposition jusqu'à 5 000 h. Bien que la réaction entre Ni et Cl<sub>2</sub> pour former NiCl<sub>2</sub> soit la moins favorable thermodynamiquement par rapport aux autres éléments de la matrice, la pression de vapeur de NiCl<sub>2</sub>, à 650°C, est 2 fois supérieure à celle de CrCl<sub>3</sub>, alors qu'elles étaient similaires à 800°C (*Figure V-15*). Une pression de vapeur supérieure pour le chlorure de l'élément majoritaire de l'alliage conduit de toute évidence à une participation augmentée du Ni au mécanisme d'oxydation active à 650°C, par rapport à ce qui avait été observé à 800°C. Il faut également tenir compte du fait que les calculs thermodynamiques ayant montré que la réaction de formation de NiCl<sub>2</sub> était la moins favorable sont valables pour les éléments purs. L'ordre de sensibilité des éléments dans l'alliage 625 peut donc être différent du classement présenté ci-dessus. Il est donc possible que le Ni soit beaucoup plus sensible à l'attaque par le chlore que d'autres éléments présents dans l'alliage.

Le diagramme de prédominance en M-O-Cl, calculé à 650°C et présenté en *Figure V-32*, montre que les oxydes de Cr sont localisés à l'interface avec le métal, alors que les oxydes de Ni se trouvent en partie externe de la couche. Cependant, les calculs thermodynamiques effectués par X. Huang [186] ont mis en avant qu'à haute température, lorsque la pression partielle en oxygène augmente, NiO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne peuvent pas coexister ; il se forme alors la phase spinelle (Ni,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ces calculs corroborent les caractérisations des couches de produits de corrosion qui sont majoritairement composées d'un oxyde de type spinelle Ni-Cr, plus riche en Cr à l'interface avec le métal et plus riche en Ni dans la partie opposée. La plus faible volatilité des chlorures de Cr à 650°C pourrait conduire à la formation continue d'îlots de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en contact avec des îlots de NiO, qui conduiraient à la formation de l'oxyde spinelle Ni-Cr observé. La composition et l'arrangement des couches d'oxyde observées sont également en accord avec celles observées dans la littérature pour le même alliage exposé à 600 et 650°C en présence d'un dépôt chloré (KCl, NaCl) [112,116].

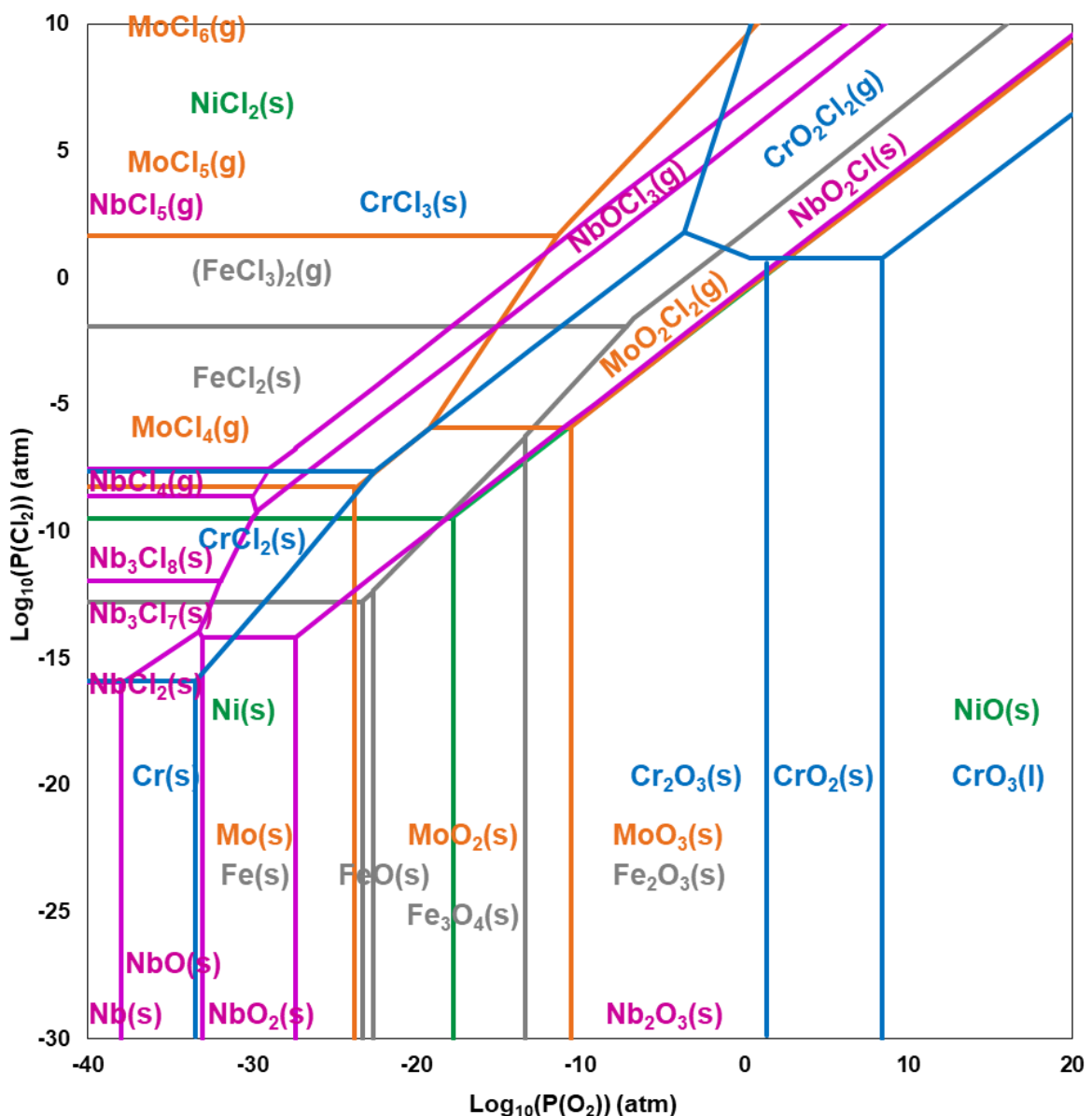


Figure V-32. Superposition des diagrammes de prédominance M-O-Cl de l'Annexe 13.

A 650°C, les réactions de formation des chlorures  $\text{NbCl}_2$ ,  $\text{NbCl}_3$ ,  $\text{NbCl}_4$  et  $\text{NbCl}_5$  sont les plus favorables thermodynamiquement. A cette température, les chlorures  $\text{NbCl}_4$  et  $\text{NbCl}_5$  sont déjà à l'état gazeux et sont donc très volatiles ( $p_v > 10^2 \text{ bar}$ ). La participation du Nb au mécanisme d'oxydation active est mise en évidence par l'observation dans la couche d'oxyde dès 24 h d'exposition sous forme d'oxyde mixte  $\text{NaNbO}_3$ , produit d'une réaction entre NaCl et l'oxyde natif de Nb formé au niveau des espaces interdendritiques. Pour des durées d'oxydation plus longues, le Nb se trouve dans la couche de corrosion sous la forme d'une couche relativement continue, située dans la partie interne de la couche d'oxyde spinelle Ni-Cr (Figure V-27d, Figure V-28d) et sous la forme de gros îlots localisés à l'intérieur des calottes (Figure V-29f). En conséquence, la teneur en Nb de la matrice à proximité de la couche d'oxyde diminue au cours du temps par rapport à la valeur initiale, révélant un fort appauvrissement de cet élément après 5 000 h d'exposition à 650°C.

La participation du Nb au mécanisme de corrosion active à 650°C peut également être discutée en termes de microstructure de l'alliage 625 pendant l'exposition à cette température. En effet, les observations de la matrice non affectée ont révélé que la sous-structure dendritique résultant du procédé LMD- $p$  était toujours présente après 1 000 h d'exposition à 650°C (Figure V-33a), contrairement à 800°C, où l'hétérogénéité chimique s'est transformée en hétérogénéité de microstructure dès 24 h avec la précipitation de phases secondaires au niveau des anciens espaces interdendritiques (Figure V-33b). Ainsi, une concentration plus importante du Nb au niveau des espaces interdendritiques pourrait conduire à une attaque plus ciblée du chlore sur le Nb, qui pourrait limiter l'attaque sur le Cr dans les dendrites. Cette hypothèse supplémentaire viendrait soutenir l'idée de la formation d'îlots de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui réagiraient avec NiO pour former l'oxyde de type spinelle Ni-Cr comme discuté ci-dessus et qui justifierait l'absence d'une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

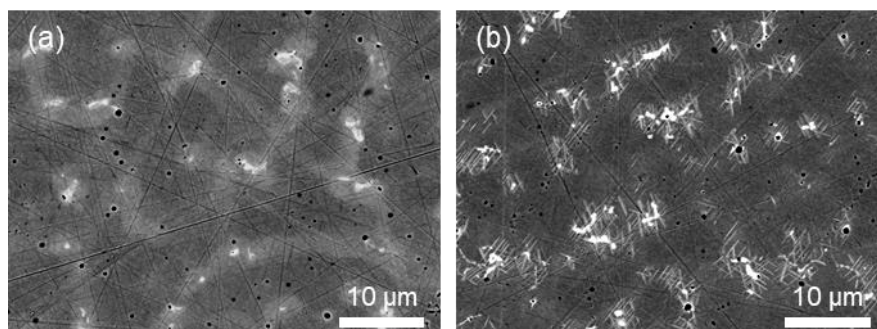


Figure V-33. Images MEB-BSE de la microstructure de l'alliage 625 après (a) 1 000 h à 650°C et (b) 24 h à 800°C.

A 650°C, les calculs thermodynamiques montrent que les réactions entre le chlore gazeux et le Fe, pour former  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$ , sont favorables (Tableau V-5), et que les chlorures métalliques formés sont volatiles, notamment  $\text{FeCl}_3$  qui est à l'état gazeux à cette température. Les analyses EDS réalisées sous la surface après 5 000 h d'exposition (Tableau V-4) ont mis en avant un certain appauvrissement en Fe de la matrice. De plus, du Fe a été identifié dans l'oxyde de type spinelle Ni-Cr formé à 650°C. Néanmoins, la présence de Fe dans la couche de produits de corrosion n'est pas aussi marquée qu'à

800°C. Elle est de l'ordre de 1 à 2 %at., ce qui fait que l'élément n'est pas visible sur les cartographies EDS, mais sa présence a pu être déterminée par pointés EDS.

Lors des premières heures d'exposition à 650°C, le Mo ne semble pas participer activement au mécanisme d'oxydation active. En effet, la cartographie EDS présentée en *Figure V-27c* après 24 h d'exposition n'a pas révélé la présence de Mo dans la couche de produits de corrosion. Cette observation est confirmée par pointés EDS. Ces résultats sont en accord avec les calculs thermodynamiques du *Tableau V-5* qui révèlent que la réaction entre Mo et Cl<sub>2</sub> fait partie des réactions avec l'enthalpie libre standard la plus élevée, soit moins favorables thermodynamiquement. Toutefois, pour des durées d'exposition plus longues, le Mo est clairement identifié dans la couche d'oxyde, notamment sous la forme d'un oxyde mixte Na-Mo-Ni-Cr. Le rapport %Mo/%Ni dans la matrice est de 0,17 après 24 h à 650°C, identique au rapport mesuré dans la matrice initiale, et diminue à 0,1 après 5 000 h. Ces résultats montrent que la participation du Mo au mécanisme d'oxydation active est très limitée au début de l'exposition à 650°C mais qu'elle augmente avec le temps, probablement du fait de l'appauvrissement des autres éléments de la matrice au cours des cycles successifs du mécanisme d'oxydation active, rendant plus favorable l'attaque du Mo par le chlore gazeux. La formation de l'oxyde mixte Na-Mo-Ni-Cr suggère que des espèces contenant du Mo (oxyde, chlorure ou oxychlorure) ont réagi avec l'oxyde mixte Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> initialement formé. Les enthalpies libres de ces réactions n'ont pas pu être calculées afin de confirmer qu'une telle réaction puisse se produire. Cependant, lorsque le Mo commence à être présent dans l'oxyde mixte (après une durée se situant entre 24 et 100 h d'exposition), les grains de NaCl ont déjà totalement disparu de la surface des échantillons. L'oxyde mixte Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> est la seule source de Na restante dans le système.

Une dernière différence notable entre les observations faites à 650 et 800°C concerne la région de métal dégradé, extrêmement peu épaisse à 650°C (8 µm après 2 500 h) par rapport à 800°C (200 µm après la même durée d'exposition). Les pores observés sur de grandes épaisseurs à 800°C ne sont pratiquement plus présents après exposition à 650°C, en lien avec un appauvrissement beaucoup moins important en Cr du substrat. La plus faible volatilité des chlorures, notamment de Cr, à 650°C conduit à une meilleure préservation du substrat métallique pendant 5000h d'exposition à cette température.

### V.3 CONCLUSIONS

L'oxydation de l'alliage 625 en présence d'un dépôt solide de 3-4 mg.cm<sup>-2</sup> de NaCl a été étudiée à 650 et 800°C pour des durées d'oxydation allant jusqu'à 5 000 et 2 500 h, respectivement. Les résultats ont montré que, d'une manière générale, la présence du dépôt de NaCl a un effet catastrophique sur la résistance à l'oxydation haute température de l'alliage 625. Le mécanisme aux premiers instants d'exposition à 800°C n'a pas pu être discuté au vu de l'état déjà bien avancé des réactions dès 1 h à cette température. Les essais à plus basse température, 650°C, avaient ainsi pour objectif principal de comprendre le mécanisme d'oxydation active de l'alliage 625 issu du procédé LMD-*p*, notamment lors des premiers instants d'exposition, en ralentissant les cinétiques de réaction et en augmentant le temps de présence des cristaux solides de NaCl en surface de l'échantillon par ralentissement de la cinétique d'évaporation. Les caractérisations, après une exposition prolongée, ont toutefois révélé un mécanisme différent de celui qui a été observé à 800°C. Une des différences majeures entre les deux températures est que la couche de produits de corrosion formée à 800°C, nettement plus épaisse pour des durées d'exposition similaires, est principalement constituée de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alors qu'à 650°C, c'est l'oxyde de type spinelle (Ni,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui est majoritaire. Cette différence a pu être comprise notamment en termes de différence de pressions de volatilisation de chlorures de Cr entre les deux températures. Une autre différence majeure concerne la zone métallique affectée. A 800°C, le substrat métallique est fortement endommagé par la formation d'un réseau de pores interconnectés dans une matrice fortement appauvrie en Cr et en Nb et contenant des zones de forte hétérogénéité chimique. Les caractérisations effectuées combinées à des calculs thermodynamiques ont permis de comprendre la formation de ces zones d'hétérogénéités chimiques et leur évolution avec le temps d'exposition à 800°C. A 650°C, bien que le substrat métallique en contact avec la couche d'oxyde présente localement des pores ainsi qu'un appauvrissement en Cr, la profondeur de métal affecté est nettement moins importante.

Bien que les phénomènes observés aux deux températures soient différents, il est clair que la diminution de température ralentit le mécanisme de corrosion active. En conséquence, il semble que l'utilisation sous air ambiant de l'alliage 625, en présence d'un dépôt solide de NaCl, soit facilitée à 650°C et aux températures inférieures, par rapport à 800°C.



## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ces travaux de thèse était de développer un système de matériaux à gradient de composition, en partant d'un acier ferritique de type ASTM A387 grade 22 classe 2 et de faire évoluer sa composition, grâce au procédé LMD-*p*, jusqu'à celle de l'alliage 625. Ce système ayant pour objectif de résister à haute température, son comportement a été évalué, dans des conditions agressives sous air, en absence et en présence d'un dépôt solide de NaCl. L'évolution métallurgique du substrat a été également étudiée.

