AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Faculté des sciences et Technologies

U.F.R. : Sciences et techniques

Ecole doctorale : S.E.S.A.M.E.S.

Formation doctorale : Chimie et Physique Moléculaire

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

En Chimie et Physique Moléculaire

Par

Xavier LEDOUX

Contribution à la mise au point de matériaux métalliques pour les unités de production d'hydrogène par vaporéformage du gaz naturel :

1/ Etude de l'oxydation de matériaux de structure à l'air entre 650 et 1050°C

2/ Élaboration de revêtements et étude de leur résistance à l'oxydation

Soutenue le 12 avril 2012 devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Rapporteurs :	
Jean-Pierre Larpin	Professeur, Université de Bourgogne
Yves Wouters	Professeur, Université de Grenoble
Examinateurs :	
Clotilde Boulanger	Professeur, Université de Lorraine
Stéphane Mathieu	Maitre de conférences, Université de Lorraine
Michel Vilasi	Professeur, Université de Lorraine
Jean-Bernard Vogt	Professeur, Université de Lille 1
Invités :	
Patrice Berthod	Maitre de conférences, Université de Lorraine
Pascal Del-Gallo	Air Liquide
Thierry Mazet	Fives Cryogénie
Marc Wagner	Air Liquide

Avant-Propos

Le travail présenté dans les pages suivantes a été réalisé à l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 au sein de l'équipe 206 de l'institut Jean Lamour.

Ces trois années de recherches ont été effectuées sous la direction de Monsieur le Professeur Michel VILASI. Je lui exprime ma gratitude et ma reconnaissance pour ses précieux conseils et ses encouragements qui m'ont permis de progresser continuellement durant cette thèse.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans l'encadrement de Monsieur Stéphane MATHIEU, Maître de Conférences à l'UHP. Sa disponibilité, sa compétence et son exigence ont grandement contribué à la réussite de ce travail.

Je remercie Clotilde BOULANGER, Professeur de l'université de Lorraine, pour avoir accepté la présidence du Jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Yves WOUTERS, Professeur à l'université de Grenoble et Monsieur Jean-Pierre LARPIN, Professeur à l'Université de Bourgogne à Dijon, de l'attention portée à ce travail en participant à ce Jury en tant que rapporteurs.

Je suis également très honoré de compter parmi les membres du Jury Monsieur Jean-Bernard VOGT, Professeur à l'université de Lille 1.

Je tiens en outre à remercier vivement pour l'intérêt porté à ce travail en participant à ce Jury en tant que membre invité, Pascal DEL-GALLO et Marc WAGNER de la société Air Liquide et Thierry MAZET de Fives Cryogénie.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail :

- toute l'équipe 206 et plus particulièrement mes camarades docteurs ou étudiants qui ont contribué à rendre agréable ces trois années : Stéphane KNITTEL, Grégory MICHEL, Pauline GATEAU, Joffrey TARDELLI, Nabil CHAIA, Rafael BOGADO, Léo PORTEBOIS, Tuti K. ABDULLAH, Ibra DIOP ;
- Le personnel technique de l'équipe dont le savoir-faire et la disponibilité a permis la bonne réalisation des expérimentations : Pierre-Jean PANTEIX, Guillaume AUBERT, Lionel ARANDA, Thierry SCHWEITZER, Jean-Jacques KUNTZ ;
- Les membres du service commun de micro-analyse.

Je ne saurais terminer sans avoir une pensée pour ma famille et mes amis dont le soutien fut sans faille tout au long de ces trois années et demie.

Tables des matières

Chapitre I : Synthèse bibliographique 6
Introduction 7
I.1. Aspects généraux 7
I.2. Cas de l'alumine Al_2O_3 8
I.3. Cas des alliages chromino-formeurs (Cr_2O_3) 9
I.4. Cinétique d'oxydation des alliages alumine et chromine formeurs 12
I.5. Oxydation à haute température des alliages Fe-Ni-Cr 14
I.6. Oxydation des alliages commerciaux sous air 20
I.7. Effet de la pression d'oxygène sur l'oxydation des alliages chromino-formeurs 23
I.8. Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température des alliages chromino-formeurs 25
I.8.a. Formation d'hydroxydes métalliques 26
I.8.b. Rôle de la vapeur d'eau dans les réactions à l'interface oxyde/gaz 27
I.8.c. Rôle de la vapeur d'eau sur les mécanismes de croissance de la chromine 28
I.9. Les revêtements protecteurs de l'oxydation haute température réalisés par pack-cémentation 33
I.9.a. Généralités sur la technique CVD (Chemical Vapor Deposition) 33
I.9.b. Les procédés « statiques » : cémentation en caisse ou pack-cémentation 34
I.9.c. Nature des éléments à déposer 37
I.9.d. Montages expérimentaux de pack-cémentation 41
Conclusions 43
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales 51
Introduction 52
II.1. Matériaux 52
II.1.a. Les alliages étudiés 52
II.1.b. Les alliages donneurs 53
II.2. Méthodes expérimentales d'étude du comportement en oxydation 55
II.2.a. Essais d'oxydation isothermes 55
II.2.b. Essais d'oxydation cyclique 56
II.2.c. Essais d'oxydation sous faible pression d'oxygène 57
II.2.d. Essais d'oxydation sous oxygène 16 et 18 58
II.3. Revêtements par pack-cémentation 58
II.4. Caractérisations post-oxydation 59

II.4.a. Métallographie 59
II.4.b. Microscopie optique 60
II.4.c. Microscopie électronique à balayage 60
II.4.d. Microsonde électronique de Castaing 60
II.4.e. Diffraction des rayons X 61
II.4.f. Mesures par photoélectrochimie 61
II.4.g. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire 64
Chapitre III : Comportement en oxydation des alliages HAYNES 120 et HAYNES 230 entre 650 et 1050°C 66
Introduction 67
III.1. Essais d'oxydation isothermes à l'air des alliages HR120 et HR230 entre 650 et 1050°C 67
III.1.a. Essais thermogravimétriques sous air entre 650 et 1050°C 67
III.1.b. Caractérisations compositionnelles et structurales des alliages oxydés aux temps courts à 1050°C 82
III.1.c. Essais d'oxydation à 1050°C sous air en présence de vapeur d'eau sur l'alliage HR120 96
III.1.d. Discussion sur le comportement en oxydation à l'air des alliages HR120 et HR230 100
III.2. Essais d'oxydation en conditions sévères 104
III.2.a. Essais isothermes aux temps longs 104
III.2.b. Essais d'oxydation cyclique à 1000°C 107
III.2.c. Discussion et estimation des durées de vie 109
Conclusions 116
Chapitre IV : Etude du mécanisme de croissance des couches protectrices à la surface des alliages HR120 et HR230 120
Introduction 121
IV.1. Mécanismes de croissance des couches de Cr_2O_3 sous air sec sur les alliages HR120 et HR230 122
IV.1.a. Caractérisation expérimentale par photoélectrochimie 122
IV.1.b. Caractérisation du sens de croissance de Cr_2O_3 par marquage à l'or 126
IV.1.c. Caractérisation du sens de croissance de Cr_2O_3 par marquage isotopique (^{18}O) 128
IV.2. Mécanismes de croissance des couches de Cr_2O_3 sous faible P_{O2} sur l'alliage HR120 131

IV.2.a. Comportement à haute température sous faible P_{O2} 131
IV.2.b. Caractérisation des couches d'oxyde par mesures photoélectrochimiques 133
IV.2.c. Effet de la préoxydation sous faible P_{O2} sur la cinétique d'oxydation à l'air 137
IV.2.d. Caractérisation du sens de croissance par marquage isotopique (^{18}O) 139
IV.3. Discussion 142
IV.3.a. Croissance des oxydes sous air à la surface des alliages HR120 et HR230..... 142
IV.3.b. Mécanisme de croissance sous faible P_{O2} 145
IV.3.c. Effet de la préoxydation sous faible P_{O2} sur l'oxydation à l'air..... 146
Conclusion..... 146
Chapitre V : Revêtements par pack-cémentation 150
Introduction 151
V.1. Elaboration des revêtements..... 152
V.1.a. Calculs prévisionnels..... 153
V.1.b. Caractérisations compositionnelle et microstructurale des revêtements..... 175
V.2. Caractérisation du comportement à l'oxydation haute température..... 183
V.2.a. Essais d'oxydation sous air des échantillons chromisés..... 183
V.2.b. Essais d'oxydation sous air des échantillons aluminisés..... 187
V.3. Discussion..... 200
V.3.a. Revêtements à base de chrome..... 200
V.3.b. Revêtements à base d'aluminium..... 201
V.3.c. Comportement en oxydation des échantillons aluminisés de façon standard 202
V.3.d. Comportement en oxydation des échantillons revêtus par Al-Si 206
Conclusion..... 206
Conclusion générale..... 211
Annexes 215
Annexe 1 : Généralités sur les processus d'oxydation..... 216
Annexe 2 : Le Metal Dusting (MD) 225
Annexe 3 : Compositions des alliages commerciaux..... 229
Annexe 4 : Diagrammes de phase 230
Annexe 5 : Co-dépôt de chrome et de forte quantité de silicium 231
Annexe 6 : Réalisation de codépôts Cr-Si en deux étapes à 1100°C et tenue en oxydation 233

Introduction Générale

L'hydrogène (H_2) est un gaz de synthèse dont la consommation annuelle mondiale est de 50 millions de tonnes. Il est utilisé, actuellement, en grande partie par l'industrie chimique et pétrochimique pour réaliser les synthèses de l'ammoniac et du méthanol ainsi que dans les procédés de raffinages des hydrocarbures pour répondre aux normes en matière de pollution atmosphérique (réduction de la teneur en soufre). Cependant, dans le futur, l'hydrogène devrait être au cœur de l'économie énergétique mondiale en évoluant vers de nouvelles applications comme la production de carburants liquides à base de gaz naturel, de charbon ou de biomasse et bien-sûr il pourrait, lui-même, constituer le carburant des prochaines décennies avec les piles à combustible.

L'hydrogène peut être produit par trois méthodes : l'électrolyse de l'eau, la gazéification de la biomasse et le vaporéformage. Cette dernière méthode est, de loin, la plus utilisée puisqu'elle représente 95% de la production d'hydrogène dans le monde.
Elle consiste en une oxydation d'hydrocarbures (le plus souvent, le gaz naturel) par la vapeur d'eau selon la réaction suivante :

$$C_nH_m + 2nH_2O \longrightarrow \quad (\tfrac{m}{2} + 2n)H_2 + nCO_2$$

Un rendement élevé nécessite de hautes températures (de 650 à 1050°C) et l'emploi de catalyseurs. Un exemple de four de vaporéformage est donné en Figure 0-1 a/.

a



b

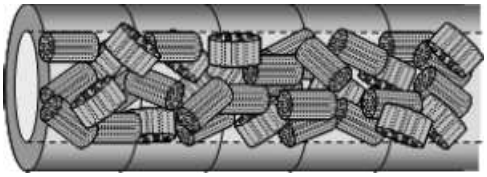


Figure 0-1 : a/ exemple de four de vaporéformage b/schéma d'un tube de vaporéformage contenant des lits catalystiques sous la forme de barillets

Traditionnellement, la réaction catalytique est effectuée dans des réacteurs tubulaires métalliques exposés aux flammes de bruleurs (Figure 0-1 b/). Cependant, ces réacteurs encombrants, sont peu performants et coûteux par rapport aux investissements correspondants. Aussi le projet LOKI R (Low Oxidation KInetic Reactor) coordonné par la société AIR LIQUIDE vise à développer une nouvelle approche de la production de gaz de synthèse basée sur l'utilisation d'**échangeurs/réacteurs à hautes performances** permettant l'amélioration du rendement énergétique, une diminution du volume de l'installation et un meilleur taux de conversion de l'hydrocarbure en hydrogène.

Deux voies sont envisagées pour le choix des matériaux : des alliages métalliques haute température et des matériaux céramiques (à base de carbures ou d'oxydes). Cette thèse s'inscrit dans les travaux menés en vue de valider ou non la première de ces voies.
Ces réacteurs fonctionneront dans des conditions sévères, c'est-à-dire à température élevée (600-1000°C) et sous deux types d'atmosphères particulièrement corrosives pour les métaux :

- Une atmosphère réductrice au contact des gaz H_2O, CH_4, CO et H_2 où l'activité en carbone est élevée et par conséquent où le phénomène de « Metal Dusting » peut survenir,
- Une atmosphère oxydante ; l'air à haute température.

Pour satisfaire le cahier des charges, les pièces constitutives du réacteur microstructuré devront, être peu épaisses et par conséquent, la résistance chimique et mécanique du matériau à ces environnements gazeux devient un facteur clé de la réussite du développement de ce nouveau type de réacteur.

Pour répondre à la nécessité croissante d'alliages métalliques résistants toujours plus longtemps à des températures toujours plus élevées et dans des atmosphères corrosives souvent complexes, industriels et chercheurs ont développé ces dernières décennies des solutions spécifiques aux conditions d'application qui tiennent compte de la résistance mécanique et de la résistance à l'environnement. Elles peuvent être regroupées en deux grandes familles :

- Un système « homogène » formé par un alliage composé d'un élément de base réfractaire (fer, nickel, cobalt…) auquel sont ajoutés des éléments d'alliages destinés à obtenir le meilleur compromis entre la limitation de la vitesse de corrosion et les propriétés mécaniques adéquates (chrome, aluminium, silicium, carbone…).

- Un système « hétérogène » formé par un alliage, dont la résistance mécanique a été privilégiée dans sa composition, sur lequel est déposé un revêtement protecteur améliorant sa résistance à la corrosion. Si ce système permet d'éviter d'effectuer un compromis entre la résistance mécanique et la résistance à la corrosion, il oblige à prendre en compte les interactions complexes entre le substrat et le revêtement et de suivre leurs évolutions dans le temps.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse considèrent les deux systèmes décrits ci-dessus. Ils répondent au double objectif : étudier le comportement en oxydation à l'air des alliages de structure et, en parallèle, développer et étudier en oxydation à l'air ces mêmes alliages recouverts d'un revêtement protecteur.

Le chapitre 1 présente une synthèse bibliographique comprenant :

- Les propriétés des principaux oxydes assurant la résistance à l'oxydation à haute température des métaux et alliages,
- Un état des lieux des alliages fréquemment utilisés dans les applications à haute température,
- La description de la technique utilisée pour réaliser les revêtements : la technique de dépôt en phase vapeur de pack-cémentation.

Suite à cette revue, un choix de deux alliages commerciaux (HAYNES 120© et HAYNES 230©) chromino-formeurs a été effectué pour constituer l'alliage de base du micro-réacteur. Leur composition et microstructure sont présentées avec les techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail au chapitre 2.