La première partie de ce travail a consisté à concevoir l'architecture du système à gradient de composition et à déterminer un jeu de paramètres du procédé LMD-*p* adapté, afin de fabriquer des échantillons présentant une bonne santé matière, qui puissent être utilisés par la suite pour les essais à haute température. L'architecture qui a été retenue comporte deux compositions intermédiaires qui sont des mélanges de poudre de fer pur et d'alliage 625, à hauteur de 20% alliage 625 + 80% Fe et 80% alliage 625 + 20% Fe, en % massique. Bien que les paramètres de fabrication n'aient pu être optimisés que pour un couple de matériaux dépôt/substrat, le jeu de paramètres retenu et utilisé pour toutes les compositions du gradient a permis de fabriquer des échantillons exploitables pour la suite des travaux. Afin d'évaluer l'intérêt de l'approche à gradient de composition, une architecture par dépôt direct de l'alliage 625 sur le substrat en acier A387 a également été fabriquée. L'évolution de la composition élémentaire entre les dépôts d'architectures de référence et à gradient ont mis en évidence que l'ajout des deux compositions intermédiaires, dans le cas de l'architecture à gradient, n'a pas permis de limiter l'enrichissement des couches en fer, en raison du phénomène de dilution, et donc d'atteindre la composition théorique plus rapidement que pour l'architecture de référence, comme espéré. Les caractérisations en coupe transverse ont révélé que le choix de la composition intermédiaire 20% alliage 625 + 80% Fe ne s'est pas révélé être judicieux. En effet, des fissures dont l'origine est probablement liée à la formation d'une structure martensitique et/ou à la précipitation de phases secondaires fragilisantes (dont la nature nécessiterait plus amples caractérisations) ont été observées au niveau de cette composition. *Des recherches complémentaires devraient être entreprises afin de déterminer une autre architecture de système à gradient de composition permettant d'éviter l'apparition de ces fissures. Pour cela, l'utilisation d'outils de prédiction thermodynamique pourrait être envisagée afin d'identifier les compositions susceptibles de former des phases fragilisantes. La détermination de points Ms des différentes proportions de mélanges riches en fer permettrait de choisir des compositions qui ne conduiraient pas à la formation de martensite. Pour ces derniers calculs, la dilution induite par le procédé LMD-*p*, qui a pour effet de faire varier la composition réelle du mélange de la composition théorique, devra être prise en compte. Enfin, grâce à la méthodologie permettant de déterminer les paramètres de fabrication du procédé LMD-*p* qui a pu être proposée dans ce manuscrit, l'optimisation des jeux de paramètres de chaque couple de matériaux dépôt/substrat du nouveau système pourra être réalisée.*

La caractérisation des échantillons dans l'état brut de fabrication a mis en avant un changement de la



morphologie des grains dans la partie supérieure des couches qui passent de colonnaires à équiaxes en raison des changements des paramètres de solidification lors du dépôt. Ces grains présentent une sous-structure cellulaire et dendritique. Dans la zone constituée d'alliage 625, la présence de phases de Laves et de carbures de type MC a été mise en évidence dans les espaces interdendritiques. *Des caractérisations complémentaires pourraient être réalisées pour déterminer les phases en présence au niveau des compositions intermédiaires. En effet, il est difficile de prévoir, à partir de la littérature, les phases susceptibles de se former lors de la solidification dans le procédé LMD-p pour les deux mélanges choisis car leur composition ne correspond pas à celle d'alliages commerciaux.* Enfin, certains échantillons ont subi un traitement de remise en solution afin d'étudier l'effet de cette homogénéisation microstructurale sur le comportement à haute température. Les caractérisations réalisées à la suite du traitement de remise en solution ont montré que la sous-structure dendritique n'était plus visible, néanmoins, des phases secondaires étaient toujours présentes et ont été identifiées comme des carbures  $M_6C$ .

Suite à l'exposition à 800°C sous air de laboratoire des échantillons bruts de fabrication, la phase aciculaire  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb a été identifiée au niveau de l'alliage 625 et est située préférentiellement au niveau des espaces interdendritique. L'enrichissement en Nb dans ces régions est à l'origine de la précipitation anticipée de la phase  $\delta$ , qui a été mise en évidence par une augmentation de la dureté de l'échantillon brut de fabrication dès 100 h à 800°C au lieu de 1 000 h pour l'échantillon ayant subi un traitement de remise en solution. Le traitement de remise en solution impacte également la morphologie et la distribution des aiguilles de la phase  $\delta$  qui précipitent lors du vieillissement à 800°C.

Une différence majeure observée suite au vieillissement entre les deux architectures de référence et à gradient est la présence de pores au niveau de l'interface acier A387 / alliage 625. Un mécanisme a pu être proposé pour expliquer la présence de ces pores. Le mécanisme se base sur la diffusion du carbone de l'acier vers l'alliage 625 conduisant à la formation de nombreux carbures à proximité de l'interface. Ces carbures vont ensuite être déstabilisés après la décarburation totale de l'acier, lors du vieillissement à 800°C, pour libérer du carbone et permettre d'équilibrer les potentiels chimiques de carbone des deux côtés de l'interface. *Des analyses complémentaires visant à quantifier le carbone dans cette région pourraient être envisagées pour confirmer ou infirmer ce mécanisme. Le modèle de prédiction thermodynamique utilisé pourrait être amélioré en utilisant le profil de composition mesuré afin de considérer au mieux la composition exacte du système et de prendre en compte la dilution induite par le procédé LMD-p. Une optimisation pourrait également être réalisée afin de prédire le comportement du système sur des durées plus longues, équivalentes aux essais expérimentaux. Afin d'évaluer l'influence de ces pores sur la tenue mécanique du système, des essais de cyclage thermique pourraient également être réalisés. En revanche, comme ces pores n'ont pas été observés dans le cas de l'architecture à gradient, cette approche pourrait ainsi être utilisée afin de développer une architecture « sur-mesure » avec des compositions intermédiaires permettant de limiter la formation des carbures à l'origine de ces*

*pores, mais également d'éviter la formation de martensite et des phases fragiles.*

La résistance envers l'oxydation haute température des échantillons d'architecture à gradient et de référence, en absence et en présence d'un dépôt solide de NaCl à la surface de l'alliage 625, a été étudiée sous air de laboratoire à 800°C pour de longues durées, allant jusqu'à 2 500 h. En l'absence de dépôt de NaCl, les couches d'oxydes formées au niveau de l'alliage 625 LMD-*p* sont similaires à celles couramment rapportées dans la littérature pour l'alliage 625. Les constantes de vitesse parabolique d'oxydation sont également en bon accord avec les données de la littérature. Une légère différence a toutefois été observée, avec une valeur de  $k_{pm}$  légèrement inférieure pour l'échantillon traité thermiquement, plus proche des données disponibles dans la littérature, que pour l'échantillon brut de fabrication. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer cette légère variation, notamment l'hétérogénéité chimique générée par la microstructure dendritique initiale et les contraintes résiduelles présentes dans les matériaux bruts de fabrication liées au procédé LMD-*p*. Toutefois si une différence a été observée entre les échantillons brut de fabrication et traité thermiquement, aucune différence n'a été mise en avant entre les deux architectures de référence et à gradient. *Des essais en condition de cyclage thermique sur les deux architectures pourraient également être envisagés, d'une part pour se rapprocher au plus des conditions réelles d'utilisation (rarement isothermes), mais aussi pour évaluer l'intérêt potentiel de l'approche à gradient.*

En présence d'un dépôt de NaCl à sa surface, le comportement à 800°C de l'alliage 625 est catastrophique. En effet, les couches de produits de corrosion formées sont épaisses, poreuses, fissurées et ne sont pas protectrices. Une forte dégradation du métal sous la surface, avec à la fois des régions fortement appauvries en Cr et une forte porosité correspondant à la formation d'un réseau de pores interconnectés, a également été mise en avant. La présence de ces pores sous la surface pose question quant à la résistance mécanique de l'alliage dans ces conditions. L'étude effectuée à une température plus basse, à 650°C, qui avait pour but initial de ralentir les réactions mises en jeu pour comprendre les phénomènes se produisant aux premiers instants d'exposition, a finalement révélé un changement des étapes élémentaires du mécanisme. En effet, bien que dans les deux cas, le mécanisme d'oxydation active ait permis d'expliquer les réactions se produisant de ces conditions, des différences importantes, dans la composition des couches de corrosion et concernant l'impact sur le substrat métallique, ont été observées entre les deux températures. Le rôle de la microstructure résultant du procédé LMD-*p* sur le comportement de l'alliage 625 à 650°C a notamment été discuté pour expliquer l'absence de la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui était majoritairement observée dans la couche de produits de corrosion à 800°C. *Des essais complémentaires réalisés sur des échantillons traités thermiquement ou issus de la métallurgie conventionnelle peuvent être envisagés pour conclure quant à l'effet de cette microstructure dendritique sur la composition des couches d'oxyde formées.* Des différences au niveau des données thermodynamiques et notamment de fortes baisses des pressions de vapeur saturante des chlorures métalliques entre 800 et 650°C ont également été discutés pour expliquer les différences

observées. Afin d'apporter des éléments complémentaires au mécanisme proposé, d'autres essais pourraient être réalisés. Au vu du stade déjà bien avancé des phénomènes après 1 h d'exposition à 800°C, la réalisation d'essais à très courtes durées d'exposition pourraient permettre d'évaluer le comportement de l'alliage aux premiers instants du mécanisme. De plus, le polissage à l'eau réalisé sur les échantillons à 800° ayant pu conduire à la dissolution de plusieurs espèces hydrophiles, le protocole de polissage au pétrole, effectué dans le cadre de la thèse uniquement pour les échantillons exposés à 650°C, pourrait permettre de mettre en avant la présence d'autres espèces, notamment des chlorures métalliques au niveau du réseau de pores interconnectés.

Concernant les pores formés dans le substrat métallique après exposition à 800°C, les caractérisations ont mis en avant que leur formation se faisait particulièrement au niveau des joints de grains. Or, si les grains sont fins et équiaxes dans le haut de chaque couche de fabrication, ils sont plutôt colonnaires dans la grande majorité de la couche située plus bas. La question se pose alors si l'avancée du front de corrosion continue pour des durées plus longues jusqu'à atteindre cette zone de grains colonnaires. Il se peut que la présence majoritaire de ces grains colonnaires accélère la dégradation de l'alliage 625 et que le front de corrosion active atteigne plus rapidement le substrat en acier que si les grains étaient uniquement fins et équiaxes. *Les paramètres de fabrication du procédé LMD-p ayant de l'influence sur la morphologie des grains, il pourrait être envisageable de contrôler la microstructure, par l'intermédiaire des paramètres de fabrication, afin de générer une microstructure optimisée limitant au maximum la pénétration du front de corrosion dans le métal.*

Les caractérisations ont également révélé qu'aux deux températures étudiées, le dichlore perdurait dans le système pendant plusieurs milliers d'heures après l'évaporation totale des grains de NaCl. *Des essais pourraient alors être réalisés afin d'évaluer le comportement de l'alliage dans le cas où le dépôt de NaCl serait réalimenté en continu, comme ce serait le cas dans une application d'UVED. Cette question se pose d'autant plus que les travaux de la littérature ont mis en avant un effet de la quantité de NaCl initialement déposé sur la surface des échantillons. Enfin, des calculs thermodynamiques complémentaires visant à confirmer ou infirmer les hypothèses émises lors de la discussion des mécanismes d'oxydation active aux deux températures devraient être réalisés afin de poursuivre la discussion quant à la participation du Mo et du Nb au mécanisme.*

Cette étude a permis de valider l'utilisation du système à gradient de composition obtenu grâce au procédé LMD-p. Elle s'est concentrée sur une application de résistance à la corrosion à haute température et des pistes de poursuite de cette étude ont été proposées. Toutefois, de nombreuses autres applications peuvent être envisagées. Bien que le champ des possibles qu'offrent les matériaux à gradient de composition soit immense, de nombreuses études visant le choix des paramètres de fabrication et les méthodes de caractérisation de ces nouveaux matériaux seront nécessaires pour faire monter en compétence et développer cette technologie plus que prometteuse et clé de nombreux verrous technologiques actuels.

## REFERENCES

- [1] F. Laverne, F. Segonds, P. Dubois, Fabrication additive – Principes généraux, *Editions Techniques de l'ingénieur*, BM7017 V2. (2016).
- [2] W. Xu, Direct Additive Manufacturing Techniques for Metal Parts: SLM, EBM, Laser Metal Deposition, in : *Encyclopedia of Materials : Metals and Alloys*, Elsevier, (2022) 298–318.
- [3] F. Villaret, Développement d'une jonction austéno-martensitique à gradient de composition chimique par fabrication additive, Thèse de doctorat, Lyon, (2020).
- [4] R. Mezari, Etude du contrôle de procédé de projection laser pour la fabrication additive : Instrumentation, Identification et Commande, Thèse de doctorat, Paris, (2014).
- [5] C. Schneider-Maunoury, Application de l'injection différentielle au procédé de fabrication additive DED-CLAD® pour la réalisation d'alliages de titane à gradients de compositions chimiques, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2018).
- [6] B. Bax, R. Rajput, R. Kellet, M. Reisacher, Systematic evaluation of process parameter maps for laser cladding and directed energy deposition, *Additive Manufacturing* 21, (2018) 487–494.
- [7] L. Costa, I. Felde, T. Réti, Z. Kálazi, R. Colaço, R. Vilar, B. Veró, A Simplified SemiEmpirical Method to Select the Processing Parameters for Laser Clad Coatings, *Materials Science Forum* 414–415 (2003) 385–394.
- [8] U. de Oliveira, V. Ocelík, J.Th.M. De Hosson, Analysis of coaxial laser cladding processing conditions, *Surface and Coatings Technology* 197 (2005) 127–136.
- [9] M. Ansari, R. Shoja Razavi, M. Barekat, An empirical-statistical model for coaxial laser cladding of NiCrAlY powder on Inconel 738 superalloy, *Optics & Laser Technology* 86 (2016) 136–144.
- [10] Y.-X. Li, P.-F. Zhang, P.-K. Bai, Z.-Y. Zhao, B. Liu, Analysis of Geometrical Characteristics and Properties of Laser Cladding 85 wt.% Ti + 15 wt.% TiBCN Powder on 7075 Aluminum Alloy Substrate, *Materials* 11 (2018) 1551.
- [11] P. Shayanfar, H. Daneshmanesh, K. Janghorban, Parameters Optimization for Laser Cladding of Inconel 625 on ASTM A592 Steel, *Journal of Materials Research and Technology* 9 (2020) 8258–8265.
- [12] V. Ocelík, U. de Oliveira, M. de Boer, J.Th.M. de Hosson, Thick Co-based coating on cast iron by side laser cladding : Analysis of processing conditions and coating properties, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 5875–5883.
- [13] J. Maisonneuve, Fabrication directe de pièces aéronautiques en TA6V et IN718 : projection et fusion sélective par laser, Thèse de doctorat, Paris, (2008).
- [14] A. Dass, Fundamentals of solidification in Directed Energy Deposition type additive manufacturing of Inconel 625, (2020).
- [15] S. Morville, Modélisation multiphysique du procédé de Fabrication Directe par Projection Laser en vue d'améliorer l'état de surface final, Thèse de doctorat, Lorient, (2012).
- [16] C. Zhong, T. Biermann, A. Gasser, R. Poprawe, Experimental study of effects of main process parameters on porosity, track geometry, deposition rate, and powder efficiency for high deposition rate laser metal deposition, *Journal of Laser Applications* 27 (2015).
- [17] P.A. Kobryn, E.H. Moore, S.L. Semiatin, The effect of laser power and traverse speed on microstructure, porosity, and build height in laser-deposited Ti-6Al-4V, *Scripta Materialia* 43 (2000) 299–305.
- [18] J. Choi, Y. Chang, Characteristics of laser aided direct metal/material deposition process for tool steel, *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 45 (2005) 597–607.

- [19] M.N. Ahsan, A.J. Pinkerton, R.J. Moat, J. Shackleton, A comparative study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma-atomized Ti–6Al–4V powders, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 7648–7657.
- [20] J. Mazumder, A. Schifferer, J. Choi, Direct materials deposition: designed macro and microstructure, *Mat Res Innovat* 3 (1999) 118–131.
- [21] K. Zhang, W. Liu, X. Shang, Research on the processing experiments of laser metal deposition shaping, *Optics & Laser Technology* 39 (2007) 549–557.
- [22] M.J. Kim, C. Saldana, Thin wall deposition of IN625 using directed energy deposition, *Journal of Manufacturing Processes* 56 (2020) 1366–1373.
- [23] M. Fujishima, Y. Oda, R. Ashida, K. Takezawa, M. Kondo, Study on factors for pores and cladding shape in the deposition processes of Inconel 625 by the directed energy deposition (DED) method, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* 19 (2017) 200–204.
- [24] Y. Li, H. Yang, X. Lin, W. Huang, J. Li, Y. Zhou, The influences of processing parameters on forming characterizations during laser rapid forming, *Materials Science and Engineering A* 360 (2003) 18–25.
- [25] B.E. Carroll, R. Otis, J.P. Borgonia, J.-O. Suh, R.P. Dillon, A.A. Shapiro, D.C. Hofmann, Z.-K. Liu, A.M. Beese, Functionally graded material of 304L stainless steel and Inconel 625 fabricated by directed energy deposition: Characterization and thermodynamic modeling, *Acta Materialia* 108 (2016) 46–54.
- [26] K. Shah, I. ul Haq, A. Khan, S.A. Shah, M. Khan, A.J. Pinkerton, Parametric study of development of Inconel-steel functionally graded materials by laser direct metal deposition, *Materials & Design* (1980-2015) 54 (2014) 531–538.
- [27] X. Zhang, Y. Chen, F. Liou, Fabrication of SS316L-IN625 functionally graded materials by powder-fed directed energy deposition, *Science and Technology of Welding and Joining* 24 (2019) 504–516.
- [28] U. Savitha, G. Jagan Reddy, A. Venkataramana, A. Sambasiva Rao, A.A. Gokhale, M. Sundararaman, Chemical analysis, structure and mechanical properties of discrete and compositionally graded SS316–IN625 dual materials, *Materials Science and Engineering A* 647 (2015) 344–352.
- [29] R.M. Mahamood, E.T.A. Member, D.M. Shukla, S. Pityana, Functionally graded material : An overview, *World Congress on Engineering* 3 (2012) 2–6.
- [30] A. Gupta, M. Talha, Recent development in modeling and analysis of functionally graded materials and structures, *Progress in Aerospace Sciences* 79 (2015) 1–14.
- [31] C. Zhang, F. Chen, Z. Huang, M. Jia, G. Chen, Y. Ye, Y. Lin, W. Liu, B. Chen, Q. Shen, L. Zhang, E.J. Lavernia, Additive manufacturing of functionally graded materials : A review, *Materials Science and Engineering A* 764 (2019) 138209.
- [32] R.M. Mahamood, E.T. Akinlabi, Types of Functionally Graded Materials and Their Areas of Application, in : *Functionally Graded Materials*. Springer, Cham, (2017) 9–21.
- [33] P. Muller, Fabrication additive de pièces multimatériaux, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Nantes, (2013).
- [34] M. Naebe, K. Shirvanimoghaddam, Functionally graded materials : A review of fabrication and properties, *Applied Materials Today* 5 (2016) 223–245.
- [35] N. Zhang, T. Khan, H. Guo, S. Shaoshuai, W. Zhong, W. Zhang, Functionally Graded Materials : An Overview of Stability, *Buckling, and Free Vibration Analysis*, (2019).
- [36] S. Bohidar, R. Sharma, P. Mishra, Functionally Graded Materials : A Critical Review, *International Journal of Research* 1 (2014).
- [37] G.H. Loh, E. Pei, D. Harrison, M.D. Monzón, An overview of functionally graded additive manufacturing, *Additive Manufacturing* 23 (2018) 34–44.

- [38] X. Miao, D. Sun, Graded/Gradient Porous Biomaterials, *Materials* 3 (2010) 26–47.
- [39] D.C. Hofmann, J. Kolodziejska, S. Roberts, R. Otis, R.P. Dillon, J.-O. Suh, Z.-K. Liu, J.-P. Borgonia, Compositionally graded metals : A new frontier of additive manufacturing, *Journal of Materials Research* 29 (2014) 1899–1910.
- [40] M. Ansari, E. Jabari, E. Toyserkani, Opportunities and challenges in additive manufacturing of functionally graded metallic materials via powder-fed laser directed energy deposition : A review, *Journal of Materials Processing Technology* 294 (2021) 117117.
- [41] D.C. Hofmann, S. Roberts, R. Otis, J. Kolodziejska, R.P. Dillon, J. Suh, A.A. Shapiro, Z.-K. Liu, J.-P. Borgonia, Developing Gradient Metal Alloys through Radial Deposition Additive Manufacturing, *Sci Rep* 4 (2014) 5357.
- [42] B. Chen, Y. Su, Z. Xie, C. Tan, J. Feng, Development and characterization of 316L/Inconel625 functionally graded material fabricated by laser direct metal deposition, *Optics & Laser Technology* 123 (2020) 105916.
- [43] X. Lin, T.M. Yue, Phase formation and microstructure evolution in laser rapid forming of graded SS316L/Rene88DT alloy, *Materials Science and Engineering A* 402 (2005) 294–306.
- [44] C. Thomas, P. Tait, The performance of Alloy 625 in long-term intermediate temperature applications, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 59 (1994) 41–49.
- [45] V. Shankar, K. Bhanu Sankara Rao, S.L. Mannan, Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy, *Journal of Nuclear Materials* 288 (2001) 222–232.
- [46] G.P. Dinda, A.K. Dasgupta, J. Mazumder, Laser aided direct metal deposition of Inconel 625 superalloy : Microstructural evolution and thermal stability, *Materials Science and Engineering A* 509 (2009) 98–104.
- [47] S. Floreen, G. Fuchs, W. Yang, The Metallurgy of Alloy 625, in : *Superalloys 718,625,706 and various derivatives*. The Minerals, Metals & Materials Society (1994). 13–37.
- [48] L.E. Shoemaker, Alloys 625 and 725 : trends in properties and applications, in : *Superalloys 718,625,706 and various derivatives*. The Minerals, Metals & Materials Society (2005) 409–418.
- [49] W.L. Mankins, S. Lamb, et al., ASM Handbook, Properties and selection: non ferrous alloys and special-purpose materials, *Metals Handbook*, (1990).
- [50] F. Royer, Fonctionnement et singularités du procédé de fusion laser sélective : Illustration par application à deux superalliages à base nickel et considérations énergétiques, Thèse de doctorat, Paris, (2014).
- [51] A. Safarzade, M. Sharifitabar, M. Shafiee afarani, Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Inconel 625 alloy fabricated by wire arc additive manufacturing process, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 30 (2020) 3016–3030.
- [52] Z.R. Khayat, The impact of iron concentration on the properties of an additively manufactured solid solution strengthened nickel base alloy, Master Thesis, PennState University, (2017).
- [53] Y.L. Hu, X. Lin, X.F. Lu, S.Y. Zhang, H.O. Yang, L. Wei, W.D. Huang, Evolution of solidification microstructure and dynamic recrystallisation of Inconel 625 during laser solid forming process, *J Mater Sci* 53 (2018) 15650–15666.
- [54] A. Seret, Influence de la mise en forme sur les cinétiques de précipitation durcissante dans les superalliages base nickel Inconel® 625 et AD730TM, Thèse de doctorat, Université Paris sciences et lettres, (2019).

- [55] Y.L. Hu, X. Lin, S.Y. Zhang, Y.M. Jiang, X.F. Lu, H.O. Yang, W.D. Huang, Effect of solution heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy fabricated by laser solid forming, *Journal of Alloys and Compounds* 767 (2018) 330–344.
- [56] W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals Of Solidification*, (1984).
- [57] Y.L. Hu, Y.L. Li, S.Y. Zhang, X. Lin, Z.H. Wang, W.D. Huang, Effect of solution temperature on static recrystallization and ductility of Inconel 625 superalloy fabricated by directed energy deposition, *Materials Science and Engineering A* 772 (2020) 138711.
- [58] Y. Hu, X. Lin, Y. Li, Y. Ou, X. Gao, Q. Zhang, W. Li, W. Huang, Microstructural evolution and anisotropic mechanical properties of Inconel 625 superalloy fabricated by directed energy deposition, *Journal of Alloys and Compounds* 870 (2021) 159426.
- [59] A.A. Ferreira, A.R. Reis, R.L. Amaral, J.M. Cruz, P.C. Romio, J.O. Seabra, M.F. Vieira, Mechanical and microstructural characterisation of bulk Inconel 625 produced by direct laser deposition, *Materials Science and Engineering A* 838 (2022) 142777.
- [60] B.K. Foster, A.M. Beese, J.S. Keist, E.T. McHale, T.A. Palmer, Impact of Interlayer Dwell Time on Microstructure and Mechanical Properties of Nickel and Titanium Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* 48 (2017) 4411–4422.
- [61] J. Nguejio, F. Szymtka, S. Hallais, A. Tanguy, S. Nardone, M. Godino Martinez, Comparison of microstructure features and mechanical properties for additive manufactured and wrought nickel alloys 625, *Materials Science and Engineering A* 764 (2019) 138214.
- [62] N. Ramenatte, A. Vernouillet, S. Mathieu, A. Vande Put, M. Vilasi, D. Monceau, A comparison of the high-temperature oxidation behaviour of conventional wrought and laser beam melted Inconel 625, *Corrosion Science* 164 (2020) 108347.
- [63] K.Y. Pineda-Arriaga, J.H. Ramírez-Ramírez, F.A. Pérez-González, J.M. Alvarado-Orozco, R. Colás, N.F. Garza-Montes-de-Oca, Characterization of the High-Temperature Oxidation Behavior of Inconel 625<sup>®</sup> Fabricated by Additive Manufacturing and Conventional Methods, *Oxid Met* 98 (2022) 489–510.
- [64] J.N. DuPont, Solidification of an alloy 625 weld overlay, *Metall Mater Trans A* 27 (1996) 3612–3620.
- [65] J.N. DuPont, M.R. Notis, A.R. Marder, C.V. Robino, J.R. Michael, Solidification of Nb-bearing superalloys : Part I. Reaction sequences, *Metall Mater Trans A* 29 (1998) 2785–2796.
- [66] J.S. Zuback, Additive manufacturing of functionally graded materials between ferritic and austenitic alloys, Thesis, PennState University, (2019).
- [67] B. Dubiel, J. Sieniawski, Precipitates in Additively Manufactured Inconel 625 Superalloy, *Materials* 12 (2019) 1144.
- [68] G. Marchese, X. Garmendia Colera, F. Calignano, M. Lorusso, S. Biamino, P. Minetola, D. Manfredi, Characterization and Comparison of Inconel 625 Processed by Selective Laser Melting and Laser Metal Deposition, *Advanced Engineering Materials* 19 (2017) 1600635.
- [69] L.M. Suave, J. Cormier, P. Villechaise, A. Soula, Z. Hervier, D. Bertheau, J. Laigo, Microstructural Evolutions During Thermal Aging of Alloy 625 : Impact of Temperature and Forming Process, *Metall Mater Trans A* 45 (2014) 2963–2982.
- [70] X. Liu, J. Fan, P. Zhang, K. Cao, Z. Wang, F. Chen, D. Liu, B. Tang, H. Kou, J. Li, Influence of heat treatment on Inconel 625 superalloy sheet : carbides,  $\gamma''$ ,  $\delta$  phase precipitation and tensile deformation behavior, *Journal of Alloys and Compounds* 930 (2023) 167522.

- [71] M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S. Banerjee, Carbide Precipitation in Nickel Base Superalloys 718 and 625 and Their Effect on Mechanical Properties, in *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. The Minerals, Metals & Materials Society (1997) 367–378.
- [72] G. Marchese, M. Lorusso, S. Parizia, E. Bassini, J.-W. Lee, F. Calignano, D. Manfredi, M. Terner, H.-U. Hong, D. Ugués, M. Lombardi, S. Biamino, Influence of heat treatments on microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 625 processed by laser powder bed fusion, *Materials Science and Engineering A* 729 (2018) 64–75.
- [73] D. Verdi, M.A. Garrido, C.J. Múñez, P. Poza, Microscale evaluation of laser clad Inconel 625 exposed at high temperature in air, *Materials & Design* 114 (2017) 326–338.
- [74] A.N.M. Tanvir, Md.R.U. Ahsan, C. Ji, W. Hawkins, B. Bates, D.B. Kim, Heat treatment effects on Inconel 625 components fabricated by wire+arc additive manufacturing (WAAM)—part 1: microstructural characterization, *Int J Adv Manuf Technol* 103 (2019) 3785–3798.
- [75] F. Cortial, J.M. Corrieu, C. Vernot-Loier, Influence of heat treatments on microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of weld alloy 625, *Metall Mater Trans A* 26 (1995) 1273–1286.
- [76] Y. Mu, C. Wang, W. Zhou, L. Zhou, Effect of Nb on  $\delta$  Phase Precipitation and the Tensile Properties in Cast Alloy IN625, *Metals* 8 (2018) 86.
- [77] E.A. Lass, M.R. Stoudt, M.E. Williams, M.B. Katz, L.E. Levine, T.Q. Phan, T.H. Gnaeupel-Herold, D.S. Ng, Formation of the  $\text{Ni}_3\text{Nb}$   $\delta$ -Phase in Stress-Relieved Inconel 625 Produced via Laser Powder-Bed Fusion Additive Manufacturing, *Metall Mater Trans A* 48 (2017) 5547–5558.
- [78] M.R. Stoudt, E.A. Lass, D.S. Ng, M.E. Williams, F. Zhang, C.E. Campbell, G. Lindwall, L.E. Levine, The Influence of Annealing Temperature and Time on the Formation of  $\delta$ -Phase in Additively-Manufactured Inconel 625, *Metall Mater Trans A* 49 (2018) 3028–3037.
- [79] F. Yang, L. Dong, X. Hu, X. Zhou, Z. Xie, F. Fang, Effect of solution treatment temperature upon the microstructure and mechanical properties of hot rolled Inconel 625 alloy, *J Mater Sci* 55 (2020) 5613–5626.
- [80] M. Sharifitabar, S. Khorshahian, M. Shafiee Afarani, P. Kumar, N.K. Jain, High-temperature oxidation performance of Inconel 625 superalloy fabricated by wire arc additive manufacturing, *Corrosion Science* 197 (2022) 110087.
- [81] A. Chyrkin, K.O. Gunduz, I. Fedorova, M. Sattari, A. Visibile, M. Halvarsson, J. Froitzheim, K. Stiller, High-temperature oxidation behavior of additively manufactured IN625: Effect of microstructure and grain size, *Corrosion Science* 205 (2022) 110382.
- [82] A. Chyrkin, P. Huczowski, V. Shemet, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Sub-Scale Depletion and Enrichment Processes During High Temperature Oxidation of the Nickel Base Alloy 625 in the Temperature Range 900–1000 °C, *Oxid Met* 75 (2011) 143–166.
- [83] D.M. England, A.V. Virkar, Oxidation Kinetics of Some Nickel-Based Superalloy Foils and Electronic Resistance of the Oxide Scale Formed in Air Part I, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3196.
- [84] L. Garcia-Fresnillo, A. Chyrkin, C. Böhme, J. Barnikel, F. Schmitz, W.J. Quadackers, Oxidation behaviour and microstructural stability of alloy 625 during long-term exposure in steam, *J Mater Sci* 49 (2014) 6127–6142.
- [85] C. Hong, D. Gu, D. Dai, S. Cao, M. Alkhayat, Q. Jia, A. Gasser, A. Weisheit, I. Kelbassa, M. Zhong, R. Poprawe, High-temperature oxidation performance and its mechanism of TiC/Inconel 625 composites prepared by laser metal deposition additive manufacturing, *Journal of Laser Applications* 27 (2015) S17005.