Le chapitre 3 décrit le comportement à haute température (650-1050°C) sous air des deux nuances d'alliage avec la détermination des cinétiques d'oxydation, la caractérisation microstructurale des produits de corrosion et l'évaluation de la durée de vie des alliages. L'objectif est notamment d'identifier l'alliage le plus performant dans ces conditions.
Cette étude est approfondie au chapitre 4 où la détermination des mécanismes de croissance des couches d'oxyde a fait l'objet d'une attention particulière.

Dans le chapitre 5 sont détaillés le développement des revêtements protecteurs appliqués par la technique de pack-cémentation sur le substrat HAYNES 120© ainsi que la tenue en oxydation du système substrat/revêtement. Deux types de dépôts ont été développés : ceux à base de chrome et ceux riches en aluminium qui seront tous deux optimisés par ajout de silicium. La présentation des résultats expérimentaux est précédée de calculs thermodynamiques prévisionnels définissant les conditions optimales de réalisation des dépôts. Le comportement en oxydation de l'alliage HAYNES 120© revêtu est finalement présenté de façon à montrer le bénéfice apporté par le revêtement.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Introduction

Le premier objectif de cette revue bibliographique vise à détailler les phénomènes d'oxydation des métaux à haute température afin d'introduire les notions qui seront abordées au cours des chapitres suivants. Le second sera de regrouper les informations pertinentes relatives au comportement à haute température des alliages chromino-formeurs qui sont les matériaux de choix pour l'application envisagée par le projet LokiR. Le bilan qui sera produit permettra de justifier le choix des deux alliages industriels retenus par les partenaires du consortium LokiR et qui feront l'objet au cours du présent travail des études de vieillissement en atmosphères oxydantes et de protection. Ce chapitre se terminera par un état de l'art succint relatif aux revêtements résistants à l'oxydation à haute température produit par dépôt en phase vapeur et notamment par la technique de pack-cémentation.

I.1. Aspects généraux

Les pressions partielles d'oxygène en équilibre avec les métaux usuels (Ni, Fe, Cr, Co, Al, etc) sont, d'une manière générale, très faibles à hautes températures. Ceci signifie que les oxydes sont pour la plupart très stables sous air (0,2 atm d'O_2). Les diagrammes d'Ellingham-Richardson traduisent cet effet et permettent de visualiser la stabilité relative de ces différents couples métal-oxyde (Les considérations thermodynamiques concernant la stabilité des couples métal-oxyde sont exposées en annexe 1). Par conséquent, la formation des oxydes est inévitable du point de vue de la thermodynamique. Il n'est par conséquent possible que de diminuer la vitesse d'oxydation des métaux en privilégiant la formation des oxydes thermodynamiquement stables possédant une cinétique de croissance lente. Pour ce faire, la composition des alliages est définie de sorte que ces derniers développent sélectivement les oxydes arborant les vitesses de croissance les plus lentes à leur surface lors d'une exposition à l'air à haute température.

Afin d'assurer un rôle protecteur, un oxyde doit répondre à plusieurs critères :

- Il doit être thermodynamiquement stable dans les conditions d'utilisation souhaitées,
- Son volume molaire (rapport de Pilling et Bedworth) ainsi que son coefficient de dilatation thermique doivent être proche de ceux du métal ou de l'alliage sur lequel il se forme pour minimiser les risques de dégradation mécanique lors des cycles thermiques,
- Il doit être adhérent au substrat sur lequel il se développe,
- Il doit présenter peu de défauts ponctuels (0D) ce qui correspond à un oxyde acceptant un très faible écart à la stœchiométrie,

- Sa structure doit être exempte de défauts 1D, 2D et 3D (fissures, dislocations, pores, etc.) afin de limiter les courts-circuits de diffusion qui pourraient accroitre la vitesse d'oxydation,
- La formation de composés volatiles doit être minimisée afin de limiter la diminution corrélative de l'épaisseur des oxydes formés.

Les oxydes répondant le mieux à ces différents critères sont à base d'**Aluminium, de Titane, de Chrome et de Silicium**.

Pour les applications à haute température, le silicium est toutefois peu utilisé comme élément d'alliage, du moins en forte teneur, du fait de son effet néfaste sur la mise en œuvre (soudage,…) et les propriétés mécaniques du matériau. Quant au titane, ses oxydes se révèlent peu protecteurs à haute température et il tend à augmenter la solubilité de l'oxygène dans les alliages.

Aussi, les alliages dont la composition est optimisée principalement par des ajouts d'aluminium et de chrome sont majoritairement utilisés dans les applications à haute température, ce sont respectivement les alliages alumino-formeurs et chromino-formeurs, selon qu'ils se recouvrent d'une couche de Al_2O_3 ou de Cr_2O_3, deux oxydes de structure corindon.

On donnera ci-après, un descriptif succinct des mécanismes de croissance généralement admis pour l'alumine et un second un peu plus détaillé dans le cas de la chromine.

I.2. Cas de l'alumine Al_2O_3

Al_2O_3 existe sous différentes formes structurales mais seule la variété α corindon (hexagonale) est thermodynamiquement stable. Toutefois, la stabilité relative des formes métastables est élevée et explique que leur transformation peut être infiniment lente en dessous de la température limite (Figure I-1) [1,2].

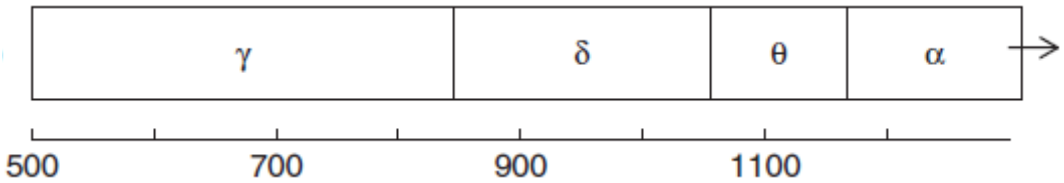


Figure I-1 : Valeurs approximatives des températures définissant les domaines d'existences des différentes formes de l'alumine [1]

Kofstad [3] suggère que l'étendue de la non stœchiométrie de l'alumine α est très faible à la pression atmosphérique. Il s'appuie sur la divergence importante des résultats des études de

conductivités électriques et de diffusion par traceurs [3]. Les conclusions données ici ont été obtenues à des températures très supérieures à celles auxquelles les alliages alumine-formeurs sont généralement soumis et les extrapolations sont par conséquent difficiles.
La nature des espèces diffusantes dans l'alumine au cours de l'oxydation d'alliages MCrAl (M=Fe,Co,Ni) ne fait pas l'unanimité. Toutes les hypothèses sont envisageables: i) diffusion préférentielle de l'oxygène aux joints de grains avec réaction à l'interface alliage/oxyde [4,5], ii) diffusion prédominante du métal vers l'interface oxyde/gaz, un mécanisme confirmé par les expériences de traceurs (^{18}O) [6], iii) diffusion simultanée d'oxygène aux joints de grains et d'aluminium en volume contribuant à la formation d'alumine au sein de la couche protectrice. Ce mécanisme a été notamment proposé pour expliquer le développement de contraintes de compression dans Al_2O_3 formé sur un alliage FeCrAl [7,8].

Les mécanismes de diffusion dans l'alumine sont donc complexes et étroitement liés à la structure (mono et polycristalline), à la teneur en impureté ainsi qu'à la température [9,10]. Si on reprend l'ensemble des travaux consacrés à la croissance de l'alumine sur les alliages MCrAl, il apparaît toutefois que le mécanisme engageant la diffusion préférentielle de l'oxygène est le plus souvent avancé. Nous retiendrons que l'oxygène diffuse plus rapidement aux joints de grains qu'en volume et que l'aluminium a le même coefficient de diffusion dans un oxyde mono- ou polycristallin.

Enfin, à des températures inférieures à 1000°C, les formes métastables de l'alumine (θ, δ et γ), appelées également alumines de transition, apparaissent lors des premiers stades d'oxydation. Elles perturbent l'édification de la couche protectrice stable et adhérente d'alumine α, en différant sa formation voire en empêchant localement sa formation. La présence d'éléments précurseurs de la germination de la forme corindon de l'alumine comme le chrome [11,12] ou activateurs de la diffusion de l'aluminium comme les métaux précieux (Pt, Pd,…) permettent de limiter voire de supprimer l'apparition de ces phases transitoires [12].

I.3. Cas des alliages chromino-formeurs (Cr_2O_3)

Les alliages chromino-formeurs semblent être les plus adaptés à l'application LokiR au vu de la tenue mécanique et de la soudabilité recherchées. Dans ce qui suit, l'étude bibliographique se concentrera sur la non-stœchiométrie de l'oxyde de chrome puis sur les cinétiques de croissance de cet oxyde sur les alliages Fe-Cr, Ni-Cr et Fe-Ni-Cr.

La chromine est un semi-conducteur électronique à la pression atmosphérique. En dessous de 1200°C, la conductivité électrique est de type p où elle est dépendante de la pression d'oxygène (en $P_{O_2}^{1/6}$ à 700°C d'après Nagai [13]). Toutefois des études menées sous pression d'oxygène contrôlée (CO/CO_2) ont montré que l'oxyde change de p à l'interface oxyde/air à n à l'interface métal/oxyde. Ces propriétés sont associées au transport lent des défauts ponctuels à travers la couche de chromine.

Au regard des études de conductivité et de diffusion dans la chromine, Kofstad [3] suggère que :

- Les ions chrome interstitiels sont les défauts prédominants à l'interface métal/oxyde. Les lacunes d'oxygène peuvent être des défauts minoritaires importants.
- L'oxygène interstitiel et les lacunes de chromes sont les défauts majoritaires pour des pressions d'oxygène proches de la pression atmosphérique.
- Dans un domaine intermédiaire, les défauts stœchiométriques peuvent être importants à considérer.

A l'interface métal/oxyde, si l'oxyde devient non stœchiométrique, les deux équilibres de formations des défauts suivants peuvent être rencontrés :

Formation de lacune d'oxygène : $O_O^X \Leftrightarrow \frac{1}{2} O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e'$

Formation de chrome interstitiel : $\frac{3}{2} O_O^x + Cr_{Cr}^x \Leftrightarrow \frac{3}{4} O_2(g) + Cr_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3e'$

A l'interface oxyde/air :

Formation de lacunes de chrome : $\frac{3}{4} O_2(g) \Leftrightarrow \frac{3}{2} O_O^X + V_{Cr}''' + 3h^{\bullet}$

Formation d'oxygène interstitiel : $\frac{1}{2} O_2(g) \Leftrightarrow O_i'' + 2h^{\bullet}$

La concentration relative de ces défauts et l'influence de la pression d'oxygène sur leur concentration est reportée sur le diagramme de Brouwer (Figure I-2) [14]. Ce diagramme reflète la prédominance des défauts de type lacune de chrome et chrome interstitiel devant les défauts de type oxygène interstitiel et lacune d'oxygène. Il est en effet communément considéré que ce sont les cations Cr^{3+} ou lacunes de chrome les défauts les plus mobiles, leur diamètre atomique étant 2000 fois plus faible que celui de l'oxygène. En outre ce diagramme permet d'expliquer la différence de conductivité, p et n, respectivement observée pour une chromine s'étant formée sous forte ou sous faible pression d'oxygène.

Par conséquent, la diffusion de l'oxygène interstitiel ou des lacunes d'oxygène est reportée comme minoritaire. Celle-ci s'effectuerait principalement par l'intermédiaire des joints de grains [15].

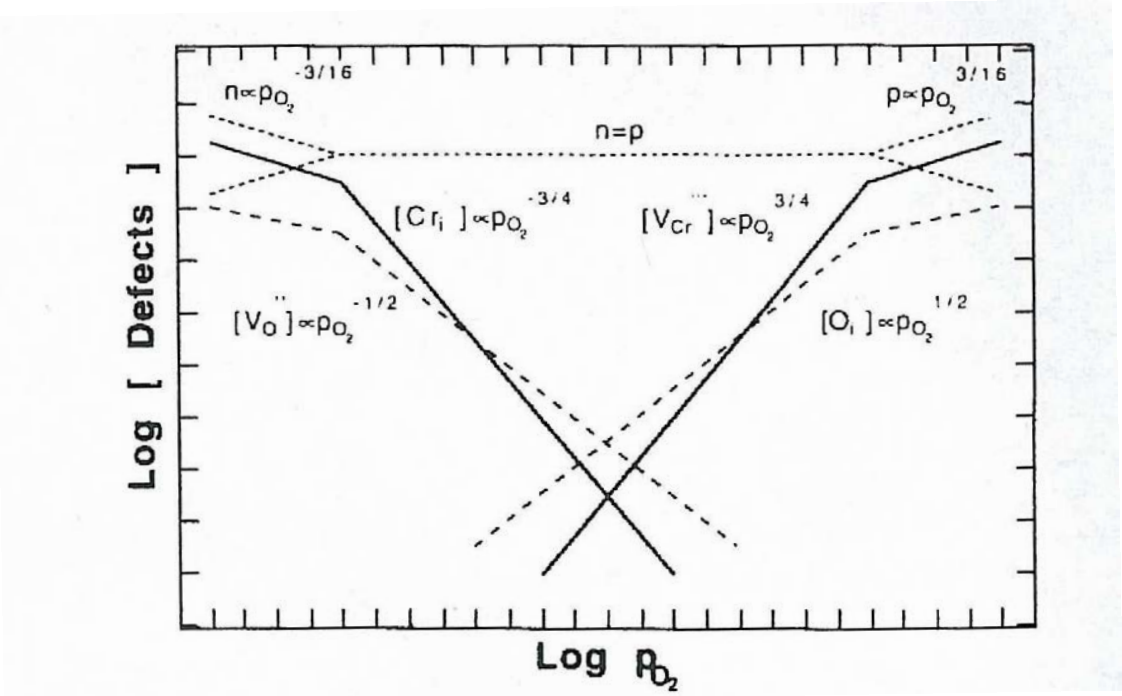


Figure I-2 : Diagramme de Brouwer de la chromine[14] cas d'un désordre de Frenkel avec les défauts électroniques prédominants à la composition stœchiométrique.

Kofstad [3] a rassemblé les valeurs des coefficients d'auto-diffusion du chrome dans Cr_2O_3 à différentes températures et pour différentes valeurs de P_{O2}. Les données qu'il a collectées confirment que la vitesse de diffusion évolue en fonction de P_{O2} comme envisagée du point de vue théorique.