- [86] E.R. Lewis, M.P. Taylor, B. Attard, N. Cruchley, A.P.C. Morrison, M.M. Attallah, S. Cruchley, Microstructural characterisation and high-temperature oxidation of laser powder bed fusion processed Inconel 625, *Materials Letters* 311 (2022) 131582.
- [87] K. Staszewska, M. Scendo, Mechanism and kinetics oxidation of inconel 617 and 625 alloys, *Technical Issues* 1 (2016).
- [88] Y. Sun, L. Chen, L. Li, X. Ren, High-temperature oxidation behavior and mechanism of Inconel 625 super-alloy fabricated by selective laser melting, *Optics & Laser Technology* 132 (2020) 106509.
- [89] L. Kumar, R. Venkataramani, M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S.P. Garg, Studies on the oxidation behavior of Inconel 625 between 873 and 1523 K, *Oxid Met* 45 (1996) 221–244.
- [90] M.R. Condruz, G. Matache, A. Paraschiv, T. Badea, V. Badilita, High Temperature Oxidation Behavior of Selective Laser Melting Manufactured IN 625, *Metals* 10 (2020) 668.
- [91] D.L. Douglass, J.S. Armijo, The effect of silicon and manganese on the oxidation mechanism of Ni-20 Cr, *Oxid Met* 2 (1970) 207–231.
- [92] T. Perez, Oxydation à haute température d’alliages modèles Ni-25Cr, Influence des éléments mineurs Mn et Si sur les mécanismes de croissance des oxydes protecteurs, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2019).
- [93] G.R. Holcomb, D.E. Alman, The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni–Cr alloys, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1821–1825.
- [94] R.E. Lobnig, H.P. Schmidt, K. Hennesen, H.J. Grabke, Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys, *Oxid Met* 37 (1992) 81–93.
- [95] A.M. de Sousa Malafaia, R.B. de Oliveira, L. Latu-Romain, Y. Wouters, R. Baldan, Isothermal oxidation of Inconel 625 superalloy at 800 and 1000 °C : Microstructure and oxide layer characterization, *Materials Characterization* 161 (2020) 110160.
- [96] C.E. Lowell, Cyclic and isothermal oxidation behavior on some Ni-Cr alloys, *Oxid Met* 7 (1973) 95–115.
- [97] L. Mikkelsen, S. Linderoth, J.B. Bilde-Sørensen, The Effect of Silicon Addition on the High Temperature Oxidation of a Fe-Cr Alloy, *Materials Science Forum* 461–464 (2004) 117–122.
- [98] P. Huczkowski, W. Lehnert, H.-H. Angermann, A. Chyrkin, R. Pillai, D. Grüner, E. Hejrani, W.J. Quadackers, Effect of gas flow rate on oxidation behaviour of alloy 625 in wet air in the temperature range 900–1000 °C, *Materials and Corrosion* 68 (2017) 159–170.
- [99] R. Rolland, Etude de l’Influence de la vapeur d’eau sur l’oxydation à haute température d’un alliage chromino-formeur à base de nickel, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, (2012).
- [100] S. Parizia, G. Marchese, M. Rashidi, M. Lorusso, E. Hryha, D. Manfredi, S. Biamino, Effect of heat treatment on microstructure and oxidation properties of Inconel 625 processed by LPBF, *Journal of Alloys and Compounds* 846 (2020) 156418.
- [101] G. Sun, Y.K. Zhang, M.K. Zhang, R. Zhou, K. Wang, C.S. Liu, K.Y. Luo, Microstructure and corrosion characteristics of 304 stainless steel laser-alloyed with Cr–CrB<sub>2</sub>, *Applied Surface Science* 295 (2014) 94–107.
- [102] D. Monceau, M. Vilasi, High Temperature Oxidation of Additively Manufactured Structural Alloys, *JOM* 74 (2022) 1659–1667.
- [103] T. Sanviemvongsak, D. Monceau, B. Macquaire, High temperature oxidation of IN 718 manufactured by laser beam melting and electron beam melting: Effect of surface topography, *Corrosion Science* 141 (2018) 127–145.

- [104] Q. Jia, D. Gu, Selective laser melting additive manufacturing of Inconel 718 superalloy parts : Densification, microstructure and properties, *Journal of Alloys and Compounds* 585 (2014) 713–721.
- [105] E. Schaal, Comportement en corrosion de matériaux métalliques commerciaux et modèles dans des conditions types UVEOM, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2015).
- [106] D.O. Albina, Theory and experience on corrosion of waterwall and superheater tubes of waste-to-energy facilities, Columbia University - Department of Earth and Environmental Engineering, (2005).
- [107] A. Zahs, M. Spiegel, H.J. Grabke, Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400–700°C, *Corrosion Science* 42 (2000) 1093–1122.
- [108] R. Bender, M. Schütze, The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres. Part II : Experimental investigations, *Materials and Corrosion* 54 (2003) 652–686.
- [109] Y.Y. Lee, M.J. McNallan, Ignition of nickel in environments containing oxygen and chlorine, *Metall Mater Trans A* 18 (1987) 1099–1107.
- [110] H.J. Grabke, E. Reese, M. Spiegel, The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits, *Corrosion Science* 37 (1995) 1023–1043.
- [111] M. Spiegel, A. Zahs, H.J. Grabke, Fundamental aspects of chlorine induced corrosion in power plants, *Materials at High Temperatures* 20 (2003) 153–159.
- [112] J. Phother-Simon, I. Hanif, T. Jonsson, J. Liske, High-Temperature corrosion of P91/T91, 304L, Sanicro 28 and Inconel 625 exposed at 600 °C under continuous KCl deposition, *Fuel* 357 (2024) 130012.
- [113] N. Hiramatsu, Y. Uematsu, T. Tanaka, M. Kinugasa, Effects of alloying elements on NaCl-induced hot corrosion of stainless steels, *Materials Science and Engineering A* 120–121 (1989) 319–328.
- [114] L. Antoni, A. Galerie, Corrosion sèche des métaux - Cas industriels : halogènes, *Editions Techniques de l'Ingénieur* M4226 V2 (2003).
- [115] Y. Shu, F. Wang, W. Wu, Corrosion Behavior of Pure Cr with a Solid NaCl Deposit in O<sub>2</sub> Plus Water Vapor, *Oxidation of Metals* 54 (2000) 457–471.
- [116] X. Wang, Z. Liu, K. Cheng, Y. Kong, Chlorine-induced high-temperature corrosion characteristics of Ni-Cr alloy cladding layer and Ni-Cr-Mo alloy cladding layer, *Corrosion Science* 216 (2023) 111102.
- [117] C.-J. Wang, T.-T. He, Morphological Development of Subscale Formation in Fe–Cr–(Ni) Alloys with Chloride and Sulfates Coating, *Oxidation of Metals* 58 (2002) 415–437.
- [118] Y. Shinata, M. Hara, T. Nakagawa, Accelerated Oxidation of Chromium by Trace of Sodium Chloride Vapor, *Materials Transactions, JIM* 32 (1991) 969–972.
- [119] R. Bender, M. Schütze, The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres. Part I : Literature evaluation and thermodynamic calculations on phase stabilities, *Materials and Corrosion* 54 (2003) 567–586.
- [120] P.L. Daniel, R.A. Rapp, Halogen Corrosion of Metals, in: M.G. Fontana, R.W. Staehle (Eds.), *Advances in Corrosion Science and Technology* 5, Springer US, Boston, MA (1976) 55–172.
- [121] H.P. Nielsen, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, L.L. Baxter, The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers, *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000) 283–298.
- [122] D. Fantozzi, V. Matikainen, M. Uusitalo, H. Koivuluoto, P. Vuoristo, Chlorine-Induced High Temperature Corrosion of Inconel 625 Sprayed Coatings Deposited with Different Thermal Spray Techniques, *Surface and Coatings Technology* 318 (2017) 233–243.

- [123] A. Phongphiphat, C. Ryu, Y.B. Yang, K.N. Finney, A. Leyland, V.N. Sharifi, J. Swithenbank, Investigation into high-temperature corrosion in a large-scale municipal waste-to-energy plant, *Corrosion Science* 52 (2010) 3861–3874.
- [124] L. Chen, H. Lan, C. Huang, B. Yang, L. Du, W. Zhang, Hot corrosion behavior of porous nickel-based alloys containing molybdenum in the presence of NaCl at 750°C, *Engineering Failure Analysis* 79 (2017) 245–252.
- [125] C. Schwalm, M. Schütze, The corrosion behavior of several heat resistant materials in air + 2% Cl<sub>2</sub> at 300 to 800 °C. Part 2 – Nickel base alloys, *Materials and Corrosion* 51 (2000) 73–79.
- [126] Y. Kawahara, High temperature corrosion mechanisms and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environment, *Corrosion Science* 44 (2002) 223–245.
- [127] C. Ciszak, I. Popa, J.-M. Brossard, D. Monceau, S. Chevalier, NaCl induced corrosion of Ti-6Al-4V alloy at high temperature, *Corrosion Science* 110 (2016) 91.
- [128] C. Ciszak, I. Abdallah, I. Popa, J.-M. Brossard, A. Vande Put, D. Monceau, S. Chevalier, Degradation mechanism of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-Si alloy exposed to solid NaCl deposit at high temperature, *Corrosion Science* 172 (2020) 108611.
- [129] M. Berthaud, Étude du comportement de l’alliage de titane Ti6242S à haute température sous atmosphères complexes : applications aéronautiques, Thèse de doctorat, Bourgogne Franche-Comté, (2018).
- [130] P. Viklund, A. Hjörnhede, P. Henderson, A. Stålenheim, R. Pettersson, Corrosion of superheater materials in a waste-to-energy plant, *Fuel Processing Technology* 105 (2013) 106–112.
- [131] X. Zheng, R.A. Rapp, Chloridation-oxidation of Fe-Cr and Ni-Cr alloys at 800°C, *Oxid Met* 48 (1997) 527–551.
- [132] Y. Shinata, F. Takahashi, K. Hashiura, NaCl-induced hot corrosion of stainless steels, *Materials Science and Engineering* 87 (1987) 399–405.
- [133] C.-J. Wang, C.-C. Li, The High-Temperature Corrosion of Austenitic Stainless Steel with a NaCl Deposit at 850°C, *Oxidation of Metals* 61 (2004) 485–505.
- [134] C. Schwalm, M. Schütze, The corrosion behavior of several heat resistant materials in air + 2 vol-% Cl<sub>2</sub> at 300 to 800 °C. Part I – Fe-base and Fe-containing alloys, *Materials and Corrosion* 51 (2000) 34–49.
- [135] H.J. Grabke, M. Spiegel, A. Zahs, Role of alloying elements and carbides in the chlorine-induced corrosion of steels and alloys, *Mat. Res.* 7 (2004) 89–95.
- [136] H. Fujikawa, N. Maruyama, Corrosion behaviour of austenitic stainless steels in the high chloride-containing environment, *Materials Science and Engineering A* 120–121 (1989) 301–306.
- [137] M. Montgomery, O. Biede, O.H. Larsen, Experiences with Inconel 625 in Biomass and Waste Incineration Plants, *Materials Science Forum* 522–523 (2006) 523–530.
- [138] M. Spiegel, Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants, *Materials and Corrosion* 50 (1999) 373–393.
- [139] X. Zhao, X. Di, X. Zhang, C. Li, Improvement in corrosion resistance of wire arc additive manufactured Inconel 625 alloy through heat treatment, *Mater. Res. Express* 8 (2021) 066529.
- [140] S.R. Stock, Recent advances in X-ray microtomography applied to materials, *International Materials Reviews* 53 (2008) 129–181.
- [141] B.P. Flannery, H.W. Deckman, W.G. Roberge, K.L. D’Amico, Three-Dimensional X-Ray Microtomography, *Science* 237 (1987) 1439–1444.

- [142] I. Hemmati, V. Ocelík, J.Th.M. De Hosson, Evolution Of Microstructure And Properties In Laser Cladding Of A Ni-Cr-B-Si Hardfacing Alloy, *Surface Effects and Contact Mechanics X* 71 (2011) 10.
- [143] E.-M. Stanciu, A. Pascu, M. Tiorean, I. Voiculescu, I. Roată, C. Croitoru, I. Hulka, Dual Coating Laser Cladding of NiCrBSi and Inconel 718, *Materials and Manufacturing Processes* 31 (2015).
- [144] C.R. Das, S.K. Albert, A.K. Bhaduri, C. Sudha, A.L.E. Terrance, Characterisation of nickel based hardfacing deposits on austenitic stainless steel, *Surface Engineering* 21 (2005) 290–296.
- [145] T. Gómez-del Río, M.A. Garrido, J.E. Fernández, M. Cadenas, J. Rodríguez, Influence of the deposition techniques on the mechanical properties and microstructure of NiCrBSi coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 204 (2008) 304–312.
- [146] K. Ranjbar, R. Dehmolaei, M. Amra, I. Keivanrad, Microstructure and properties of a dissimilar weld between alloy 617 and A387 steel using different filler metals, *Weld World* 62 (2018) 1121–1136.
- [147] L. Tuz, S. Kaç, D. Sierakowski, Technology of electron beam welding of 10CrMo9-10 steel with the specific quality requirements, *Manufacturing Letters* 35 (2023) 53–57.
- [148] D.M. Madyira, J.A. Liebenberg, A. Kaymacki, Comparative Characterization of P91 and 10CrMo9-10 Creep Resistant Steel Welds, *Procedia Manufacturing* 8 (2017) 345–352.
- [149] L. Thivillon, Ph. Bertrand, B. Laget, I. Smurov, Potential of direct metal deposition technology for manufacturing thick functionally graded coatings and parts for reactors components, *Journal of Nuclear Materials* 385 (2009) 236–241.
- [150] F. Lia, J.Z. Park, J.S. Keist, S. Joshi, R.P. Martukanitz, Thermal and microstructural analysis of laser-based directed energy deposition for Ti-6Al-4V and Inconel 625 deposits, *Materials Science and Engineering A* 717 (2018) 1–10.
- [151] S. Staroń, B. Dubiel, K. Gola, I. Kalemba-Rec, M. Gajewska, H. Pasiowiec, R. Wróbel, Ch. Leinenbach, Quantitative Microstructural Characterization of Precipitates and Oxide Inclusions in Inconel 625 Superalloy Additively Manufactured by L-PBF Method, *Metall Mater Trans A* 53 (2022) 2459–2479.
- [152] Y. Sun, R.J. Hebert, M. Aindow, Non-metallic inclusions in 17-4PH stainless steel parts produced by selective laser melting, *Materials & Design* 140 (2018) 153–162.
- [153] D.-R. Eo, S.-H. Park, J.-W. Cho, Inclusion evolution in additive manufactured 316L stainless steel by laser metal deposition process, *Materials & Design* 155 (2018) 212–219.
- [154] Z. Sun, X. Tan, S.B. Tor, W.Y. Yeong, Selective laser melting of stainless steel 316L with low porosity and high build rates, *Materials & Design* 104 (2016) 197–204.
- [155] W. Kurz, C. Bezençon, M. Gäumann, Columnar to equiaxed transition in solidification processing, *Science and Technology of Advanced Materials* 2 (2001) 185–191.
- [156] J.D. Hunt, Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic, *Materials Science and Engineering* 65 (1984) 75–83.
- [157] L.L. Parimi, R.G. A., D. Clark, M.M. Attallah, Microstructural and texture development in direct laser fabricated IN718, *Materials Characterization* 89 (2014) 102–111.
- [158] K.W. Andrews, Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures, *Journal of the Iron and Steel Institute* 203 (1965) 721.
- [159] M. Hajduga, J. Kucera, Decarburization of Fe-Cr-C steels during high-temperature oxidation, *Oxid. Met.* 29 (1988) 5–6.
- [160] K. Jaason, P. Peetsalu, M. Saarna, P. Kulu, J. Beilmann, Decarburisation Effect on Hardened Strip Steel Fastening Components, *Materials Science* 22 (2016) 148–152.