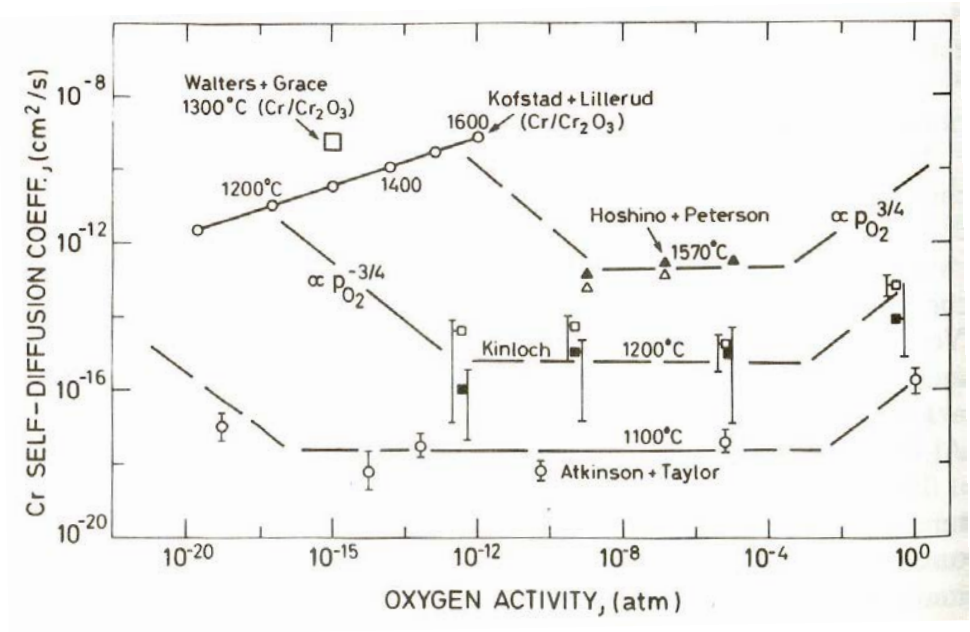


Figure I-3 : coefficients d'auto-diffusion du chrome dans Cr_2O_3 en fonction de l'activité en oxygène. Cette figure rassemble les résultats d'Hoshino *et al.* [16], de Kinloch [17] de Walters *et al.* [18], Atkinson *et al.* [19] et Lillerud *et al.* [20, 21]

I.4. Cinétique d'oxydation des alliages alumine et chromine formeurs

La théorie de Wagner [22,23,24] (Annexe 1) décrit la cinétique de croissance des couches d'oxyde protectrices. Elle repose sur l'hypothèse fondamentale selon laquelle la diffusion volumique des ions ou le transport des électrons au travers de la couche d'oxyde, phénomènes liés à l'existence de défauts ponctuels, sont les facteurs limitants de la réaction d'oxydation. La vitesse d'oxydation est alors d'autant plus faible que l'épaisseur d'oxyde ou la masse d'oxygène fixée est importante :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_{pm}}{2\Delta \mathrm{m}} \qquad \textbf{(Équation 1)}$$

Après intégration, il vient, en supposant nulle la prise de masse initiale avant d'atteindre le palier de température :

$$\Delta m^2 = k_{pm} \times t \qquad \textbf{(Équation 2)}$$

ou k_{pm} est la constante d'oxydation parabolique relative à la vitesse d'adsorption de l'oxygène (en $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$).

Si cette constante est exprimée en fonction des coefficients de diffusion et des pressions partielles en oxygène de part et d'autre de la couche d'oxyde, des ions métal et oxygène (Annexe 1), il vient :

$$k_{pm} = \frac{Co}{2b}\int_{p_{O_2}^i}^{p_{O_2}^0}(D_O + \frac{Zc}{Za}D_M)d\ln p_{O_2} \qquad \textbf{(Équation 3)}$$

avec : Co : concentration en oxygène dans l'oxyde

Zc et Za : valences respectives du cation et de l'anion (ions oxygène)

D_O et D_M : coefficients d'autodiffusion des ions métal et oxygène

Cette relation montre que la vitesse d'oxydation est directement régie par la diffusion des ions métal et oxygène et donc par les pressions d'oxygène de part et d'autre de la couche d'oxyde. Par exemple dans le cas des deux défauts majoritaires décrits ci-dessus (V_{Cr}''' et $Cr_i^{3\bullet}$) pour la chromine [25].

Dans le cas où les défauts prédominants sont les lacunes cationiques :

$$k_p = const.\left[\left(pO_2^{(O)}\right)^{3/16} - \left(pO_2^{(i)}\right)^{3/16}\right] \qquad \textbf{(Équation 4)}$$

Dans le cas où les défauts prédominants sont les cations interstitiels :

$$k_p = const.\left[\left(pO_2^{(i)}\right)^{-3/16} - \left(pO_2^{(O)}\right)^{-3/16}\right] \qquad \textbf{(Équation 5)}$$

où $pO_2^{(O)}$ et $pO_2^{(i)}$ sont respectivement les pressions partielles en oxygène aux interfaces oxyde/gaz et métal/oxyde. Si la dépendance de la vitesse d'oxydation en fonction de P_{O2} est connue, alors ces relations, non quantitatives, peuvent être employées pour évaluer le type de défaut prédominant.

Hindam et Whittle ont compilé un nombre important de données cinétiques kp_m concernant les alliages Cr_2O_3- et Al_2O_3-formeurs [26]. Dans une représentation $\ln(kp_m) = f(1/T)$ reportée à la Figure I-4, celles-ci montrent une dispersion significative qui amène à les représenter par des domaines étendus plutôt que par des valeurs discrètes caractéristiques de chaque température considérée. Ainsi, l'accord entre les vitesses d'oxydation observées et celles prévues par la théorie est loin d'être parfait, même si on dispose de données précises sur les valeurs des constantes de diffusion [27].

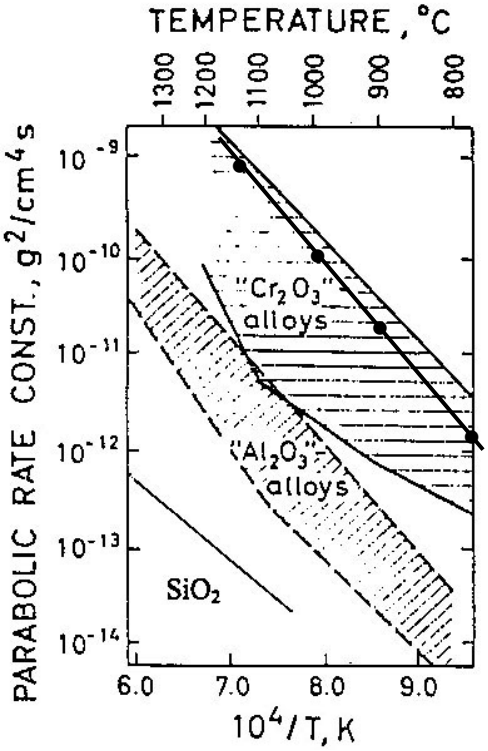


Figure I-4 : Domaines rassemblant les valeurs expérimentales de kp_m des alliages Cr_2O_3 formeurs et Al_2O_3 formeurs [26] ; (●) valeurs calculées pour un mécanisme interstitiel [28]

I.5. Oxydation à haute température des alliages Fe-Ni-Cr

Avec des températures de fusion supérieures à 1450°C, le fer et le nickel sont les métaux de base des alliages réfractaires utilisés à haute température. Cependant, leurs oxydes respectifs ne développent pas de couches suffisamment protectrices contre la corrosion à haute température. Aussi, le chrome est fréquemment ajouté afin d'accroître leur résistance à l'oxydation à l'air.

Alliages Ni-Cr [27, 29] : Aux faibles teneurs en Cr (<10% en masse), on identifie les étapes suivantes lors de l'oxydation à des températures supérieures à 700°C: formation de NiO et oxydation interne de Cr ; épaississement de la couche de NiO (poreuse vers l'intérieur) puis réaction avec Cr_2O_3 et formation de la chromite $NiCr_2O_4$ (Figure I-5). La diffusion des lacunes cationiques à travers la couche externe contrôle la cinétique parabolique d'oxydation, dont la constante est maximale vers 5% de Cr (effet optimum de dopage par Cr^{3+} dans l'oxyde NiO de type p).

A teneur plus forte en Cr (10% < Cr < 25%), il y a formation rapide au dessus de 1000°C de deux couches continues superposées de NiO et Cr_2O_3. Cr_2O_3 apparaît préférentiellement à l'aplomb des joints de grains, croît latéralement, sous la couche de NiO, pour réagir

finalement avec elle et former une couche de spinelle $NiCr_2O_4$. Celle-ci est très adhérente et compacte à sa base, probablement responsable de la résistance très satisfaisante de ces alliages vis-à-vis de l'oxydation (Figure I-5). La cinétique parabolique est alors contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques à travers Cr_2O_3.

Pour les teneurs en Cr supérieures à 25%, une couche continue de Cr_2O_3 se développe ; elle est surmontée de quelques ilots de NiO et de $NiCr_2O_4$. La cinétique parabolique s'apparente à celle relative au chrome pur, contrôlée plutôt par les lacunes cationiques. L'oxygène peut cependant diffuser de façon intergranulaire. Aux températures supérieures à 1000°C, la formation d'espèces volatiles (CrO_3) peut accélérer la vitesse d'oxydation.

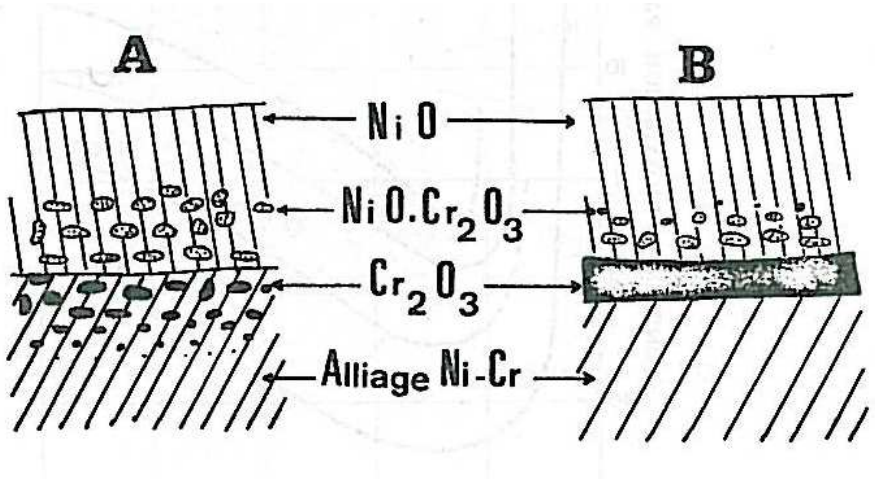


Figure I-5 : Oxydation des alliages Ni-Cr [27]

A : teneur en Chrome inférieure à 10%

B : teneur en Chrome supérieure à 10%

Alliages Fe-Cr [27, 29] : Pour une teneur voisine de 10% Cr, à 1000°C, on identifie, du cœur de l'alliage binaire Fe-Cr vers l'atmosphère : l'oxydation sélective du chrome ; une couche continue de FeO au sein de laquelle sont présents des îlots de $FeCr_2O_4$; une solution solide de chrome dans la magnétite : Fe^{2+} $(Fe^{3+}, Cr^{3+})_2O_4$; enfin, une couche continue de phase rhomboédrique mixte $(Fe, Cr)_2O_3$ (Figure I-6).

L'existence de plusieurs phases oxydées du fer et la non stœchiométrie très étendue du spinelle expliquent la complexité des morphologies des couches, fonction de la teneur en Cr.

Lorsque la teneur en Cr de l'alliage augmente, la quantité de Cr_2O_3 et de spinelle $FeCr_2O_4$ croît aux dépens des oxydes de fer, et les teneurs en Cr en solution dans ces derniers oxydes augmentent. La teneur en chrome suffisante pour obtenir une couche continue de Cr_2O_3 est d'environ 13% massique et la vitesse d'oxydation diminue jusqu'à une teneur de 20%.

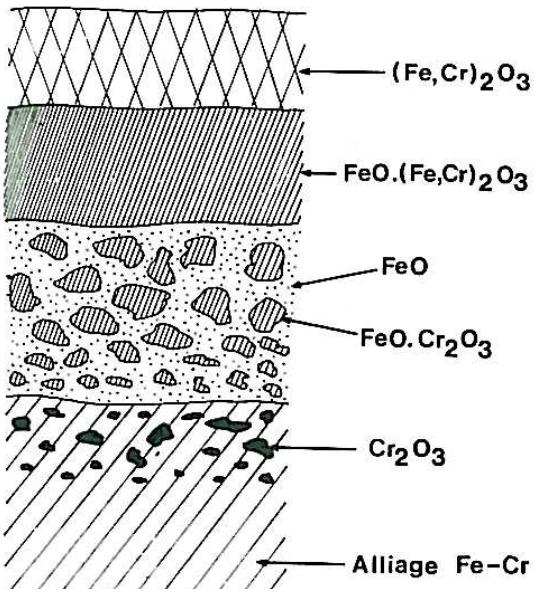


Figure I-6 : Constitution de la couche d'oxyde sur un alliage Fe-Cr à faible teneur en Chrome [27]

Les constantes cinétiques d'oxydation des binaires Ni-Cr et Fe-Cr (et également Co-Cr) ont été comparées par Wood *et al.* [30]. Ils montrent que l'alliage binaire Ni-Cr a une cinétique plus faible que celle de Fe-Cr dans les teneurs comprises entre 20 et 30%.

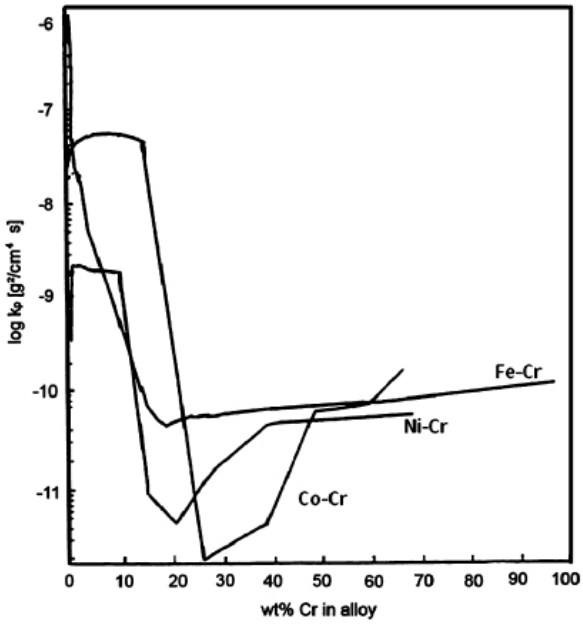


Figure I-7 : Constantes d'oxydation d'alliages Ni-Cr, Fe-Cr et Co-Cr sous O_2 pur à 1000°C [30]

Alliages Fe-Ni-Cr [29] : Ces alliages ont généralement une structure austénitique comme leurs homologues binaires Ni-Cr. La plupart des auteurs s'accorde pour dire que le mécanisme est similaire à ceux des systèmes binaires Fe-Cr et Ni-Cr et dépend en particulier de l'oxydation sélective du chrome. Des teneurs suffisantes en chrome produisent une couche continue de Cr_2O_3, surmontée éventuellement par des spinelles et des oxydes simples. La

teneur optimale en chrome pour une vitesse d'oxydation la plus faible est également de 20% massique comme l'ont montré les travaux de Whittle *et al.* [31].

L'influence de la composition sur la résistance à l'oxydation à l'air d'alliages Fe-Ni-Cr contenant 0,4% de carbone et 1,2% de silicium est montrée aux Figure I-8 et Figure I-9 basées sur les résultats obtenus par Brasunas *et al.* [32]. On voit que l'effet du nickel est surtout sensible pour les faibles teneurs en chrome, et que pour une concentration donnée en nickel, il existe une teneur optimale en chrome, d'autant plus élevée que l'alliage est moins riche en nickel. La région où la résistance à l'oxydation est maximale varie peu avec la température et contient les types d'alliages commerciaux les plus utilisés, parmi lesquels les alliages 25Cr-20Ni, 25Cr-12Ni et 20Cr-35Ni, dans l'ordre croissant.

Il est en général préférable d'utiliser des alliages renfermant des teneurs en chrome plus élevées que les valeurs maximales indiquées par les résultats des études cinétiques. En effet, au-delà de 1000°C, l'oxyde Cr_2O_3 peut s'oxyder de nouveau pour donner des espèces volatiles CrO_3 ou CrO_2. Si l'on ajoute à cela le risque, par suite d'écaillage, d'exposer à l'atmosphère le métal sous-jacent appauvri en chrome, on comprend qu'il est nécessaire dans ces conditions de disposer d'une réserve suffisante de cet élément.

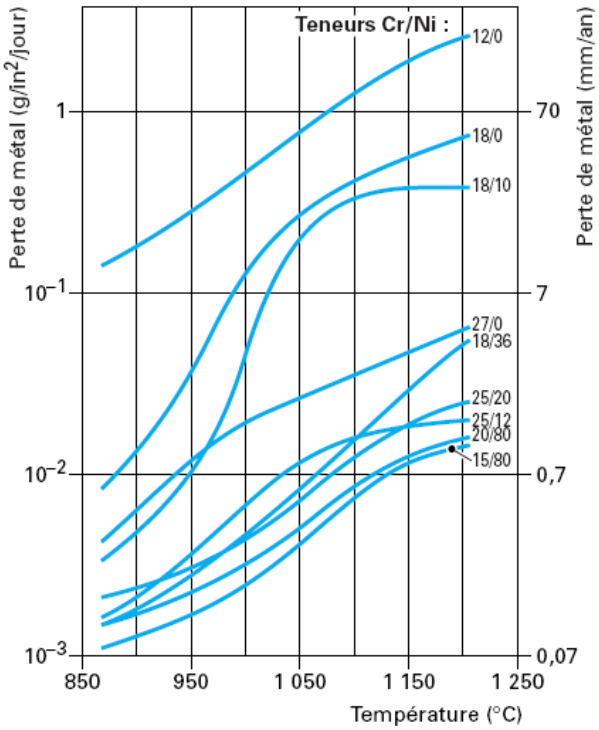


Figure I-8 : Résistance à l'oxydation à l'air des alliages Fe-Ni-Cr (0,4C-1,2Si) (figure extraite des Techniques de l'ingénieur) [32]

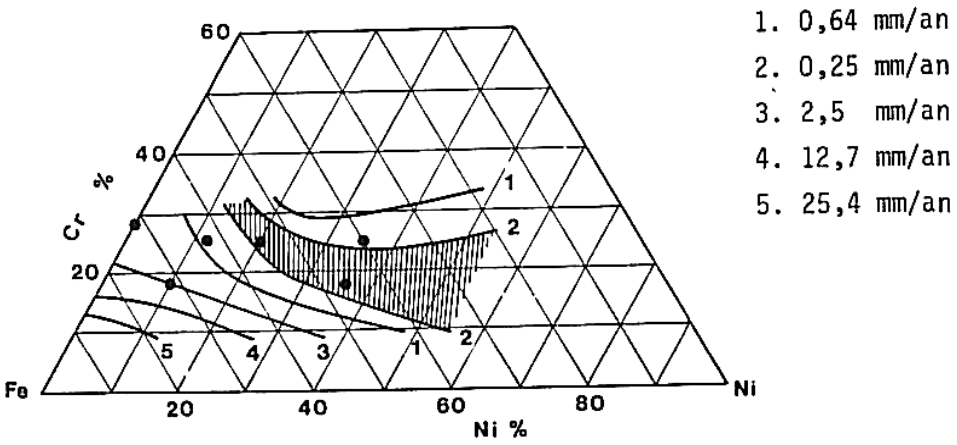


Figure I-9 : Lignes d'isorésistance à l'oxydation dans l'air à 980°C des alliages Fe-Ni-Cr [32]

Effet d'autres éléments d'alliages :

Le silicium : Des teneurs élevées en silicium (>2%) entraînent des problèmes de forgeabilité et de soudabilité, mais les conséquences sont moins importantes dans le cas d'alliages moulés. Une diminution de la vitesse d'oxydation est relevée à partir de 0,15% [33] et est optimale vers 0,5-1% [34, 35, 36] par la formation d'un liseré de SiO_2, à l'interface entre l'alliage et Cr_2O_3, jouant le rôle d'une barrière de diffusion. De plus, à partir de 3%, le silicium a des effets bénéfiques sur l'adhérence de la couche de Cr_2O_3 en formant une couche d'ancrage de SiO_2 entre le substrat et la chromine [37, 38]. Il a été montré également que le silicium permet de réduire la quantité de Cr nécessaire pour former une couche couvrante de chromine. En effet en réduisant l'activité de l'oxygène dans l'alliage, il favorise l'oxydation du chrome au détriment de celle du fer [37].

Le cobalt : Le remplacement d'une partie du nickel par du cobalt (15 à 20% environ), tout en permettant d'améliorer les caractéristiques mécaniques, n'apporte pas de modification fondamentale à la structure de l'alliage, pas plus d'ailleurs qu'à son comportement à l'oxydation.

Le manganèse : cet élément a une très forte affinité pour l'oxygène comparable à celle du chrome à haute température. De ce fait, il participe à l'édification de la couche d'oxyde protectrice en formant le spinelle $MnCr_2O_4$ qui recouvre la couche de chromine. Il contribuerait ainsi à améliorer la résistance à l'oxydation de cette dernière en limitant sa vaporisation à haute température (température > 1000°C) [39, 40, 41]**.**

Le molybdène et le tungstène : Ils influencent le comportement mécanique. Ils sont incorporés surtout dans le but de réduire l'aptitude au fluage lorsque l'alliage doit subir des efforts mécaniques aux températures élevées. Le molybdène peut provoquer la formation du trioxyde de molybdène MoO_3, composé volatile à partir de 550°C à l'air.

Les éléments réactifs : Ce sont les éléments tels que le zirconium, l'yttrium, le platine, le palladium (voire le cérium et le lanthane). Leur présence dans les alliages peut permettre d'augmenter la résistance à l'oxydation des alliages réfractaires. Leur effet a notamment été constaté dans les alliages ODS (Oxide Dispersion Strengthened) où la présence de Y_2O_3 et La_2O_3 a été reconnue pour ralentir le processus d'oxydation et améliorer la tenue de la couche à la surface de l'alliage par des mécanismes qui ne sont pas encore totalement éclaircis [42, 43, 44] :

- "Chevillage" ou "pegging" des couches protectrices d'oxydes ; dans ce cas, la formation des particules d'oxydes contenant les éléments actifs entraînerait un "ancrage" des couches d'oxydes sur l'alliage [45, 46, 47]
- L'effet mécanique n'est pas négligé puisque l'on considère que la plasticité des couches d'oxydes est améliorée par la présence d'éléments actifs, dont les produits d'oxydation contribueraient à limiter la taille des grains de Cr_2O_3.
- Modification des mécanismes de diffusion dans les couches d'oxydes, conduisant à la croissance de Cr_2O_3 par ajout d'éléments actifs est également largement commentée [48, 49]. L'incorporation d'yttrium dans la couche d'oxyde pourrait avoir deux conséquences sur la diffusion en volume et aux joints de grains des espèces Al, Cr et O ; la première découlerait de l'effet donneur de Y^{3+} se substituant à Cr^{3+}, et la seconde résulterait de la précipitation de particules dans les joints de grains de l'oxyde protecteur de type $Y_aCr_bO_3$ [47, 50, 51].
- Piégeage des impuretés présentes dans l'alliage, au niveau des particules métalliques contenant les éléments actifs, empêchant ainsi ces impuretés, de ségréger à l'interface couche d'oxyde/alliage. C'est le cas de l'yttrium qui améliore l'adhérence des couches d'oxyde en empêchant le soufre de diffuser à la surface dans les alliages Ni-Al-Cr [52].

Les résultats des travaux récents semblent attribuer à ce dernier mécanisme l'action bénéfique principale des éléments actifs [53, 54, 55].

Les industriels utilisent dans leurs applications des alliages commerciaux similaires aux alliages modèles ci-dessus. Cependant, ceux-ci sont de composition plus complexe de façon à

présenter les meilleurs compromis en termes de mise en forme, tenue mécanique et résistance chimique pour leur utilisation.

I.6. Oxydation des alliages commerciaux sous air

Pour les applications industrielles, un certain nombre de nuances d'alliages bases nickel et/ou fer sont vendues sous différentes appellations commerciales. Les tableaux donnés en Annexe 3 regroupent ces alliages avec leur composition massique.

Un certain nombre de tests de corrosion a été effectué sur ces alliages afin de comparer leurs performances dans un milieu corrosif donné et à une température donnée. Ainsi, l'un des fournisseurs, HAYNES [56], a réalisé des tests d'oxydation sous air à 982 et 1093°C durant 1008 heures consistant en des cycles successifs de 168 heures (Figure I-11). La perte en métal correspond à l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde et le métal touché correspond à l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde à laquelle est ajoutée l'épaisseur de la zone d'oxydation interne (Figure I-10).

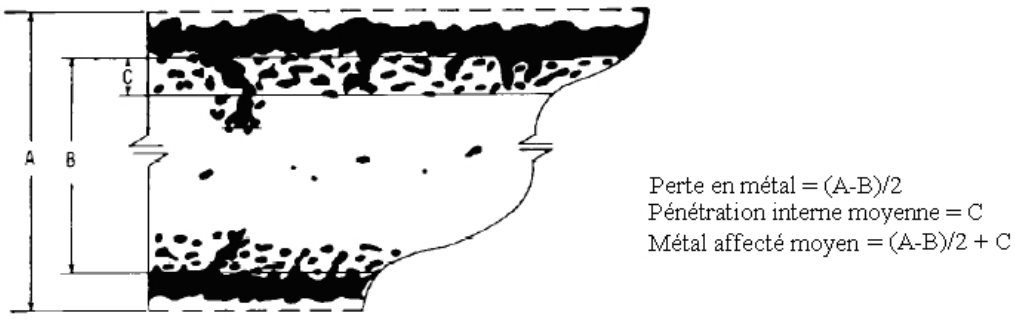


Figure I-10 : Représentation schématique de la technique métallographique utilisée pour évaluer les tests d'oxydation

Résistance à l'oxydation : Air soufflé à la vitesse de 2,1 m.s^{-1} pendant 1008 h				
	982℃		1093℃	
Alliage	Perte en métal (mils)	Métal affecté moyen (mils)	Perte en métal (mils)	Métal affecté moyen (mils)
Base nickel				
Haynes 214	0.08	0.20	0.08	0.10
Hastelloy X	0.29	0.74	1.50	2.70
Haynes 230	0.30	0.70	0.50	1.30
Inco 617	0.31	1.30	0.59	1.80
Alloy 600	0.32	0.90	1.10	1.60
alloy 625	0.32	0.72	3.30	4.80
Alloy 601	0.53	1.30	1.20	2.60
Waspaloy	0.59	3.12	1.42	5.40
HR160	0.60	5.90	1.70	10.30
Base nickel/fer				
HR120	0.30	3.70	1.20	7.70
Alloy 556	0.40	1.10	1.00	2.60
Multimet	0.40	1.30	8.90	11.60
RA 330	0.40	4.30	0.80	6.70
Alloy 800H	0.94	1.80	5.40	7.40
Base fer				
RA 85H	0.50	8.20	2.90	25.90
MA 253	1.30	2.90	0.70	8.20
316 SS	12.40	14.30	69.00	consommé

Tableau I-1 : Perte en métal et profondeur affectée par l'oxydation de différents alliages base fer et/ou nickel placés sous air à 982 et 1093°C durant 1008h (1 mils = 25,4 µm et 1 feet = 30,48 cm).

De ces données, il ressort que les alliages à base nickel sont globalement les plus résistants à l'oxydation. L'alliage base fer RA 85H et les alliages base nickel/fer ne s'oxydent pas beaucoup plus vite que les alliages base nickel mais subissent une oxydation interne plus importante principalement à 1093°C.

Dans les alliages bases nickel, deux alliages se distinguent pour leur bonne résistance aux deux températures : **Inco 617** et **Haynes 230.** Parmi les bases nickel/fer, les alliages **HR120**, **556** et **RA 330** ont des résistances similaires. Quant aux bases fer, les résultats semblent intéressants pour les alliages **MA 253** et **RA85H**.

Harper et Lai [57] ont prolongé le temps d'exposition de certains de ces alliages aux mêmes températures.