- [161] J.N. DuPont, Microstructural evolution and high temperature failure of ferritic to austenitic dissimilar welds, *International Materials Reviews* 57 (2012) 208–234.
- [162] R. Kosturek, M. Wachowski, L. Śnieżek, M. Gloc, The Influence of the Post Weld Heat Treatment on the Microstructure of Inconel 625/Carbon Steel Bimetal Joint Obtained by Explosive Welding, *Metals* 9 (2019) 246.
- [163] J.S. Zuback, T.A. Palmer, T. DebRoy, Additive manufacturing of functionally graded transition joints between ferritic and austenitic alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 770 (2019) 995–1003.
- [164] G. Murry, Transformations dans les aciers, *Editions Techniques de l'ingénieur* M1115 V2 (1998).
- [165] B. López, I. Gutiérrez, J.J. Urcola, Microstructural analysis of steel–nickel alloy clad interfaces, *Materials Science and Technology* 12 (1996) 45–55.
- [166] P. Petrzak, K. Kowalski, M. Blicharski, Analysis of phase transformations in Inconel 625 alloy during annealing, *Acta Physica Polonica A* 130 (2016) 1041–1044.
- [167] A. Carrozza, S. Lorenzi, F. Carugo, S. Fest-Santini, M. Santini, G. Marchese, G. Barbieri, F. Cognini, M. Cabrini, T. Pastore, A comparative analysis between material extrusion and other additive manufacturing techniques: Defects, microstructure and corrosion behavior in nickel alloy 625, *Materials & Design* 225 (2023) 111545.
- [168] G. Marchese, S. Parizia, M. Rashidi, A. Saboori, D. Manfredi, D. Ugues, M. Lombardi, E. Hryha, S. Biamino, The role of texturing and microstructure evolution on the tensile behavior of heat-treated Inconel 625 produced via laser powder bed fusion, *Materials Science and Engineering A* 769 (2020) 138500.
- [169] C. Li, R. White, X.Y. Fang, M. Weaver, Y.B. Guo, Microstructure evolution characteristics of Inconel 625 alloy from selective laser melting to heat treatment, *Materials Science and Engineering A* 705 (2017) 20–31.
- [170] A. Kreitchberg, V. Brailovski, S. Turenne, Elevated temperature mechanical behavior of IN625 alloy processed by laser powder-bed fusion, *Materials Science and Engineering A* 700 (2017) 540–553.
- [171] G. Hallez, Caractérisation des évolutions métallurgiques de matériaux à gradient Acier/Ni625 fabriqués par procédé LMD-p lors de traitements thermiques, Stage, IRT Saint Exupéry, (2023).
- [172] I.J. Moore, J.I. Taylor, M.W. Tracy, M.G. Burke, E.J. Palmiere, Grain coarsening behaviour of solution annealed Alloy 625 between 600–800°C, *Materials Science and Engineering A* 682 (2017) 402–409.
- [173] D.J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals: Second Edition*, Elsevier, Amsterdam, (2016).
- [174] C. Salsi, Etude de l'interdiffusion et de l'effet Kirkendall dans les alliages métalliques à base de nickel, Thèse de doctorat, Toulouse INPT, (2023).
- [175] E. N'dah, M.P. Hierro, K. Borrero, F.J. Pérez, Study of the Cyclic Oxidation Resistance of Superalloy IN-625: Lifetime Predicted by COSP-Modelling Program, *Oxid Met* 68 (2007) 9–21.
- [176] S. Parizia, G. Marchese, M. Rashidi, M. Lorusso, E. Hryha, D. Manfredi, S. Biamino, Effect of heat treatment on microstructure and oxidation properties of Inconel 625 processed by LPBF, *Journal of Alloys and Compounds* 846 (2020) 156418.
- [177] Y. Shinata, Accelerated oxidation rate of chromium induced by sodium chloride, *Oxid Met* 27 (1987) 315–332.
- [178] Y. Lu, T. Karaki, T. Fujii, Hydrothermal synthesis of plate-like sodium niobate particles, *Ceramics International* 41 (2015) S174–S179.

- [179] M. Jacquemin, Structure et propriétés supraconductrices de films de nitrure de niobium épitaxiés par CVD à haute température, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (2019).
- [180] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, F.A. Brassart, Oxidation of Molybdenum 550° to 1700°C, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 952.
- [181] F.J. Pérez, M.P. Hierro, J. Nieto, Waste incineration corrosion processes : Oxidation mechanisms by electrochemical impedance spectroscopy, *Materials and Corrosion* 59 (2008) 566–572.
- [182] K. Wu, W. Sun, A.W.-Y. Tan, S.C. Tan, E. Liu, W. Zhou, High temperature oxidation and oxychlorination behaviors of cold sprayed Inconel 718 deposits at 700 °C, *Corrosion Science* 207 (2022) 110536.
- [183] P. Elliott, A.A. Ansari, R. Prescott, M.F. Rothman, Behavior of Selected Commercial Alloys during High Temperature Oxychloridation, *Corrosion* 44 (1988) 544–554.
- [184] M.K. Hossain, S.R.J. Saunders, A microstructural study of the influence of NaCl vapor on the oxidation of a Ni-Cr-Al alloy at 850°C, *Oxid Met* 12 (1978) 1–22.
- [185] A. Prillieux, Hydrogen and water vapour effects on oxygen solubility and diffusivity in high temperature Fe-Ni alloys, Thèse de doctorat, Toulouse, (2017).
- [186] X. Huang, Défauts ponctuels dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et oxydation d'un alliage Ni-30Cr à haute température : approches expérimentale et numérique, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, (2022).
- [187] R. Petri, E. Schnabel, P. Schwaab, Zum Legierungseinfluß auf die Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgänge bei der Abkühlung warmfester Röhrenstähle nach dem Austenitisieren – I. Chrom-Molybdän-Stähle, *Archiv Für Das Eisenhüttenwesen* 51 (1980) 355–360.

# ANNEXES

## ANNEXES CHAPITRE 1

Annexe 1. Tableau de présentation des procédés de fabrication additive et principe physique associé.

Matière employée	Principe physique	Catégorie
Fabrication à partir d'un <i>matériau liquide</i>	Durcissement par polymérisation d'une résine liquide contenue dans une cuve grâce à une source lumineuse	Photopolymérisation en cuve
	Dépôt de gouttelettes de matière polymérisation grâce à une source lumineuse	Projection de matière
Fabrication à partir d'un <i>matériau solide</i>	Dépôt d'un liant liquide sur un lit de poudre	Projection de liant
	Fusion lors de son passage au travers d'une filière permettant son extrusion	Extrusion de matière
	Fusion/Frittage de particules à l'aide d'une énergie thermique (laser, faisceau d'électron)	Fusion sur lit de poudre
	Fusion simultanée d'une surface et d'un jet de poudre (ou filament) grâce à une source d'énergie dirigée	Dépôt sous énergie dirigée
Fabrication à partir d'un <i>matériau en feuilles/plaques</i>	Empilement de matériau ensuite reliés entre eux	Stratification de couches

Annexe 2. Indicateurs procédé obtenus à partir des caractéristiques géométriques, symbole associé, formule et définition.

Indicateur procédé	Symbole	Définition	Formule
Rendement de poudre	PE	Ratio de poudre fusionnée par le laser lors du procédé par rapport à la quantité de poudre injectée par la buse	$\frac{Ac * V * \rho_{poudre}}{Q} * 100$
Taux de construction	BR	Volume de poudre déposé par unité de temps	$Ac * V$

Annexe 3. Phases susceptibles de précipiter dans l'alliage 625 [54].

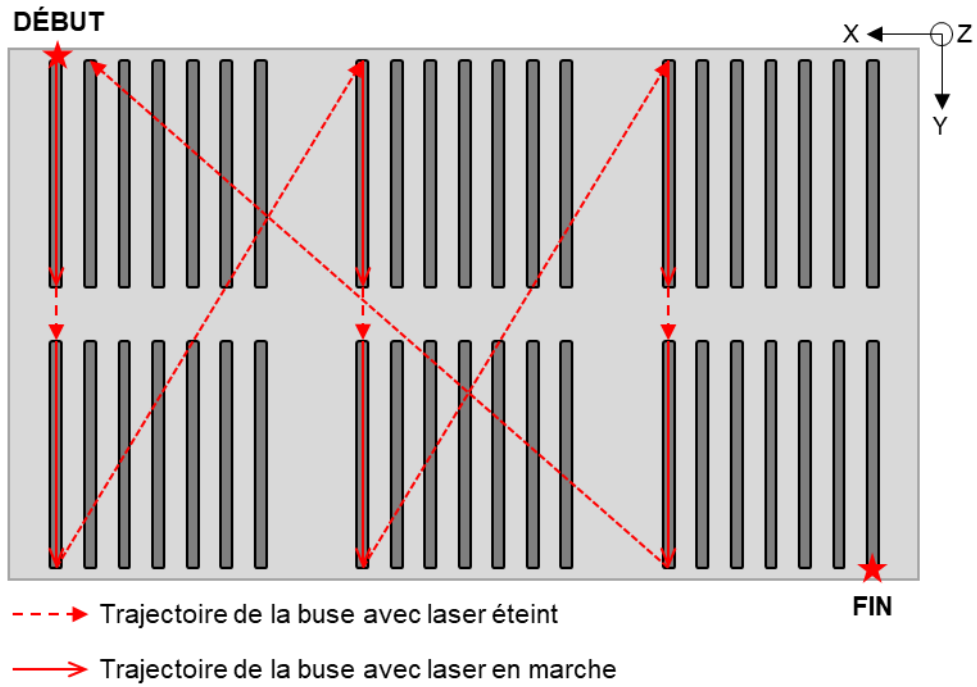
	Nom	Composition chimique	Structure cristallographique
Phases <b>fréquemment</b> observées	$\gamma''$	$Ni_3 (Nb_{>0.5}Ti_{<0.5}Al_{<0.5})$	quadratique centré
	$\delta$	$Ni_3Nb$ $Ni_{63}Nb_{25}Mo_7Cr_3Fe_1Ti_1$	orthorhombique
	$\mu$	$Ni_2 (Cr, Mo)$	orthorhombique centré
	MC	primaires («matrix blocky») $(Ti_{0.07}Cr_{0.04}Fe_{0.02}Ni_{0.09}Nb_{0.75}Mo_{0.03})_C$ $(Ti_{0.53}Cr_{0.03}Ni_{0.04}Nb_{0.39}Mo_{0.01})_C$	cubique
	$M_6C$	$(Cr_{0.21}Fe_{0.02}Ni_{0.37}Nb_{0.08}Mo_{0.24}Si_{0.08})_6 C$ $Ni_{35}Nb_{13}Mo_9Cr_{13}Fe_2Ti_1Si_{27}C$	cubique
	$M_{23}C_6$	$(Cr_{0.85}Fe_{0.01}Ni_{0.07}Mo_{0.07})_{23} C_6$	cubique

	Nom	Composition chimique	Structure cristallographique
Phases <b>rarement</b> observées	$\gamma'$	$Ni_3 (Ti,Al)$	cubique
	$\eta$	« riche » en Si	cubique
	$\sigma$	$Cr_5Ni_3Mo_2$	
	$\alpha$ -Cr	« riche » en Cr	
	Laves	$(Cr_{0.31}Fe_{0.08}Ni_{0.41})_2 (Si_{0.17}Ti_{0.01}Nb_{0.19}Mo_{0.63})$ $Ni_{47}Nb_{23}Mo_{16}Cr_{13}Fe_1$	hexagonale



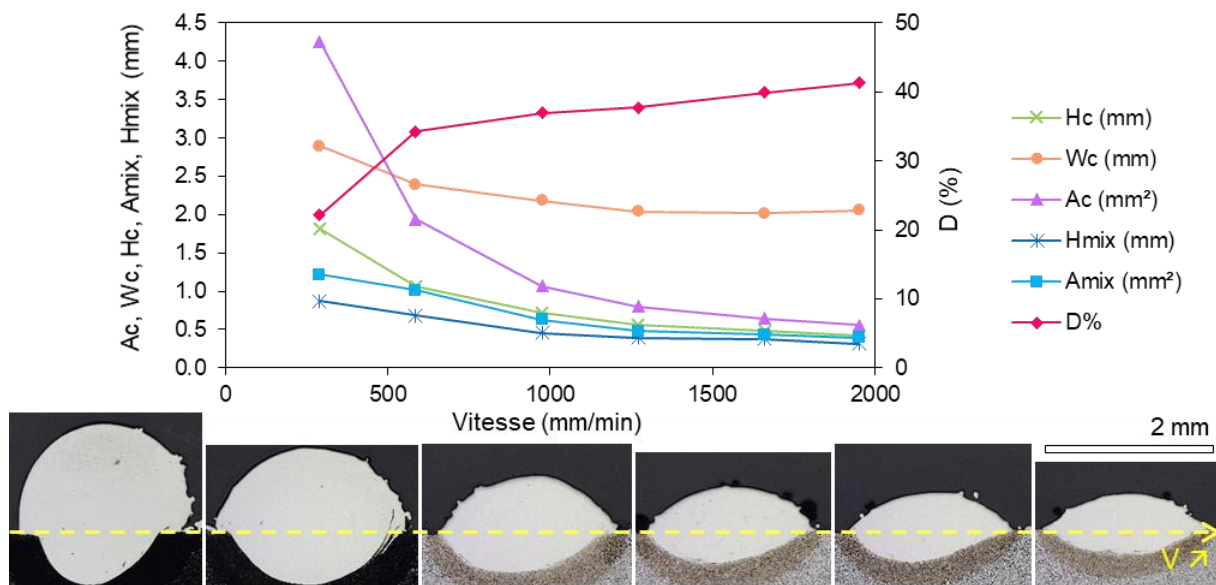
## ANNEXES CHAPITRE 3

Annexe 4. Stratégie de dépôt adoptée pour déposer les mono-cordons de l'étude paramétrique et éviter la chauffe du substrat



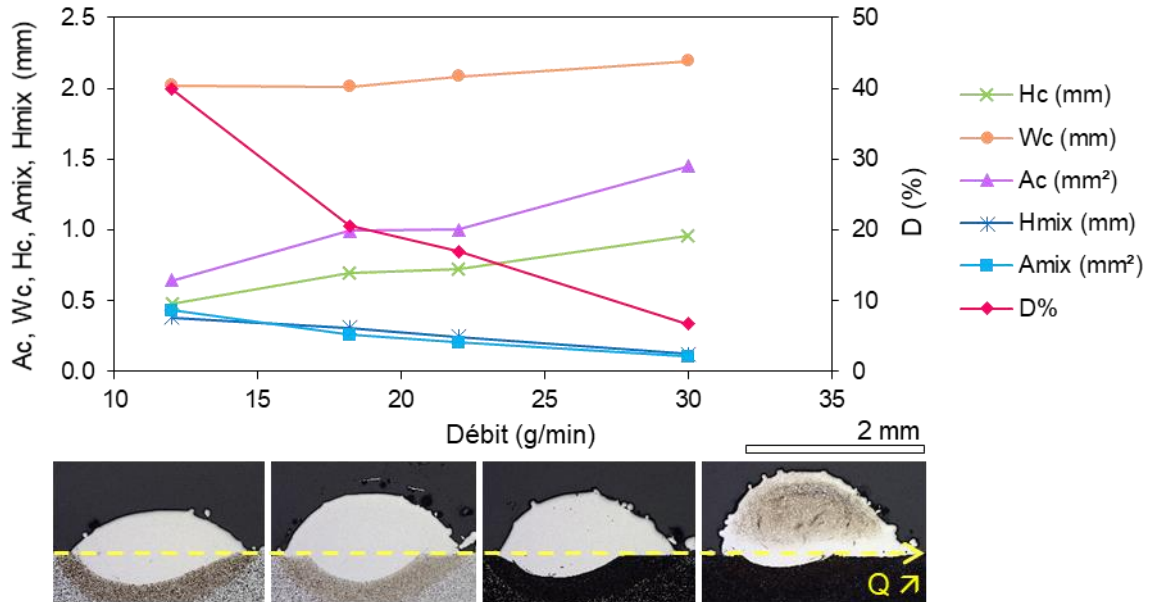
*Annexe 5. Influence des paramètres vitesse de déplacement et débit de poudre sur la géométrie des mono-cordons*

Cette annexe vient compléter les résultats présentés dans la *Section III.1.1.2* sur l'étude de l'influence des paramètres de fabrication LMD-*p* sur la géométrie des mono-cordons. La *Figure-Annexe A* présente des images de mono-cordons fabriqués avec une puissance laser et un débit de poudre constants et dont la vitesse de déplacement augmente. Les résultats des mesures des caractéristiques géométriques révèlent que l'augmentation de la vitesse de déplacement de la buse s'accompagne d'une diminution des aires  $A_c$  et  $A_{mix}$  des mono-cordons, avec, à la fois la largeur  $W_c$  et les hauteurs  $H_c$  et  $H_{mix}$  diminuent.



*Figure-Annexe A. Evolution de la géométrie et observations en coupe transverse des mono-cordons fabriqués avec un débit de poudre et puissance constants et une vitesse de déplacement qui augmente.*

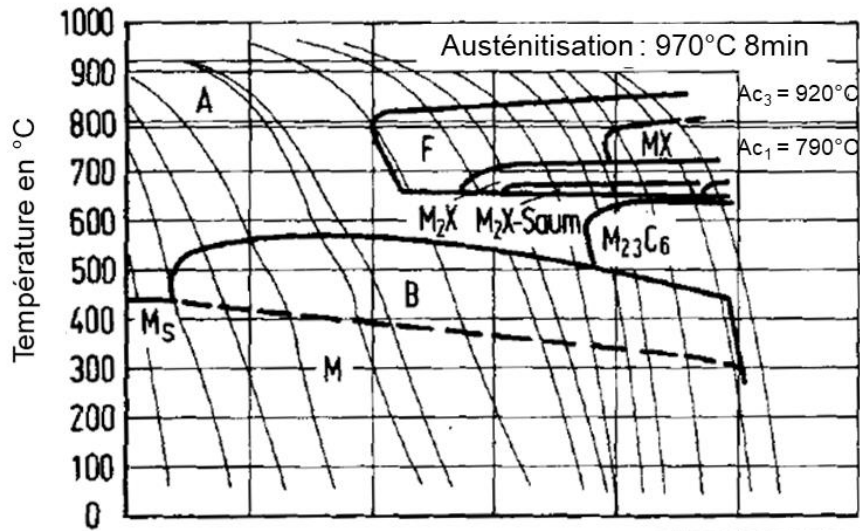
La *Figure-Annexe B* révèle la morphologie des mono-cordons fabriqués avec une puissance et une vitesse constantes et avec un débit qui augmente. L'augmentation du débit conduit à une augmentation de l'aire du mono-cordon  $A_c$ , une diminution de l'aire de substrat fusionné  $A_{mix}$  et donc une baisse du taux de dilution.



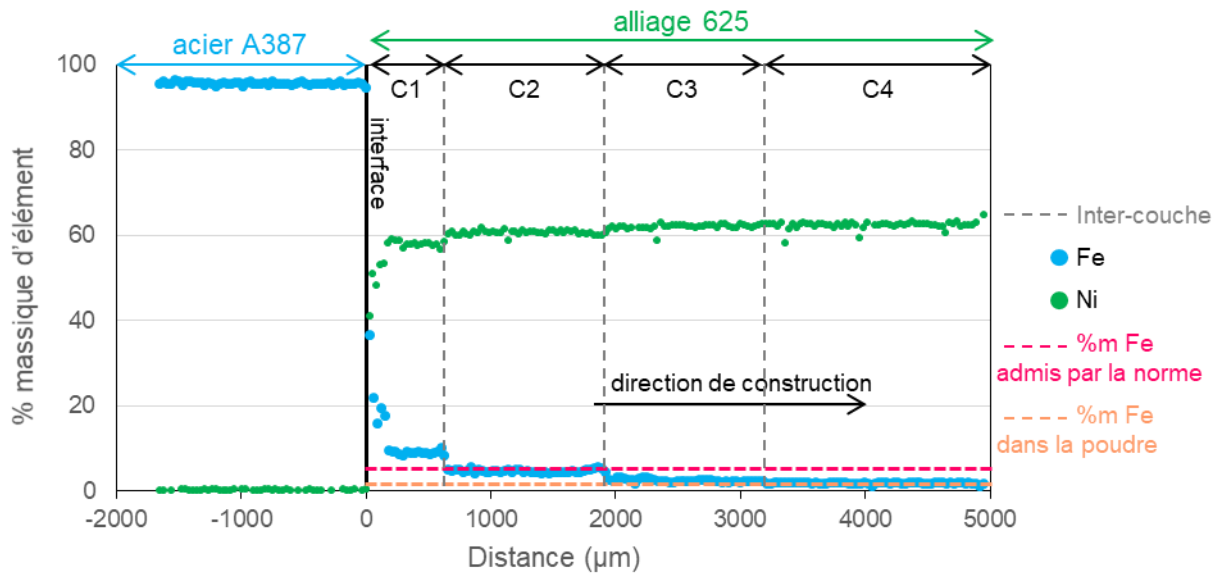
*Figure-Annexe B. Evolution de la géométrie et observations en coupe transverse des mono-cordons fabriqués avec une vitesse de déplacement de la buse et une puissance laser constantes et un débit de poudre qui augmente.*

Annexe 6. Diagramme TRC d'un acier 10CrMo9 10 [187].

Composition : 0,1%C, 0,24%Si, 0,49%Mn, 0,013%P; 0,013%S, 2,43%Cr, 1,06%Mo

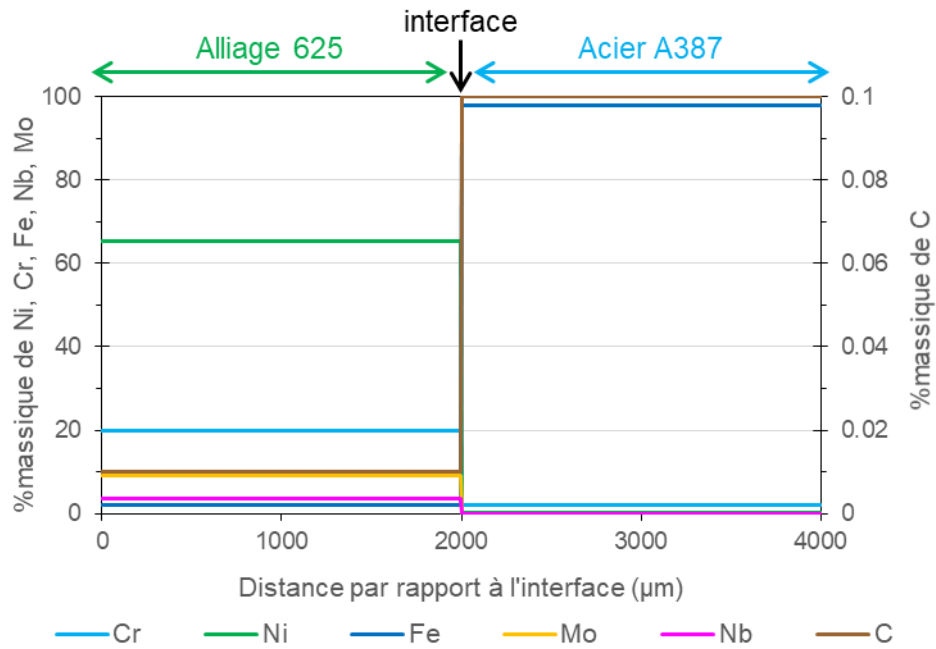


Annexe 7. Profil obtenu par MEB-EDS montrant l'évolution de la teneur en Fe et en Ni le long de l'architecture de référence traitée thermiquement



## ANNEXES CHAPITRE 4

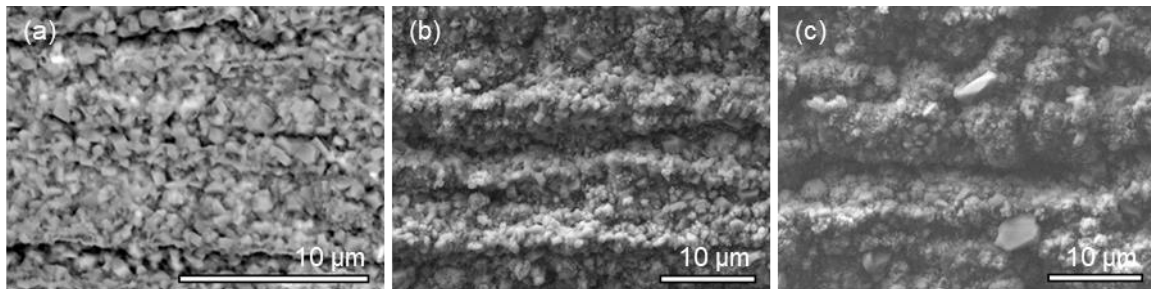
Annexe 8. Profils de composition initiale utilisés pour les simulations Thermocalc® et Dictra® de la Figure IV-10 et de la Figure IV-12.



*Annexe 9. Caractérisation des couches d'oxyde des échantillons à architecture à gradient.*

Cette annexe présente les résultats des caractérisations des couches d'oxyde formées lors de l'exposition à 800°C au niveau de la composition « 100% alliage 625 » des échantillons à architecture à gradient de composition issus du procédé LMD-*p*. Les caractérisations ont révélé des morphologies et des oxydes similaires à ceux rapportés pour l'architecture de référence en *Section IV.2.2.1*.

Les images MEB des surfaces de l'alliage 625 après une exposition à 800°C sous air de laboratoire pendant 100, 1 000 et 2 500 h sont présentées en *Figure-Annexe C*. La couche d'oxyde formée dans ces conditions est homogène et ne semble pas présenter de fissuration ou d'écaillage. Les analyses MEB-EDS associées à la *Figure-Annexe Ca* indiquent la présence majoritaire d'O et de Cr. Du Ni, en plus faible concentration ( $\approx 7$  %at.), est également détecté. Les analyses MEB-EDS réalisées pour les plus longues durées (*Figure-Annexe Cc*) indiquent que l'O et le Cr sont toujours les éléments majoritaires, toutefois, du Mn est également identifié dans la couche. Le Ni est toujours présent mais en plus faible quantité ( $< 2$  %at.).



*Figure-Annexe C. Images MEB de la surface alliage 625 – LMD-*p* des échantillons oxydés sous air de laboratoire à 800°C pendant (a) 100 h, (b) 1 000 h et (c) 2 500 h.*

Les observations en coupe transverse présentées en *Figure-Annexe D* et les cartographies élémentaires associées montrent qu'après 100h à 800°C sous air de laboratoire la couche d'oxyde formée est fine, dense, continue et majoritairement constituée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ces observations sont en bon accord avec les analyses de surface. En effet, au vu de l'épaisseur de la couche d'oxyde, d'environ 350 nm, le Ni identifié lors des analyses de surface doit être lié au signal de la matrice métallique.

De plus, comme observé pour l'architecture de référence, de gros précipités de phase  $\delta$ , contenant du Ni, du Mo et du Nb, sont également visibles au niveau du substrat métallique dans la zone sous la couche d'oxyde (*Figure-Annexe Df-h*).

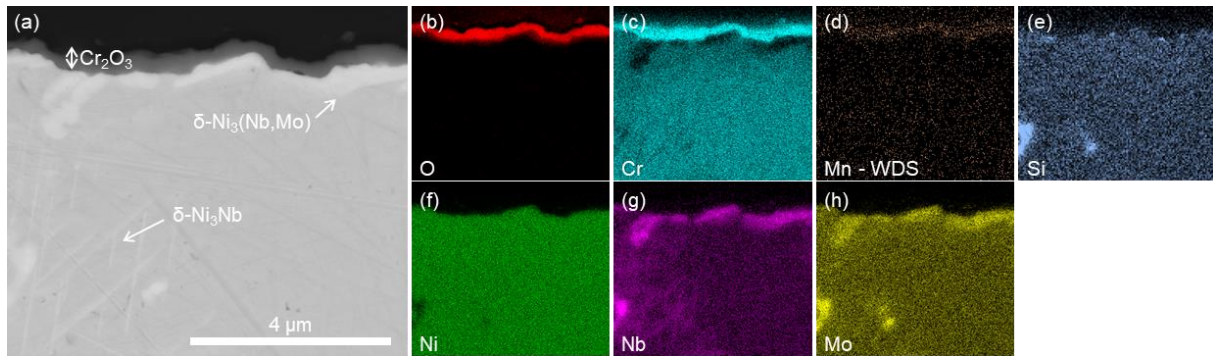


Figure-Annexe D. (a) Image MEB-BSE de l'alliage 625 – LMD-p architecture à gradient, vieilli 100 h à 800°C et cartographies élémentaires correspondantes : O (b), Cr (c), Mn (d), Si (e), Ni (f), Nb (g), Mo (h).

La Figure-Annexe E montre que la couche d'oxyde formée après 2 500 h d'exposition est toujours fine, dense, continue et elle ne présente pas de fissure, ni de défauts à l'interface. Les cartographies élémentaires associées révèlent que, comme après 100 h d'exposition, la couche d'oxyde est principalement constituée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , située à l'interface métal/oxyde. Au-dessus de la couche de chromine, une fine couche d'oxyde riche en Cr et Mn qui, en accord avec les observations réalisées pour les échantillons à architecture de référence, laisse suggérer la présence de l'oxyde de type spinelle  $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$ . Des particules de  $\text{SiO}_2$  à l'interface métal/oxyde sont également mises en avant sur les cartographies (Figure-Annexe Ee), ainsi que les précipités de phase  $\delta$  au niveau du substrat métallique (Figure-Annexe Ef-h).

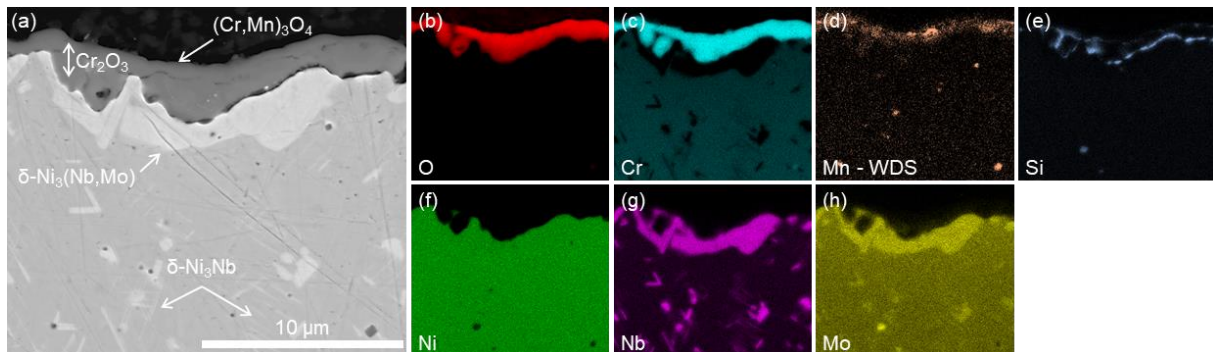
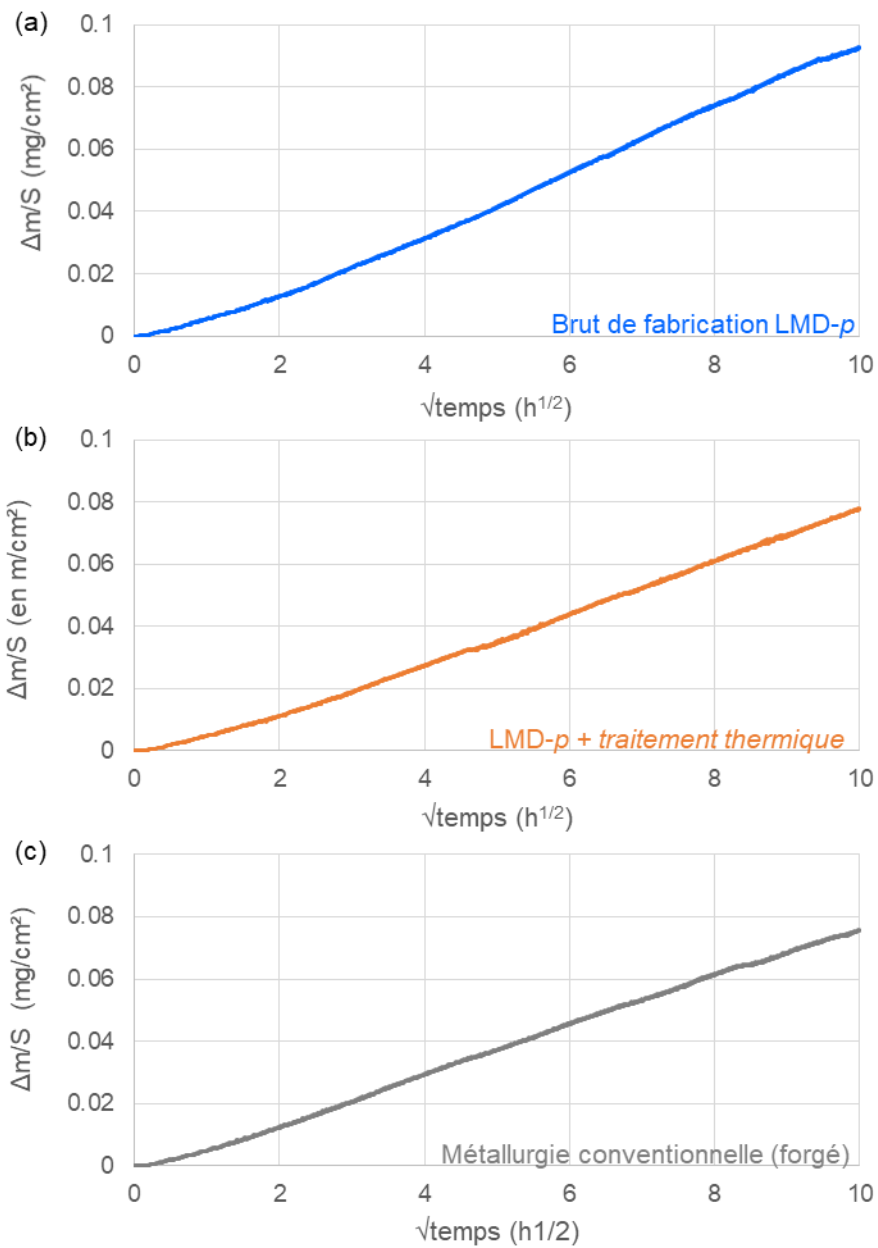


Figure-Annexe E. (a) Image MEB-BSE de l'alliage 625 – LMD-p architecture à gradient, vieilli 2 500 h à 800°C et cartographies élémentaires correspondantes : O (b), Cr (c), Mn (d), Si (e), Ni (f), Nb (g), Mo (h).