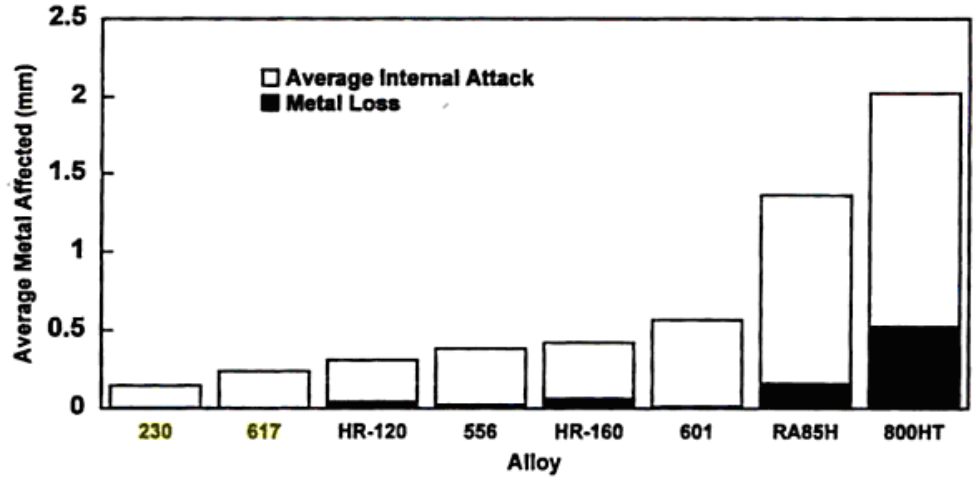


Figure I-11 : Métal affecté en moyenne pour différents alliages exposés à l'air à 982°C pendant 720 jours. Les échantillons sont refroidis à température ambiante tous les 30 jours.

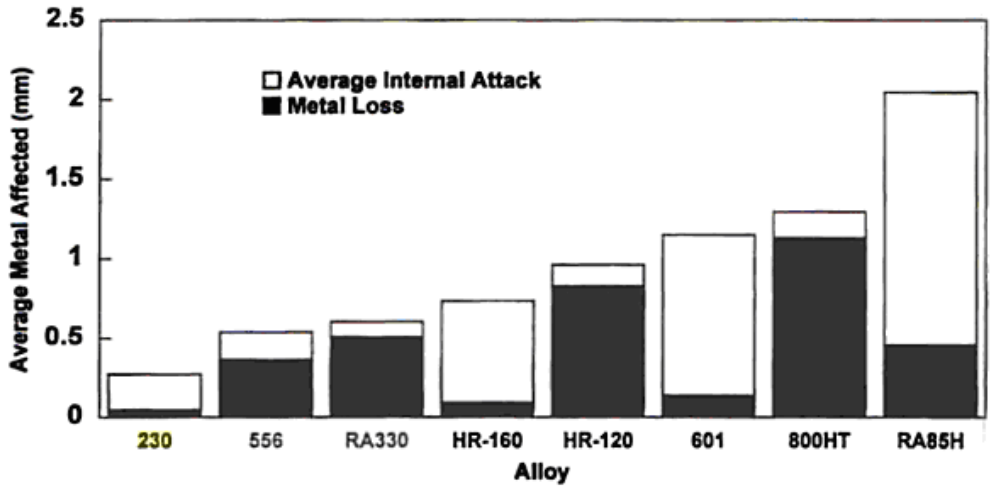


Figure I-12 : Métal affecté en moyenne pour différents alliages exposés à l'air à 1093°C pendant 360 jours. Les échantillons sont refroidis à température ambiante tous les 30 jours.

D'après cette étude (Figure I-11 et Figure I-12), l'alliage Haynes 230 est le plus résistant à l'oxydation par l'air statique à 982 et 1093°C. Les alliages Inco 617 et Haynes 556 ont une résistance correcte. L'alliage HR-120 a une bonne performance à 982°C mais moins bonne à 1093°C à l'inverse du HR-160 qui semble plus résistant à 1093°C qu'à 982°C par rapport aux autres alliages.

Les conditions d'utilisation dans lesquelles seront mis en œuvre les alliages sont assez différentes des essais standardisés. Le réacteur sera exposé à des gradients de températures, à des gaz contenant une quantité importante d'eau qui n'aura pas réagi avec les hydrocarbures, à des milieux où la pression d'oxygène peut être réduite.

I.7. Effet de la pression d'oxygène sur l'oxydation des alliages chromino-formeurs

Les auteurs ayant étudié l'effet de la pression d'oxygène sur les alliages chromino-formeurs ont mis en évidence son influence à différents stades de l'oxydation.

Duval *et al.* [58] (Figure I-13) se sont intéressés au comportement de l'alliage Inco 617 à 850°C dans des atmosphères contenant 10^{-5} et 200 mbar d'O_2, ils ont établi que l'alumine est l'oxyde majoritairement présent en surface à 10^{-5} mbar durant les 4 premières minutes d'oxydation avant que Cr_2O_3 ne devienne l'oxyde majoritaire.

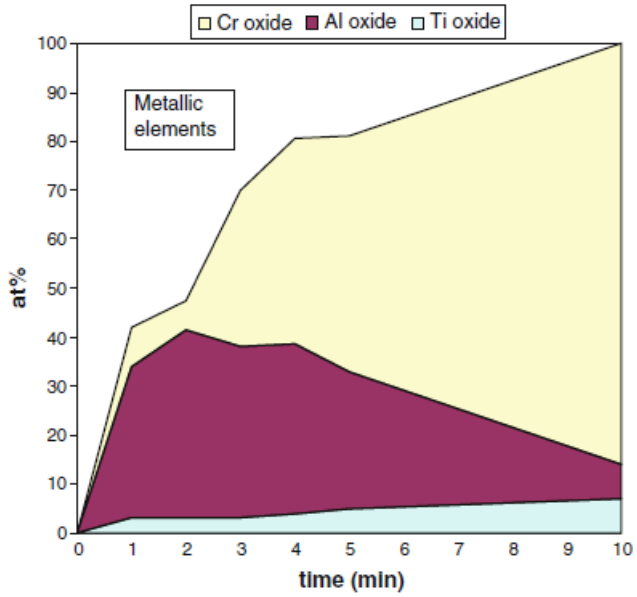


Figure I-13 : Evolution de la composition de l'oxyde de surface durant les premières minutes d'oxydation à 10^{-5} mbar d'O_2 (analyse XPS)

Toutefois, Christ *et al.* [59] ont étudié à 850°C le comportement de l'alliage Inco 617 sous air et sous faible P_{O2} et ont observé la croissance des mêmes oxydes dans les deux cas : une couche de Cr_2O_3 enrichie en titane à la surface et l'oxydation interne de l'aluminium. La faible valeur de P_{O2} permet par contre d'éviter une période initiale durant laquelle se forment des oxydes de nickel et de cobalt.

La cinétique d'oxydation et la morphologie des couches d'oxydes formées dans ces conditions ont également été abondamment étudiées. Takei *et al.* [60] ont oxydé des alliages modèles Ni20%Cr à 1100°C entre 1 et 10^{-7} Pa. Leur étude a montré que la loi cinétique sous faible P_{O2} n'est pas parabolique à 1 Pa mais présente une dépendance vis-à-vis du temps avec une puissance comprise entre 0,5 et 1. Cela résulterait de la limitation de l'approvisionnement

en oxygène à l'interface oxyde/gaz. De plus, l'oxydation sous faible P_{O2} diminue la desquamation de la couche de Cr_2O_3. L'auteur explique ce phénomène par une diffusion de l'oxygène aux joints de grains qui serait moins importante sous faible P_{O2} ce qui réduirait la croissance latérale des grains de Cr_2O_3.

Kofstad *et al.* [20, 21] ont étudié le comportement du chrome pur à 1000°C, entre 1 atm et 7 x 10^{-7} atm. Ils ont expliqué de façon similaire l'amélioration de la plasticité de la couche de Cr_2O_3 sous faible P_{O2}. Une couche qui ne rompt d'ailleurs pas dans ces conditions suite à l'oxydation du chrome même à très haute température [61]. De plus, la vitesse d'oxydation sous faible P_{O2} semblerait plus importante que sous 1 atm d'O_2. Rabbani *et al.* [62] confirment l'influence mentionnée par Kofstad. Ces auteurs ont en effet déterminé les vitesses d'oxydation d'alliages bases nickel sous $P_{O2} = 10^{-16}$ bar à 930°C. Leurs résultats montrent que les constantes cinétiques étaient sensiblement plus élevées sous faible P_{O2}. Les auteurs attribuent cette augmentation à une oxydation interne plus importante.

Des études complémentaires sur des alliages modèles Ni-Cr (+Mn,+Y) d'Essuman *et al.* [63] révèlent également que l'épaisseur de la couche de Cr_2O_3 est plus importante dans un environnement Ar + 4%H_2 + 7%H_2O ($P_{O2} = 10^{-14}$ atm) que dans Ar + 20%O_2 à 1050°C.

Les travaux de Jo *et al.* [64] à 1050°C, ne confirment pas ce point puisque en établissant les profils d'épuisement en chrome de l'alliage Inco 617 après oxydation dans l'hélium contenant 0,45 mbar de O_2 + 3 mbar de H_2O et après oxydation à l'air, ils ont trouvé que le chrome s'épuisait plus vite sous air (Figure I-14).

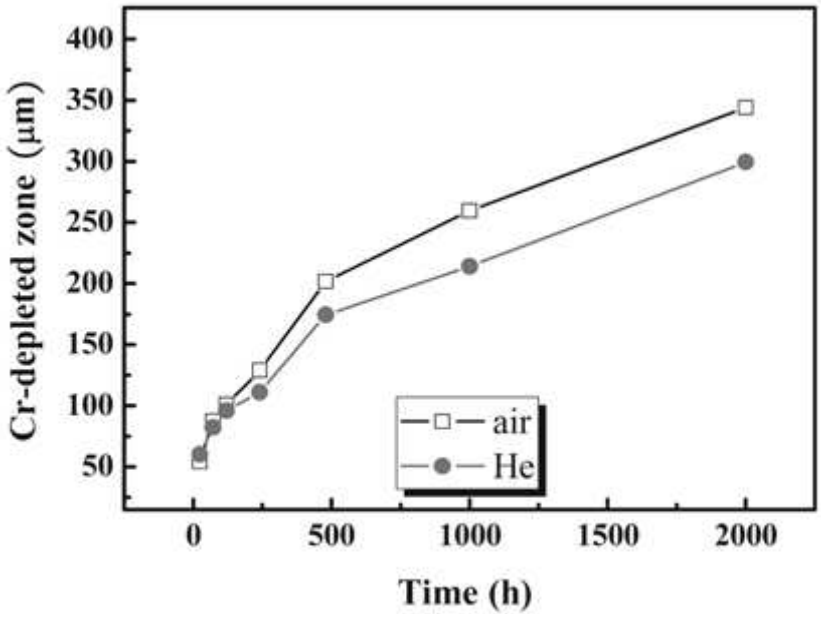


Figure I-14 : Longueur de la zone appauvrie en chrome sous air et sous He impur

Toutefois, il faut noter que la présence de Mn diminue la vitesse d'oxydation d'un alliage Ni25%Cr sous faible P_{O2} (Ar + 4% H_2 + 7% H_2O) mais l'augmenterait sous forte P_{O2} (Ar + 20%O_2). Cet effet serait dû à la ségrégation du manganèse aux joints de grains de Cr_2O_3 et donc au ralentissement de la diffusion de l'oxygène sous faible P_{O2}. Egalement, l'utilisation de marqueurs de type ^{18}O indique que la croissance de Cr_2O_3 est interne sous faible P_{O2} (Ar + 4% H_2 + 7% H_2O) et externe sous forte P_{O2} (Ar + 20%O_2).

Enfin, les mécanismes de croissance de Cr_2O_3 ont été étudiés par Guillou *et al.* [65] sur un alliage base nickel, l'alliage HAYNES 230 qui sera étudié dans ce travail. Les essais se déroulent sous faible P_{O2} (hélium contenant des traces d'H_2 et H_2O). L'utilisation de la technique de photoélectrochimie a mis en évidence que la chromine qui se développe à 850°C dans ce milieu présente les deux types de semiconductivité (n et p) indiquant une structure duplexe de la couche avec un contrôle de la croissance, dans la partie interne, par le chrome interstitiel et, dans la partie externe, par la lacune de chrome. Par conséquent l'oxydation sous faible pression d'oxygène tendrait à privilégier la formation d'une chromine semi-conductrice de type n à la surface des alliages chromine formeurs.

I.8. Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température des alliages chromino-formeurs

L'application SMR implique le contact entre la vapeur d'eau et le réacteur métallique aussi bien dans la partie échangeur thermique que dans la partie synthèse du gaz. Ceci conduit naturellement à s'intéresser à l'influence de la vapeur d'eau sur le phénomène d'oxydation.
La molécule d'eau est très stable à haute température au regard de sa réaction de formation et de son énergie libre :

$$2\ H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} = 2\ H_2O_{\,(g)}$$

$$\Delta_r G° = -119{,}15 - 26{,}94T\ (J/mol)\ \text{à}\ 1000°C$$

$$\text{soit}\ K = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 . P_{O_2}} = 3{,}68.10^{14}$$

Dans un mélange contenant des proportions équivalentes d'hydrogène et d'eau, l'équilibre fixe une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-14} atm sous 1 bar à 1000°C. Lorsque l'eau est ajoutée seule dans l'atmosphère oxydante (Ar-H_2O), comme on peut fréquemment le voir

dans la littérature, la pression d'oxygène est alors de l'ordre de 10^{-5} atm sous 1 bar à 1000°C. Par conséquent, la quantité de dioxygène libérée par la seule réaction de dissociation de l'eau est certes faible, mais largement suffisante dans la plupart des cas pour oxyder le fer (Figure I-15) et *à fortiori* le chrome contenu dans les alliages dédiés aux applications haute température.

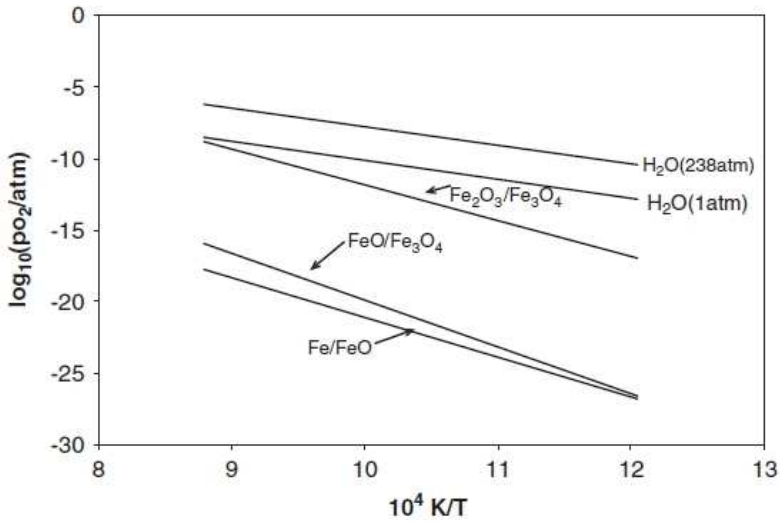


Figure I-15 : Pressions partielles d'oxygène à l'équilibre calculées pour la vapeur d'eau pure aux pressions indiquées

La présence de vapeur d'eau dans une atmosphère contenant de l'oxygène peut modifier la cinétique d'oxydation des alliages de deux façons :

- Par la formation d'hydroxydes métalliques
- Par la modification des processus de transport des espèces dans la couche d'oxyde : diffusion d'hydrogène sous forme H^+, H_2, OH^- ou H_2O

I.8.a. *Formation d'hydroxydes métalliques*

Un certain nombre d'oxydes métalliques peuvent former des composés volatiles par réaction avec la vapeur d'eau (Figure I-16). Les hydroxydes les plus volatiles sont ceux de chrome et de silicium.