Annexe 10. Prise de masse surfacique mesurée en fonction de la racine carrée du temps des échantillons d'alliage 625 : (a) LMD-p brut de fabrication, (b) LMD-p + traitement thermique et (c) issu de métallurgie conventionnelle, oxydés sous air sec pendant 100 h à 800°C.

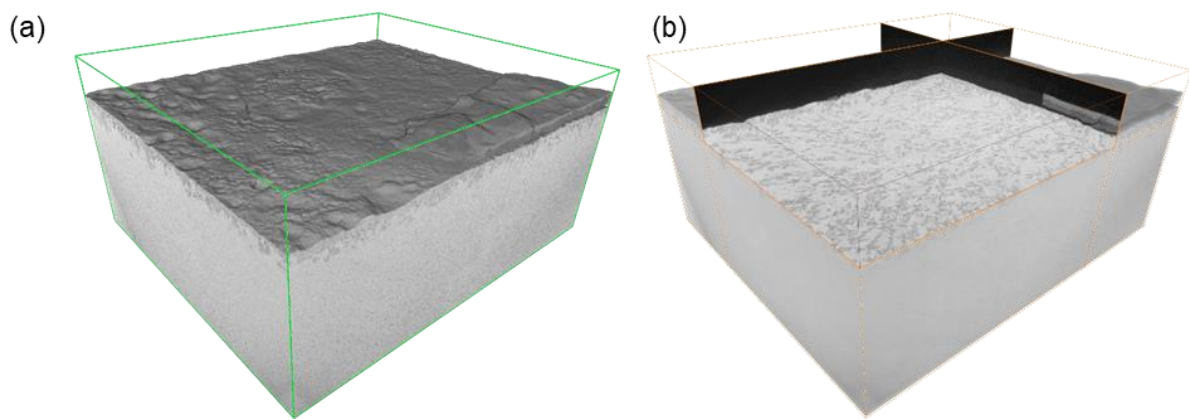




## ANNEXES CHAPITRE 5

## Annexe 11. Identification des pores par microtomographie X

La reconstruction a été effectuée avec le logiciel X-Act (RX Solutions). La taille finale du volume reconstruit est de 1,55 mm x 1,83 mm x 0,83 mm. Le traitement des images 3D a été réalisé avec le logiciel Avizo 2023.1 (Thermo Fisher Scientific) (*Figure-Annexe F*). La phase poreuse est séparée de la matrice par combinaison de méthodes de filtrages suivi d'un seuillage automatisé sur l'histogramme de l'image.



*Figure-Annexe F. Volume tomographique reconstruit (a) et coupes orthogonales associées (b). La présence des pores est visible en niveaux de gris sombres sur les coupes. Les dimensions de la zone observée sont de 1,55 mm x 1,83 mm x 0,83 mm.*

L'identification des pores par tomographie X permet d'évaluer leur volume, leur répartition spatiale et leur connectivité. Sur le rendu 3D obtenu (*Figure-Annexe Ga*), chaque couleur est associée à une composante connexe unique, c'est-à-dire un groupe de voxels représentatifs de la porosité et connectés les uns aux autres. Ici la dominante violette témoigne de la très forte connectivité du réseau. Le zoom local sur le sous-volume offre une représentation plus claire de cette interconnexion. Les résultats montrent une très forte connectivité du réseau (*Figure-Annexe G* et *Figure-Annexe H*). La représentation sous la forme d'un squelette permet de rendre compte de cette connectivité, avec un sous ensemble principal contenant 46356 segments interconnectés. Le volume mesuré de la porosité connectée est de  $0,0308 \text{ mm}^3$  tandis que le volume de la porosité non connectée est de  $7,68 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ .

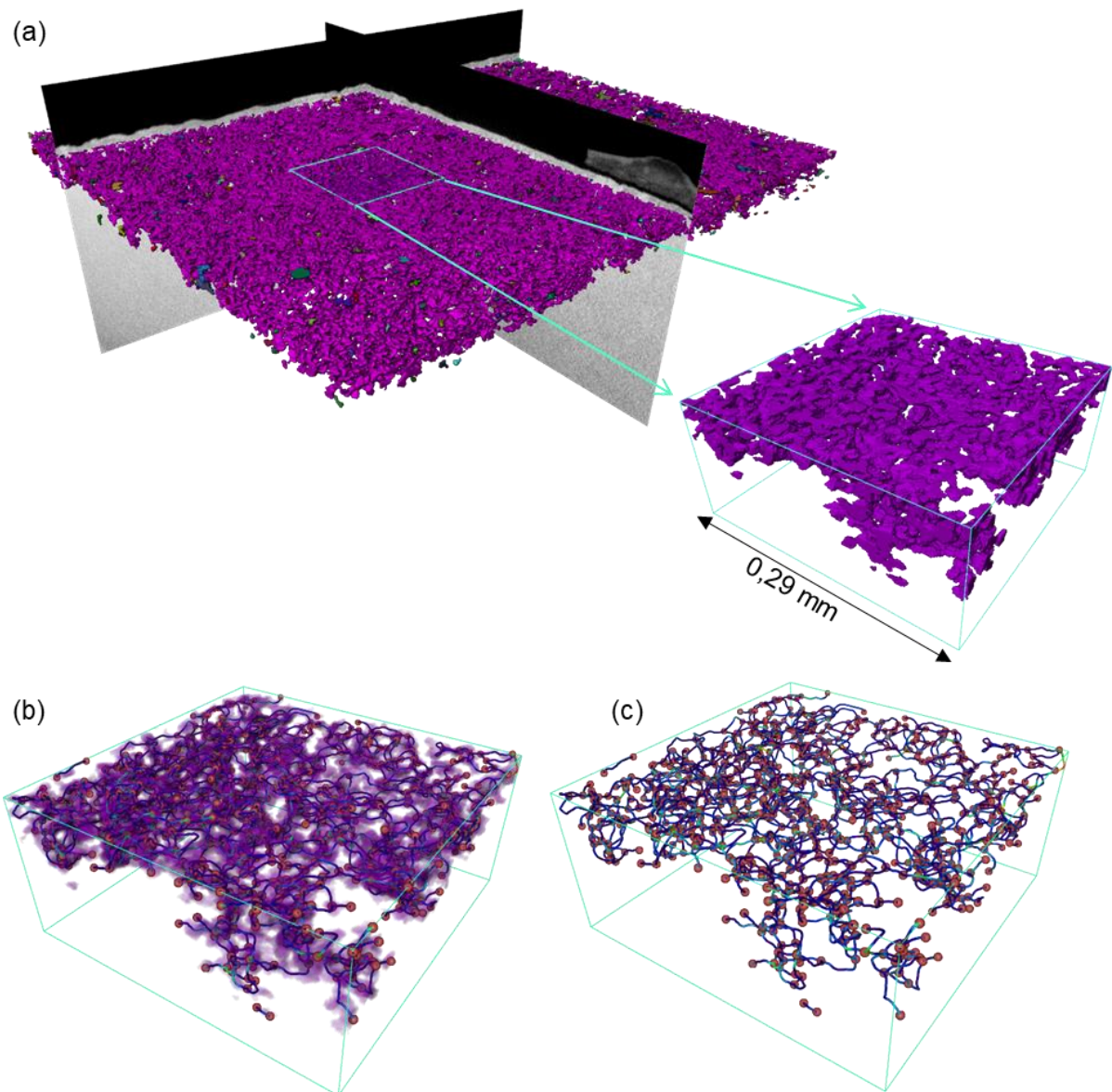
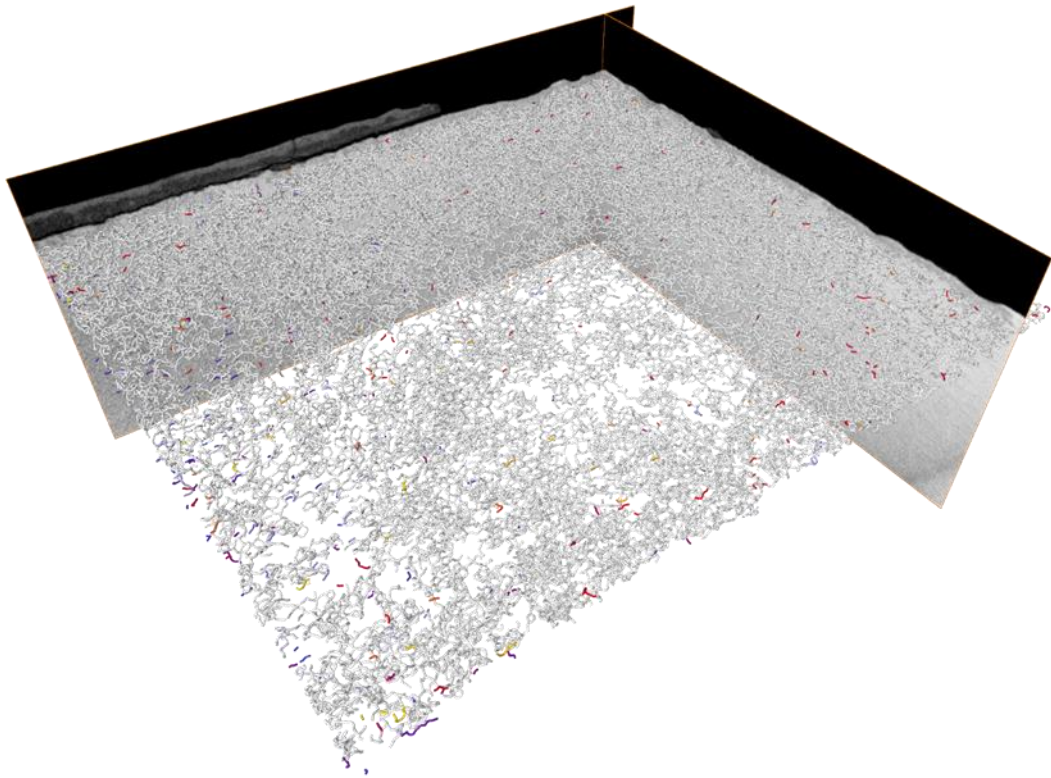
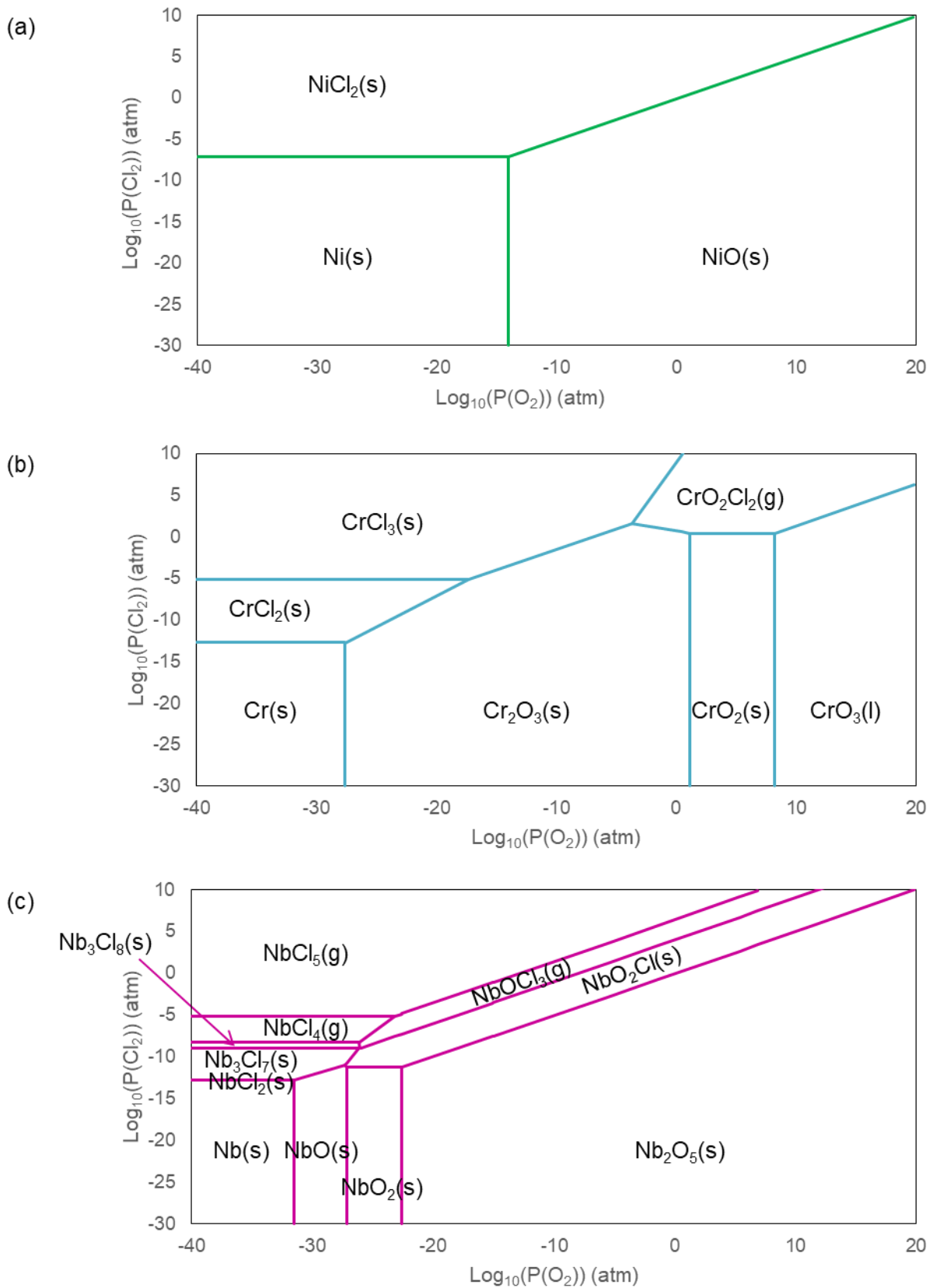