Reaction	$\Delta G^\circ = A + BT$ (J)	
	A	B
$FeO(s) + H_2O(g) = Fe(OH)_2(g)$	175,700	−31.4
$Fe_3O_4(s) + 3H_2O(g) = 3Fe(OH)_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	818,400	−193
$Fe_2O_3(s) + 2H_2O(g) = 2Fe(OH)_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	663,300	−200
$NiO(s) + H_2O(g) = Ni(OH)_2(g)$	219,000	−50.7
$Cr_2O_3(s) + 2H_2O(g) + \frac{3}{2}O_2(g) = 2CrO_2(OH)_2(g)$	53,500	45.5
$Al_2O_3(s) + 3H_2O(g) = 2Al(OH)_3(g)$	220,000	−14.7
$SiO_2(s) + 2H_2O(g) = Si(OH)_4(g)$	47,900	72.3

Figure I-16 : Energies libres standard pour les réactions de formation des hydroxydes [2]

Les études de Ebbinghaus [66] et plus récentes de Opila [67] ont permis d'établir que, dans le système Cr-O-H, l'espèce volatile prédominante est $CrO_2(OH)_2$ pour des températures inférieures à 1400°C. La formation de ces espèces peut conduire à l'évaporation de la couche protectrice et donc à l'accélération de la vitesse d'oxydation.

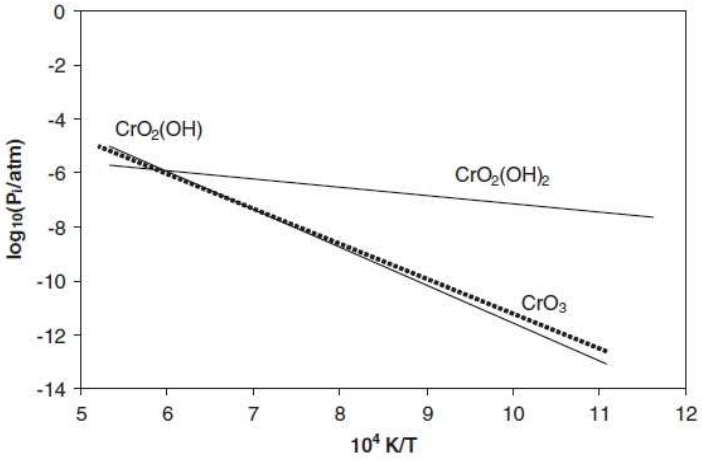


Figure I-17 : Pressions de vapeur de différentes espèces volatiles en fonction de la température calculées pour P_{O2} = 0,21 atm, P_{H2O} = 0,04 atm en utilisant les données de Ebbinghaus et Opila [66,67]

I.8.b. *Rôle de la vapeur d'eau dans les réactions à l'interface oxyde/gaz*

Galerie *et al.* [68] ont proposé un modèle décrivant les réactions à l'interface oxyde/gaz entre la couche d'oxyde et $H_2O(g)$:

$$H_2O_{(g)} + S = OH_S + \frac{1}{2}H_{2(g)}$$

$$OH_S = O_S + \frac{1}{2}H_{2(g)}$$

où S est un site d'adsorption à la surface de l'oxyde dans ces réactions. Si on considère les énergies de liaisons, on peut indiquer que l'enthalpie libre associée à la première réaction est similaire à celle de la dissociation d'O_2. Par contre, l'enthalpie de la seconde réaction est plus importante et constitue ainsi la barrière d'énergie contrôlant la vitesse du processus.

Lorsque le nickel et le fer sont en présence de vapeur d'eau pure, les données de cinétique d'oxydation révèlent que FeO et NiO croissent suivant une cinétique linéaire et à une vitesse nettement plus faible dans la vapeur d'eau pure que sous air (Figure I-18) [68, 69]. En effet, dans le cas de ces deux oxydes, les processus interfaciaux contrôlent la cinétique car la diffusion dans l'oxyde est très rapide. La vitesse d'oxydation de NiO est très dépendante de la pression d'oxygène et il faut aussi considérer la réduction de la P_{O2} pour interpréter ces données.

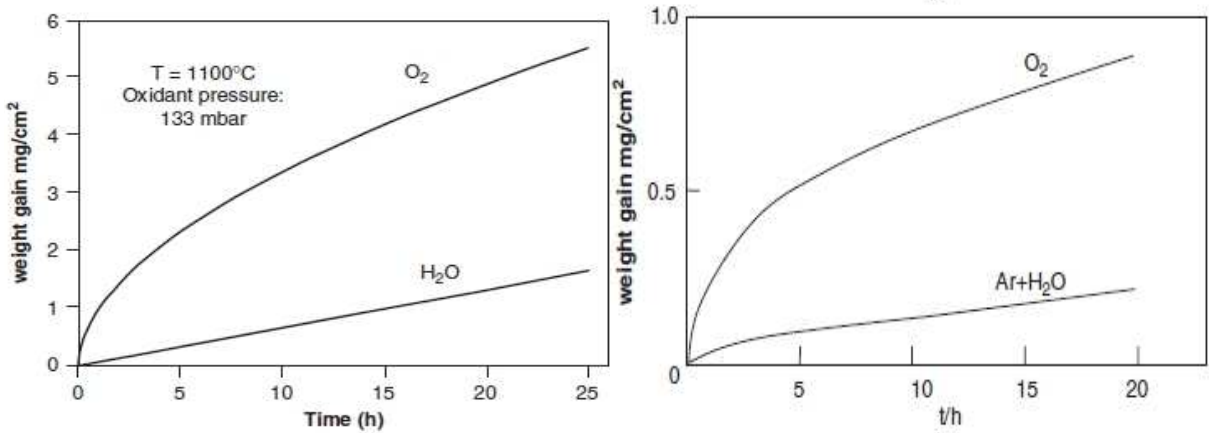


Figure I-18 : Cinétique d'oxydation du nickel à 1100°C (a) [68] et cinétique d'oxydation du fer à 550°C (b) [69]

I.8.c. *Rôle de la vapeur d'eau sur les mécanismes de croissance de la chromine*

Les études effectuées sur des alliages binaires Fe-Cr dans des mélanges de gaz O_2/H_2O [70] sont les plus manifestes de l'effet de l'eau. Celle-ci accélère nettement l'apparition du break-away (Figure I-19). La consommation plus rapide du chrome suite à la volatilisation est considérée comme responsable de l'appauvrissement en chrome dans l'alliage et donc de l'enrichissement rapide en fer, lui retirant son effet protecteur. Ce phénomène apparait d'autant plus vite que le taux d'humidité est élevé et que la réserve initiale en chrome dans l'alliage est faible.

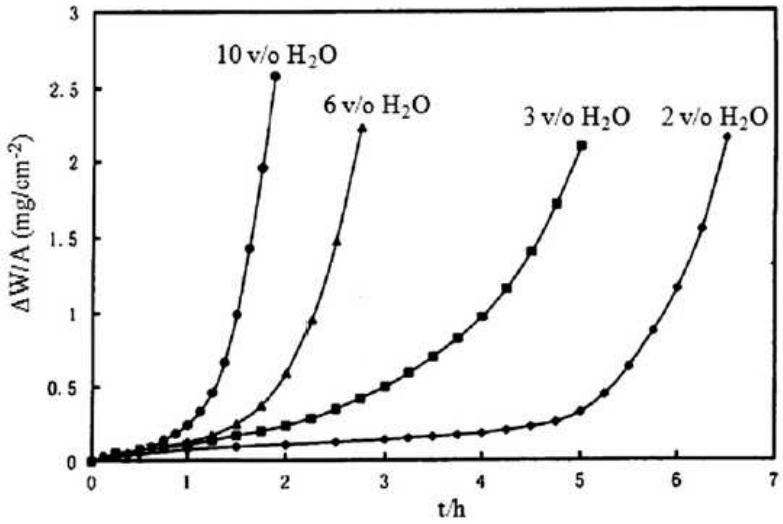


Figure I-19 : Cinétiques d'oxydation pour des alliages Fe-15Cr dans un mélange O_2/H_2O à 900°C [70].

Essuman *et al.* [71] ont, également, étudié le comportement d'alliages modèle de type FeX%Cr (avec X = 10, 20 ou 25) dans des mélanges Ar + (O_2 et/ou H_2O) à 1050°C (Figure I-20) : le chrome s'oxyde à l'interface « interne » dans le cas d'un alliage Fe10%Cr traité sous Ar + 7%H_2O + 4%H_2. Un alliage Fe20%Cr oxydé sous Ar + 7%H_2O + 4%H_2 se recouvre d'une couche de Cr_2O_3 protectrice croissant avec une vitesse d'oxydation plus élevée que sous Ar + 20%O_2.

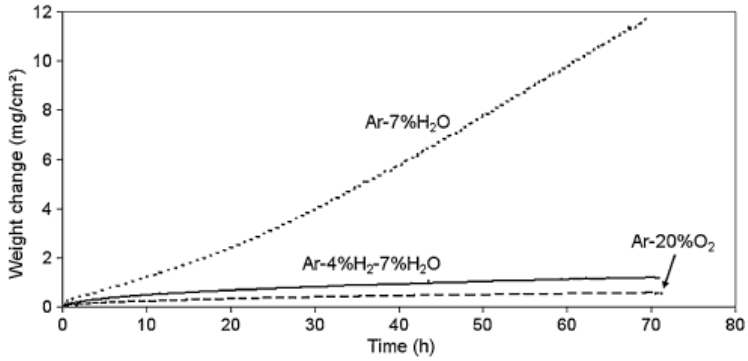
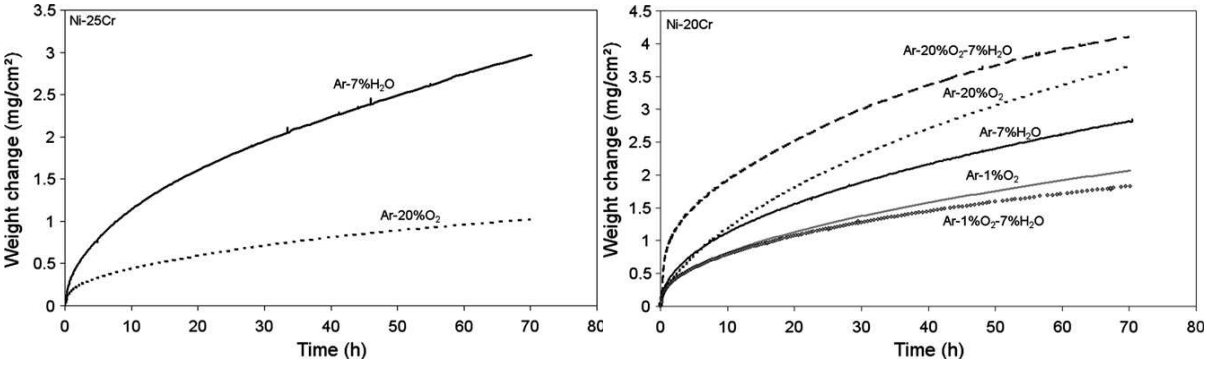


Figure I-20 : Variation de masse en fonction du temps d'un alliage Fe-20%Cr sous différentes atmosphères à 900°C [71]

Les études menées sur les alliages NiCr [63] montrent une nouvelle fois que la présence d'eau dans l'atmosphère oxydante a tendance à augmenter la cinétique d'oxydation, notamment dans le cas d'un alliage Ni-25Cr (Figure I-21-a). Toutefois, lorsque les teneurs en chrome sont limites (borderline), le caractère chromine formeur a plus de mal à s'exprimer et des oxydes de nickel peuvent apparaitre conduisant à des cinétiques plus difficile à interpréter (Figure I-21-b).

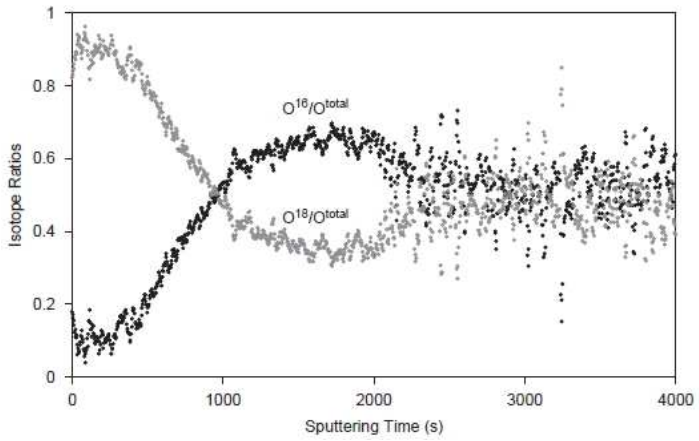


a b

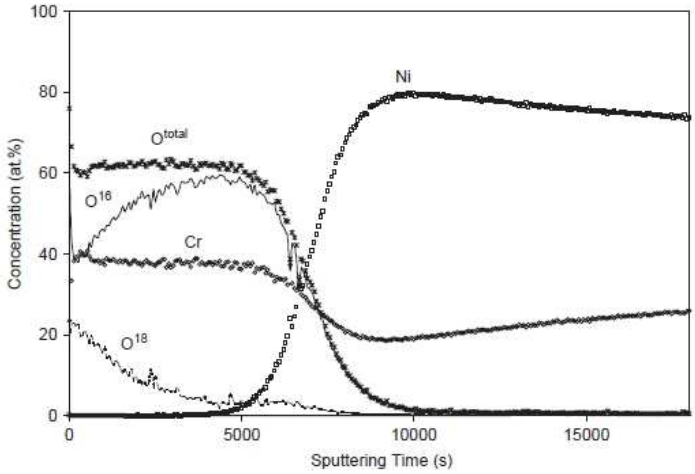
Figure I-21 : Variation de masse en fonction du temps durant l'oxydation isotherme d'un alliage Ni-a) 25%Cr et b) 20%Cr dans différentes atmosphères à 1050°C [63]

Asterman *et al.* a étudié l'oxydation de l'alliage 304 (Fe-18Cr-8Ni) dans des mélanges O_2/H_2O à 600°C [72,73]. Il a été largement constaté que l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau et de la vitesse du flux de gaz provoquait également une accélération de la prise de masse des alliages. De même que précédemment, cette oxydation accélérée serait le résultat de la diminution du rapport Cr/Fe dans la couche d'oxyde résultant de la vaporisation de la chromine en hydroxyde.

Des études menées par Michalik *et al.* [74] et Quadakkers *et al.* [75] indiquent que, sur des alliages base chrome ou sur du chrome pur, l'adhérence de la couche de chromine se trouve améliorée en présence de vapeur d'eau. De plus, les études relatives à l'oxydation d'alliages Fe-15%Cr [76] et Ni-25%Cr [63] et utilisant des traceurs isotopiques de l'oxygène, ^{18}O, a montré que la présence de vapeur d'eau modifiait le mode de croissance de la couche d'oxyde. En effet, dans l'étude de J. Zurek *et al.* [63], après un traitement d'oxydation en deux étapes (sous Ar + $^{16}O_2$ puis sous Ar + $^{18}O_2$), la distribution des isotopes (Figure I-22.a) s'avère caractéristique d'une croissance cationique de la couche. Le même traitement d'oxydation réalisé dans un mélange oxydant $Ar/H_2/H_2O$, conduit à une distribution des radioéléments représentative d'une croissance anionique et cationique (Figure I-22.b). La présence de vapeur d'eau favorise donc le transport de l'oxygène dans Cr_2O_3.



(a)



(b)

Figure I-22 : Profils isotopiques de l'oxygène mesuré par SNMS après oxydation à 1050°C de Ni-25Cr [63]. (a) première étape 30 minutes dans Ar-20% $^{16}O_2$, seconde étape 2h dans Ar – 20% $^{18}O_2$. (b) première étape 30 minutes dans Ar-20% $H_2{}^{16}O$, seconde étape 2h dans Ar – 20% $H_2{}^{18}O$

Ce changement de mode de croissance s'accompagne d'un changement de la taille des grains dans la couche de Cr_2O_3 [63]. La couche formée sous Ar/O_2 possède de grands grains colonnaires (Figure I-23.a) ; tandis que sous $Ar/H_2O/H_2$, les grains d'oxyde sont très fins (Figure I-23.b). Il est possible que la diminution de la taille de grains résulte, également, d'une croissance interne de la couche.

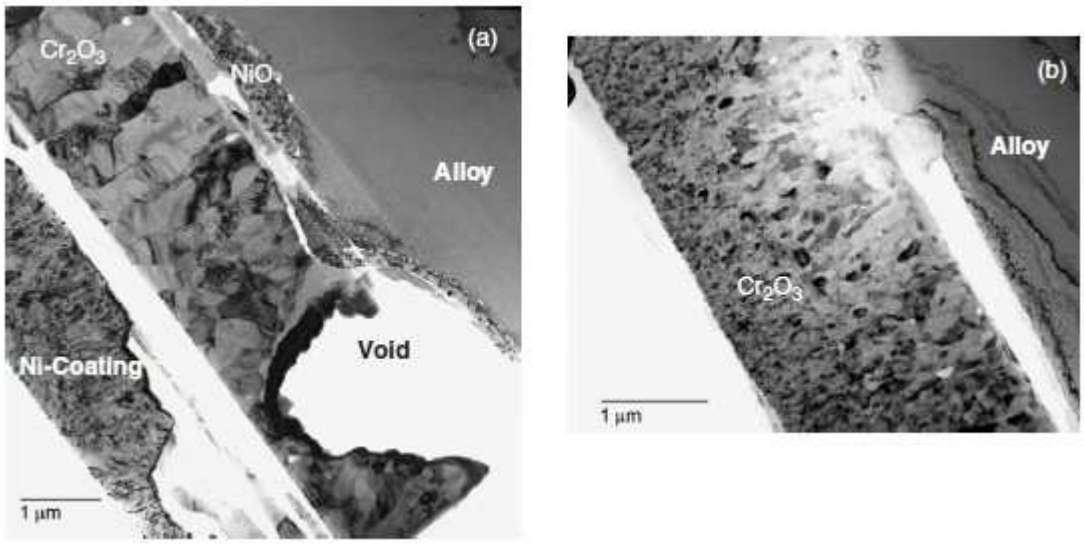


Figure I-23 : Images MET de sections de couche de Cr_2O_3 développées sur Ni-25Cr à 1050°C dans (a) Ar/O_2 (b) $Ar/H_2/H_2O$ [63]

La technique de photoélectrochimie a été utilisée par Srisrual *et al.* [77] sous vapeur d'eau diluée dans l'argon (20%) et L. Marchetti *et al.* sous vapeur d'eau à forte pression [78] et a permis de révéler que la couche de Cr_2O_3 est de type n dans ces conditions. Ce résultat implique un contrôle de la diffusion par les défauts de type chrome interstitiel ou/et lacune d'oxygène.

La forme sous laquelle la vapeur d'eau est présente dans la couche d'oxyde est difficile à évaluer. Il a été mis en évidence que le transport d'oxygène et d'hydrogène dans la couche était simultanée [79,80] mais cela ne révèle pas si la vapeur d'eau est sous forme moléculaire (H_2O_{ads}) ou ionique (OH^- ou H^+).

Ce sont les nuances commerciales HAYNES 120 (base Ni/Fe) et HAYNES 230 (base Ni) qui ont été choisies dans le cadre du projet Loki-R au regard de la synthèse bibliographique établie ici. Ces données ont en effet montré que ces alliages ont généralement un comportement très satisfaisant en oxydation (Paragraphe 1.6). Leurs compositions semblent optimisées pour apporter une résistance élevée à la fois en oxydation en présence de vapeur d'eau et en conditions carburantes (Metal Dusting). En outre, leur haute teneur en chrome (>25 at.%) doit leur permettre de compenser l'oxydation de la chromine en hydroxyde volatil et leur haute teneur en nickel, un élément ne formant pas de carbure, doit leur garantir une résistance satisfaisante au Metal Dusting.

Par anticipation aux résultats des tests d'oxydation en condition oxydante (chapitre III), la solution consistant à allonger, par le biais d'un revêtement, la durée de vie de l'alliage le moins

résistant des deux (HR120) a été étudiée. Les éléments chrome, aluminium ou silicium sont couramment ajoutés à la surface des alliages pour répondre à ce besoin. Cependant, la faisabilité et l'intérêt de déposer ces éléments à la surface de l'alliage Fe-Ni-Cr doivent être évalués. Pour cela il a été choisi d'élaborer des revêtements en équilibre thermodynamique avec les substrats choisis de façon à garantir leur stabilité lors d'expositions prolongées à haute température. La technique de pack-cémentation est un traitement de surface par diffusion qui doit permettre d'atteindre cet objectif. La partie suivante décrit de manière plus détaillée cette technique de dépôt chimique en phase vapeur.

I.9. Les revêtements protecteurs de l'oxydation haute température réalisés par pack-cémentation

L'intérêt des revêtements métalliques repose sur leur aptitude à former, dans les conditions d'utilisation, des oxydes plus protecteurs que ceux formés par l'alliage de base.
Cependant, le choix d'un procédé de dépôt implique de considérer :

- la compatibilité chimique avec le substrat
- la tenue mécanique du système composite
- la géométrie du substrat

La méthode de dépôt chimique par voie gazeuse (CVD) est celle qui est industriellement privilégiée pour ce type de revêtement. Elle inclut le procédé de cémentation en caisse ou pack-cémentation qui a été choisi dans le projet LokiR notamment pour sa facilité de mise en œuvre et sa capacité à revêtir de façon homogène des substrats de forme complexe.

I.9.a. *Généralités sur la technique CVD (Chemical Vapor Deposition)*

Les techniques de dépôts chimiques en phase gazeuse recouvrent un ensemble de procédés qui consistent à produire un dépôt à partir d'une réaction chimique mettant en jeu un composé gazeux du métal à déposer. La réaction peut être soit homogène au sein du gaz, soit hétérogène au contact de la surface du substrat, soit encore catalysée par le substrat.

$$A(g) + B(g) \rightarrow C(\text{dépôt solide}) + D(\text{volatile})$$

De manière générale, on considère que le dépôt chimique en phase gazeuse est la résultante de plusieurs processus concomitants interdépendants les uns des autres, à savoir :

1 – La diffusion en phase gazeuse des réactifs vers le substrat,

2 – L'adsorption d'une ou de plusieurs espèces gazeuses à la surface du substrat,

3 – La réaction chimique, nucléation, germination,

4 – La diffusion dans le substrat des atomes déposés à la surface (si la température est suffisamment élevée et si la diffusion à l'état solide est possible),

5 – La désorption de produits volatiles formés lors de la réaction chimique,

6 – La diffusion de ces produits volatiles à travers la couche limite vers la phase gazeuse.

C'est toujours l'étape la plus lente qui impose la vitesse du processus global.

I.9.b. *Les procédés « statiques » : cémentation en caisse ou pack-cémentation*

Le procédé de cémentation en caisse ou pack cémentation consiste à mettre en présence la pièce à traiter (substrat) avec un mélange de poudre (le cément) contenu dans une enceinte close (la caisse). L'ensemble est placé sous couverture de gaz inerte, réducteur ou sous vide, puis chauffé à une température comprise entre 600 et 1300°C pendant quelques heures. Le cément génère alors un mélange gazeux qui réagit avec le substrat en y dissolvant l'élément chimique souhaité. Cette technique est donc un traitement de surface basée sur une réaction chimique et sur la diffusion d'élément(s) chimique(s) en phase vapeur et en phase solide.

Composition du cément : Le cément contient trois constituants principaux :

- Le donneur, qui apporte l'élément d'addition choisi sous forme de corps pur élémentaire (Al, Cr, Si, Ti, ,Ge,B,…), de composés défini (NiAl,….) ou de solution solide (Fe-Cr, Fe-Si,…).
- L'activant, composé halogéné susceptible de réagir avec le donneur pour former une ou des espèces gazeuses de l'élément d'addition. Les activants les plus courants sont NaF, NaCl, NH_4F, NH_4Cl, et CrF_2.
- Le diluant, oxyde inerte dans les conditions de l'expérience (Al_2O_3 ou Cr_2O_3) pour éviter le frittage de la poudre.

Les proportions les plus courantes de ces 3 constituants se situent dans les fourchettes suivantes (pourcentages massiques) : donneur 20 – 40 %, activant env. 5 %, diluant 55 – 75 %. Notons qu'un cément où le donneur est présent sous forme de corps pur élémentaire d'activité thermodynamique unité, est appelé cément haute activité. Au contraire, un cément où le donneur est un alliage est appelé cément basse activité.

Etapes réactionnelles : Les différentes étapes intervenant dans le processus de formation du revêtement sont récapitulées à la figure suivante (Figure I-24) :

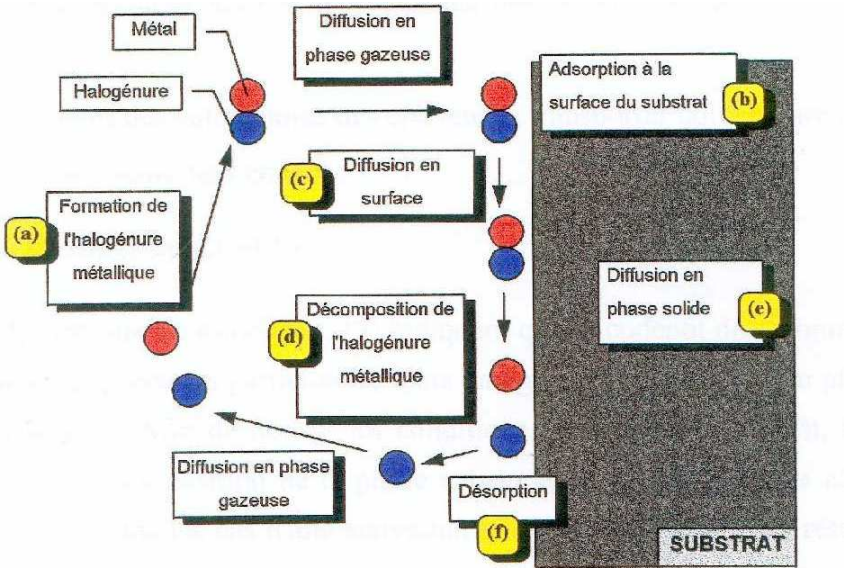


Figure I-24 : Schéma du mécanisme de dépôt et de diffusion lors du procédé de pack-cémentation [81]

L'environnement gazeux : Dans l'enceinte réactionnelle, deux gaz sont habituellement utilisés : l'hydrogène ou l'argon. Le premier, de par sa grande diffusivité, facilite les échanges thermiques et massiques, de plus, il participe à certaines réactions comme celle de réduction des halogénures. Ces atmosphères peuvent être modifiées par l'addition d'autres gaz, eux-mêmes intervenant dans le processus réactionnel (par exemple du méthane).

Préparation de surface : Comme dans tout traitement de surface, la préparation de surface est essentielle. Le plus souvent, on procède à un dégraissage suivi d'un sablage. De plus en plus, des traitements de revêtements en plusieurs étapes se développent, la chromisation étant précédée d'un dépôt électrolytique ou thermochimique.

Aspect thermodynamique : L'une des premières études à mener lorsque l'on veut réaliser un dépôt par cémentation est l'étude thermodynamique du système. En effet, la thermodynamique permet de prévoir les compositions et la proportion des différentes espèces participant à l'état de quasi-équilibre qui existe dans le réacteur de packcémentation (conditions fixées de température, pression, volume, quantité de matière,...). De plus, elle permet de définir l'étendue des domaines de stabilité des phases solides désirées quand les bases de données sont disponibles et précises.

La procédure employée classiquement consiste à calculer dans un premier temps la composition de la phase gazeuse générée par l'équilibre entre les molécules précurseurs de gaz (*activant halogéné*) et les éléments constitutifs de l'alliage donneur. Dans un deuxième temps, le calcul de l'équilibre entre le mélange gazeux ainsi obtenu et le substrat métallique permet de déterminer les phases constitutives du dépôt susceptibles de se former [82, 83, 84, 85].

Epaisseur, composition et morphologie de la couche cémentée : Dans la mesure où les procédés de dépôt se déroulent à haute température, les processus diffusionnels en phase solide sont généralement plus lents que ceux qui impliquent les gaz. Par conséquent, la croissance des revêtements est dans la très grande majorité des cas contrôlée cinétiquement par la diffusion en phase solide.
Donc, le revêtement de pack-cémentation peut être considéré comme le résultat de l'interdiffusion entre le ou les éléments déposés et ceux du substrat.