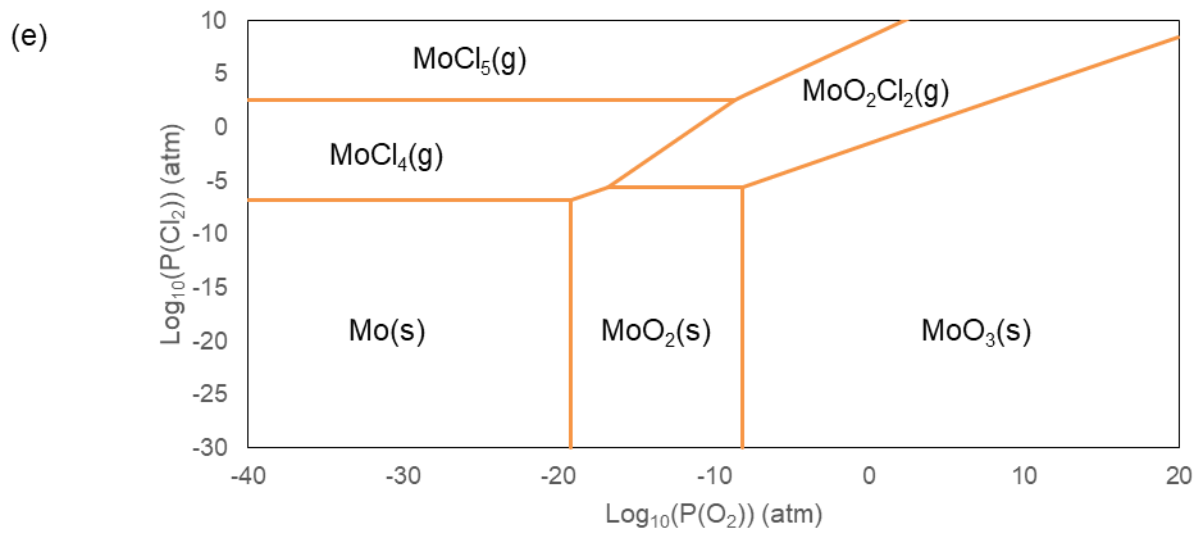
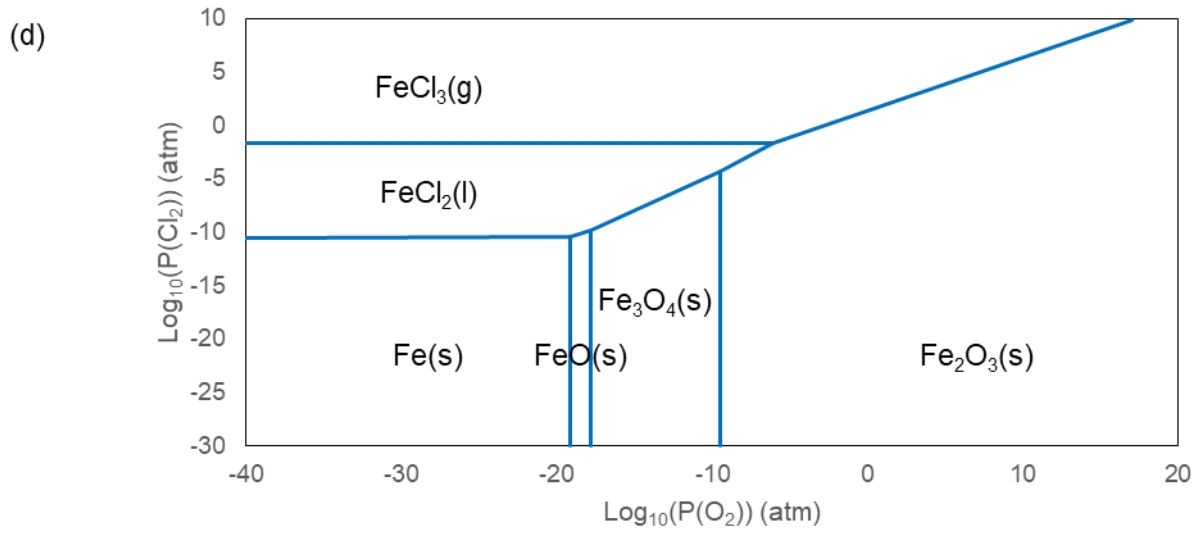
Figure-Annexe G. Segmentation et analyse de la connectivité de l'espace poral. (a) Etude en composantes connexe de la porosité, (b) et (c) Squelettisation du réseau de pores : chaque sphère peut être ici associée à un pore. Les branches reliant chaque sphère traduisent ainsi la connectivité du réseau.



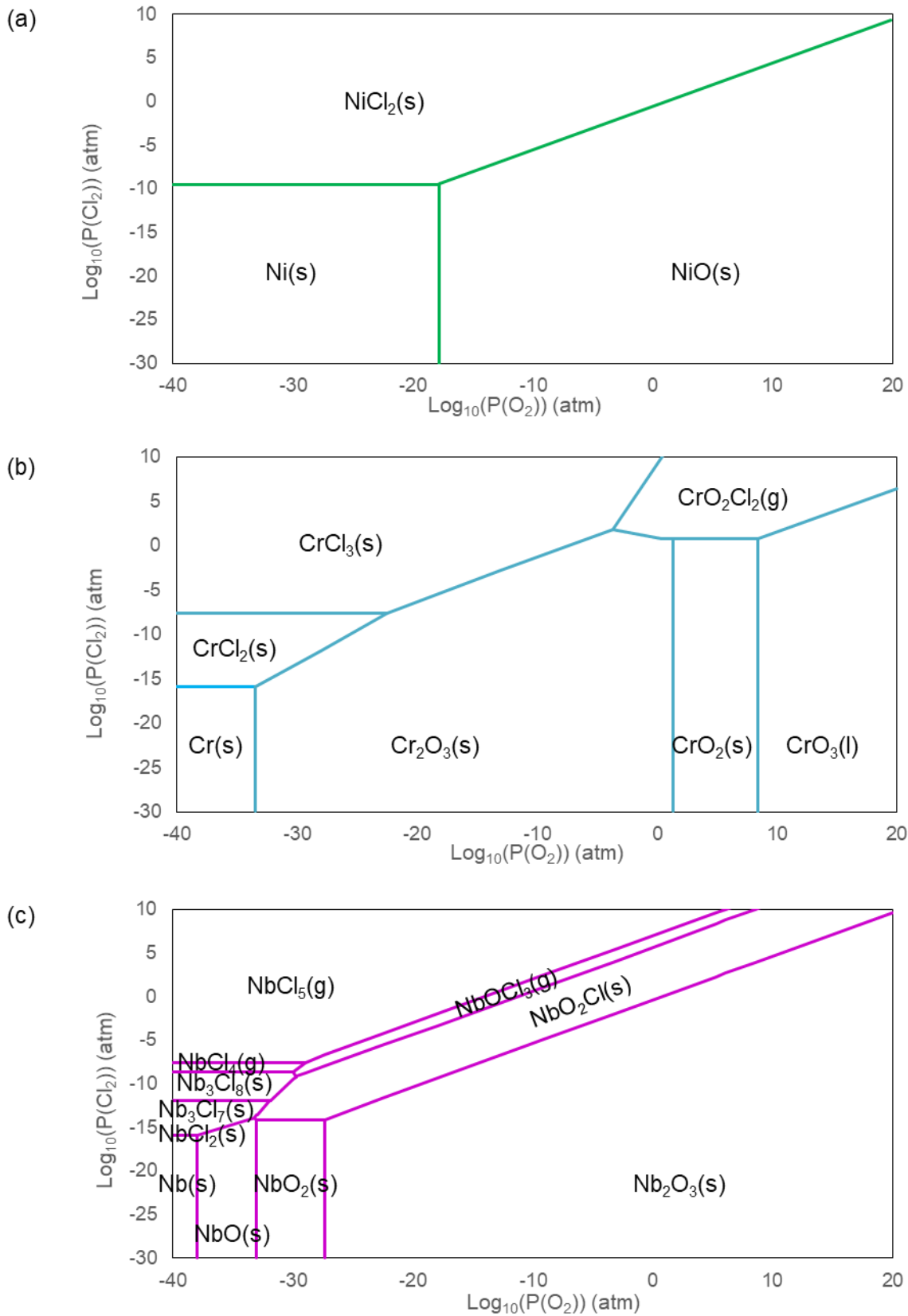
*Figure-Annexe H. Squelette du réseau de pore pour lequel chaque couleur représente un sous-ensemble connecté.*

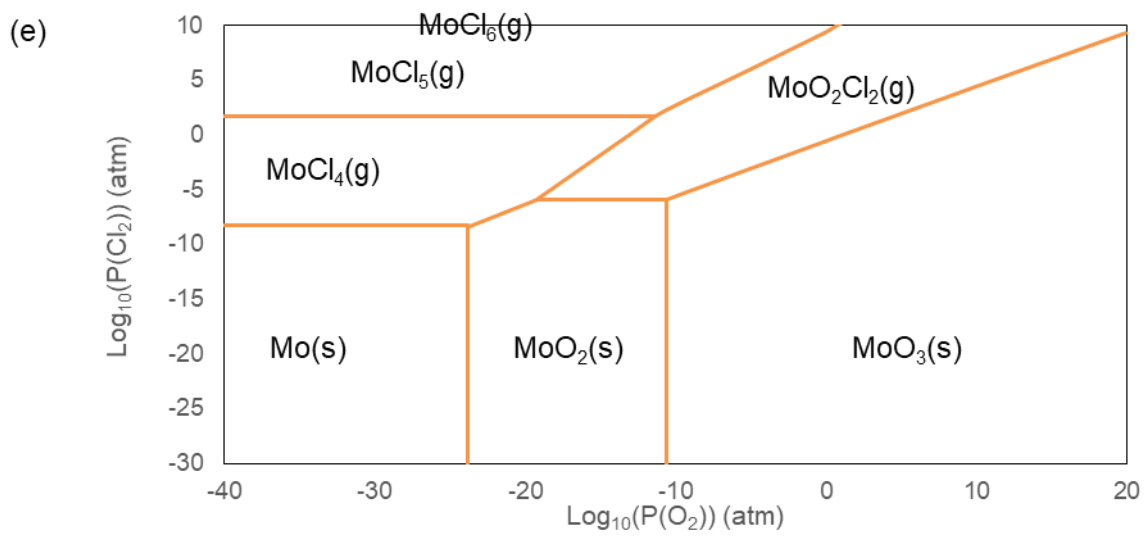
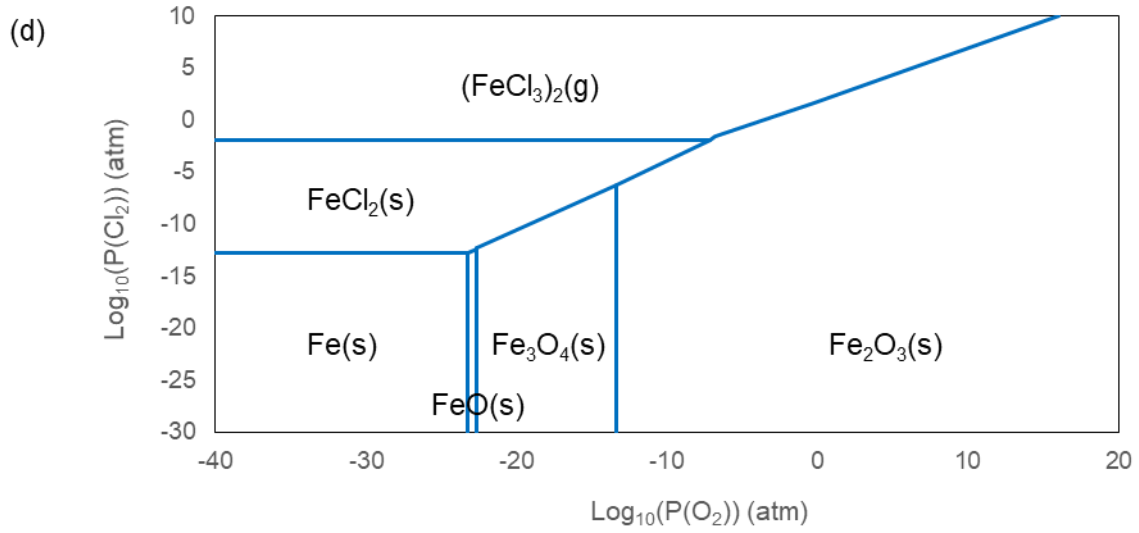
Annexe 12. Diagrammes de prédominance du système M-O-Cl calculés à 800°C et une pression de 1 atm grâce au logiciel FactSage® 6.4 pour les éléments (a) Ni, (b) Cr, (c) Nb, (d) Fe et (e) Mo.





Annexe 13. Diagrammes de prédominance du système M-O-Cl calculés à 650°C et une pression de 1 atm grâce au logiciel FactSage® 6.4 pour les éléments (a) Ni, (b) Cr, (c) Nb, (d) Fe et (e) Mo.









**Titre :** Évolution métallurgique et corrosion à haute température de matériaux à gradient de composition élaborés par procédé Laser Metal Deposition – *powder*

**Mots clés :** fabrication additive, matériaux à gradient de composition, corrosion à haute température, dépôt solide de NaCl

**Résumé :** Les matériaux à gradient de composition présentent de nombreux avantages et notamment celui d'adapter localement le matériau en fonction de la sollicitation perçue par la pièce tout en limitant les risques d'incompatibilités entre les matériaux. Ce travail de thèse s'est concentré sur la réalisation d'un système de matériaux à gradient de composition par procédé Laser Metal Deposition-*powder* à partir d'un substrat en acier faiblement allié jusqu'à un alliage 625. Ce système multi-matériaux devant présenter une bonne tenue à la corrosion à haute température, son comportement à 800 et 650°C sous air de laboratoire, en absence ou en présence d'espèces chlorées, a été étudié.

La caractérisation du système à gradient, dans un état brut de fabrication a révélé différentes microstructures et phases en présence dans les différentes régions du gradient. Lors de vieillissements à 800°C, des évolutions métallurgiques ont été mises en avant, notamment au niveau de l'alliage 625, avec la précipitation de la phase  $\delta$ .

La résistance à l'oxydation du système a été étudiée sous air de laboratoire à 800°C jusqu'à 2 500 h. Une cinétique parabolique liée à la formation de couches protectrices de chromine a été mise en avant. La présence d'un dépôt de NaCl accélère de manière catastrophique la dégradation de l'alliage 625. Dans ce cas, les couches de produits de corrosion sont très épaisses, très fissurées ou écaillées, composées majoritairement de NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'oxydes de type spinelle Ni-Cr-Fe. La région de métal située à l'interface avec la couche d'oxyde est fortement endommagée, notamment par la formation d'un réseau de pores interconnectés permettant la diffusion rapide des espèces chlorées dans le cadre du mécanisme d'oxydation active se produisant dans ces conditions. En comparaison, à 650°C, la dégradation du matériau en présence du dépôt solide de NaCl est nettement ralentie, les couches de produits de corrosion sont moins épaisses et le substrat métallique très peu endommagé. Les différences de comportements entre les deux températures peuvent être comprises à travers des différences microstructurales et de volatilité des chlorures métalliques.

**Title :** Metallurgical evolution and high temperature corrosion of compositionally graded materials additively manufactured by Laser Metal Deposition – *powder*

**Keywords :** additive manufacturing, compositionally graded materials, high temperature corrosion, NaCl solid deposit

**Abstract :** Compositionally graded materials offer numerous advantages, including the ability to locally adjust the material composition to adapt it to service conditions while minimizing the risks of incompatibilities between materials. This thesis work focused on the development of a compositionally graded material system using the Laser Metal Deposition-*powder* process, starting from a low-alloy steel substrate to alloy 625. As this multi-material system is expected to exhibit good high-temperature corrosion resistance, its behavior in an air atmosphere at 800°C and 650°C, with and without a NaCl solid deposit, was studied.

Characterization of the as-built compositionally gradient system revealed various microstructures and phases depending on the regions of the gradient. Metallurgical evolutions were highlighted during aging at 800°C, particularly in alloy 625 with the precipitation of the  $\delta$  phase.

The oxidation resistance of the system was studied in an air atmosphere at 800°C for up to 2 500 h. Parabolic kinetics related to the formation of a protective Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer were highlighted. The presence of a NaCl deposit catastrophically accelerated the degradation of alloy 625. In this case, the corrosion scale was thick, highly cracked or spalled and mainly composed of NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (Ni,Cr,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The metal region at the interface with the oxide layer was severely damaged, especially by the formation of an interconnected voids network allowing the rapid diffusion of chlorinated species in the active oxidation mechanism occurring under these conditions. In comparison, at 650°C, material degradation with a NaCl deposit was significantly slowed, with a thinner corrosion scale, and a less damaged substrate. Differences in behavior between the two temperatures can be understood through differences in microstructural characteristics and the volatility of metal chlorides.