Très schématiquement, les couches formées s'organisent en deux zones, étant entendu que ces deux zones ne sont pas toujours présentes et qu'une même zone peut présenter plusieurs phases (Figure I-25).

- Une zone interne qui se développe au niveau de son interface avec le substrat par diffusion des éléments à déposer. On retrouve dans cette zone tous les éléments de l'alliage.

- Une zone externe qui se développe au niveau de son interface avec le cément par rétro-diffusion des éléments de l'alliage. Cette zone peut renfermer des inclusions de cément.

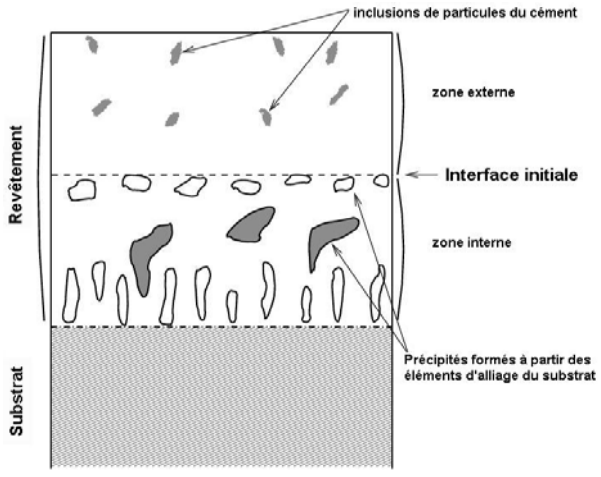


Figure I-25 : Morphologie de la couche cémentée [86]

Dans un système comportant peu d'éléments, la nature de la couche cémentée peut être appréhendée au regard du diagramme de phases concerné (solution solide, composés définis). Lorsque le nombre d'éléments est élevé, il devient souvent nécessaire de connaitre ou de déterminer les activités des éléments dans les différentes phases pour comprendre le résultat du dépôt. On cherche généralement à retracer le gradient d'activité de l'élément déposé à partir des phases obtenues dans le revêtement. L'intérêt est d'utiliser ensuite ces phases comme donneur lorsque l'on souhaite obtenir la phase d'activité inférieure en surface du substrat.

Les éléments qu'il est intéressant de déposer sont les mêmes que ceux qui apportent la résistance à l'oxydation dans les alliages (chrome, aluminium et silicium). Le paragraphe suivant présente les natures de revêtement qui peuvent être obtenus lorsque le chrome et l'aluminium sont déposés sur des substrats à base de fer et/ou de nickel. Ensuite, les modifications apportées par ajouts d'éléments aux revêtements d'aluminisation, très utilisés dans les applications industrielles et aéronautiques pour améliorer le comportement en oxydation du système composite, sont abordées. Les revêtements à base de silicium ne seront pas développés car ils sont peu appliqués sur des substrats de type bases fer et/ou nickel à cause d'une mauvaise compatibilité. Toutefois, cet élément peut être codéposé en faible quantité de façon à optimiser le comportement des deux précédents.

I.9.c. *Nature des éléments à déposer*

Dépôt de chrome : La chromisation du fer pur se traduit par la diffusion du chrome dans le fer. L'existence, à la température de traitement, d'une phase austénitique en-dessous de 13% de chrome, provoque une rupture dans le profil de concentration, la diffusion du chrome étant plus rapide dans la phase ferritique que dans la phase austénitique.

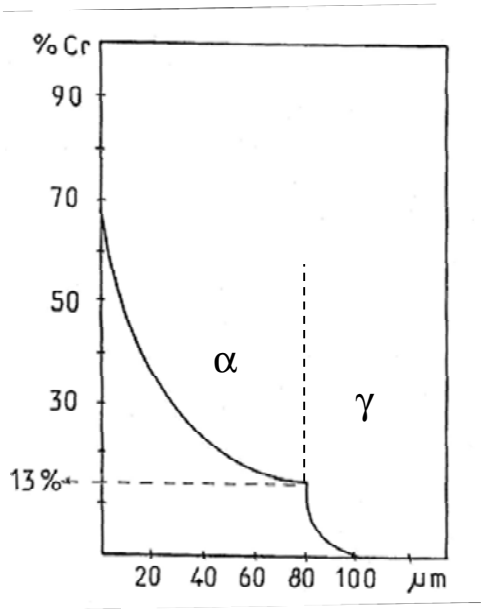


Figure I-26 : Profil de concentration en chrome d'une couche chromisée sur fer pur (avec décrochement à 13% de chrome) [87].

La chromisation des aciers ferritiques et martensitiques, inoxydables ou non, conduit respectivement à l'obtention d'une couche de diffusion de chrome de structure α (Cr,Fe) et d'une couche superficielle de carbure qui peut-être simple ($M_{23}C_6$) ou double ($M_{23}C_6/M_7C_3$) suivant la teneur en carbone des substrats considérés. La Figure I-27 présente le résultat de la chromisation d'un acier T-91 à 9% de chrome réalisée à 980°C.

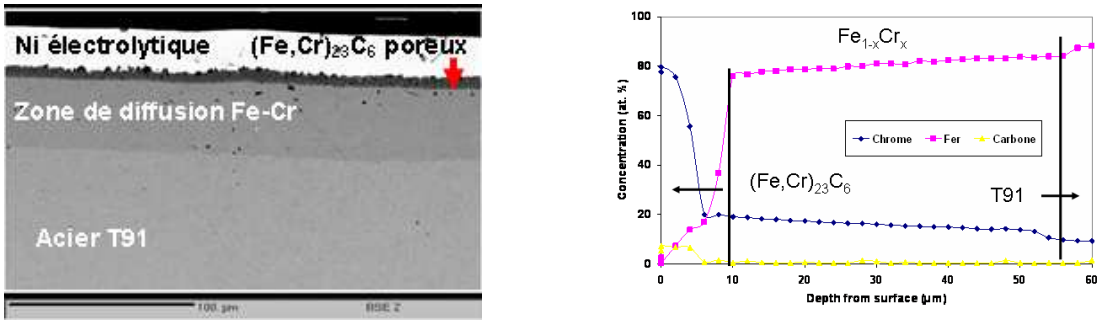


Figure I-27 : Section métallographique (MEB) et profil de diffusion (WDS) des éléments majeurs dans l'épaisseur de revêtement formé à partir du "pack" suivant : $75Fe_{30}Cr_{70} – 25Al_2O_3$ (wt. %) et 17 mg $CrCl_3$. Le traitement a été réalisé à 980°C pendant 4 h [88]

La chromisation des aciers inoxydables austénitiques se révèle plus délicate d'interprétation compte tenu de la présence de nickel et de la possibilité de formation de phase σ. Pour certaines conditions opératoires, la couche s'organise en une zone externe en phase σ avec quelques inclusions de cément et une zone interne d'épaisseur analogue en phase α (Fe,Cr)

avec une teneur de 35 à 40% de chrome. Un dépôt électrolytique de nickel préalable permet, dans certains cas, d'éviter la formation d'une couche en phase σ.

La chromisation du nickel et de ses alliages peut conduire à une couche composée d'une phase γ Ni/Cr si l'activité en chrome du cément est contrôlée, par exemple en l'alliant à un autre élément. Si la chromisation est non ménagée, la couche externe est formée de la phase αCr.

En utilisant des céments Cr-Si, Rapp *et al.* [89] ont montré qu'il est possible d'enrichir de 3% en silicium la phase ferritique recouvrant la matrice austénitique.

Dépôt d'aluminium : Comme on peut l'observer sur les diagrammes de phase Fe-Al et Ni-Al (Annexe 4), l'aluminisation du fer et du nickel peut conduire à la formation de différentes phases intermétalliques : $FeAl_3$, Fe_2Al_5, $FeAl_2$, FeAl, Fe_3Al, Al_3Ni, Ni_2Al_3 et NiAl ainsi qu'à des solutions solides.

Les aluminisations sur les alliages base fer et nickel sont généralement répertoriées en deux grandes classes :

- L'aluminisation « haute activité » : l'activité de l'aluminium contenu dans le donneur est élevée, généralement égale à 1, et conduit à développer des aluminures riches en aluminium et fragiles tels que Ni_2Al_3 [90] ou Fe_2Al_5 [91]. Durant le procédé, la température est comprise entre 600 et 900°C et le revêtement croit uniquement par diffusion de l'aluminium dans l'alliage.
- L'aluminisation « basse activité » : l'activité de l'aluminium est suffisamment faible pour développer les phases FeAl [92] et NiAl [90] plus ductiles que les aluminures obtenus par le traitement « haute activité ». La température appliquée est élevée, entre 950 et 1100°C, et le revêtement se construit majoritairement par diffusion externe des éléments d'alliage.

Dépôts d'aluminium modifiés : Le comportement en oxydation des revêtements d'aluminures peut être amélioré par l'introduction d'éléments tels que le chrome ou le silicium, de métaux nobles comme le platine ou le palladium ou bien d'éléments réactifs tels que l'hafnium, l'yttrium ou le zirconium. Ces revêtements d'aluminures modifiés concernent, en grande majorité, les alliages à base de nickel qui seront les seuls considérés dans la suite de cette partie.

Les revêtements d'aluminures modifiés par le chrome se forment par chromisation suivi d'une aluminisation ou par codéposition mais ce second cas est plus difficile à réaliser et donc plus

rarement appliqué [93]. La microstructure du revêtement n'est pas beaucoup modifiée par l'ajout de chrome. Dans la structure β-NiAl, le chrome se substitue en solution solide au nickel et peut former des particules d'αCr [94]. La limite de solubilité atteint environ 10at.% selon Dupin *et al.* [95] et 15 at.% selon Huang *et al.* [96] à la température du palier eutectique estimée à 1468°C. Le chrome permet principalement d'accroitre la résistance en corrosion du revêtement et d'accélérer la vitesse de transition entre les alumines métastables et l'alumine stable en oxydation [97].

De même, le silicium se place en solution solide dans l'aluminure jusqu'à 20 at.% [98] ou forme des phases de types Al_3FeSi ou $AlNi_2Si$ [99]. La présence de silicium peut permettre d'améliorer l'adhérence de la couche d'alumine [100].

Les aluminures de nickel modifiés platine font figures de dépôts protecteurs de référence sur les superalliages base nickel utilisés en aéronautique. L'addition se fait par un dépôt électrolytique de Pt avant aluminisation et les phases obtenues sont (Ni, Pt)Al et $PtAl_2$ constituant la partie externe du revêtement. Le platine a des effets bénéfiques bien connus :

- Il diminue la vitesse d'oxydation et accélère la vitesse de transition des alumines métastables en alumine α [101] ;
- Il améliore l'adhérence de la couche d'alumine en surface en augmentant le flux d'aluminium vers la surface réduisant ainsi la formation de cavités sous la couche d'oxyde [102, 103, 104] ;
- Il diminue l'effet néfaste du soufre sur la croissance de l'alumine [105, 106] ;
- Il limite la diffusion des éléments lourds du substrat dans le revêtement (Ta, Mo, W) [107, 108].

Des études effectuées sur les aluminures de nickel modifiés Pd ont montré qu'il avait des effets similaires [12].

Les effets positifs des éléments réactifs sur l'oxydation des alliages chromino-formeurs, qui ont été présentés précédemment, sont aussi valables sur les alliages alumino-formeurs. Les résultats des nombreux travaux de recherche sur l'effet des éléments tels que Hf, Zr, Y, Ce, etc. sur la croissance d'Al_2O_3 sont notamment résumés par Whittle et Stringer [109] (période 1937-1980) et par Pint [110] (période 1980-2001).

Certains auteurs ont cherché à retrouver l'effet des éléments réactifs, observés dans les alliages, dans les revêtements d'aluminure en les codéposant avec l'aluminium. Différentes études sur l'incorporation d'hafnium, de zirconium ou d'yttrium dans les revêtements ont notamment été effectuées. Elles ont montré que les éléments peuvent être incorporés par un prédépôt PVD, CVD ou sol-gel [111, 112, 113, 114], être dispersés sous la forme de particules métalliques ou d'oxyde [115, 116] ou être codéposés par pack-cémentation avec l'aluminium [117, 118, 119]. Dans l'ensemble, ces travaux montrent qu'il est difficile de contrôler les quantités d'éléments réactifs ajoutées (on recherche à déposer moins de 1at.%) et leur répartition dans le revêtement. En effet, les éléments réactifs se repartissent souvent aux joints de grains [114, 119] ou aux interfaces revêtement/alliage et oxyde/revêtement [117, 118] et dans des proportions dépassant parfois le 1 at.% [118, 119] .Toutefois, certains effets positifs ont pu être retrouvés lors de l'oxydation de revêtements dopés par des éléments réactifs. C'est le cas de Pint *et al.* [120] qui, durant des tests effectués à 1200°C, ont montré que l'addition de Zr et Y_2O_3 à NiAl permet de réduire la vitesse de croissance de l'alumine et d'améliorer son adhérence. Hamadi *et al.* [117] ont, quant à eux, trouvé que l'addition de Zr à NiAl diminue la période de transition entre l'apparition des alumines de transition et l'alumine α

I.9.d. *Montages expérimentaux de pack-cémentation*

Il existe différents types de montage de cémentation en caisse qui ont été développés en fonction de la complexité de la géométrie de la pièce, de l'élément déposé, du nombre de pièces à traiter…

Les dépôts « in-pack » : Le procédé le plus simple est d'enfouir la ou les pièces à revêtir dans le cément (Figure I-28). Dans ce montage, le dépôt se déroule de façon homogène à la surface de la pièce. On évite également l'épuisement de la phase gazeuse en espèces réactives.

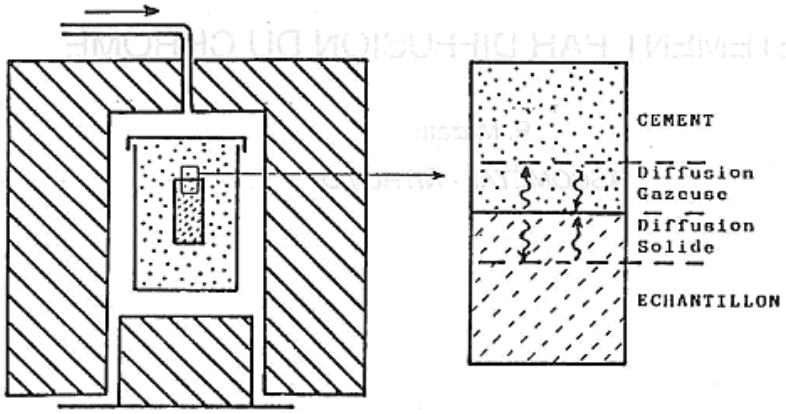


Figure I-28 : Schéma de mise en œuvre d'un traitement par cémentation en caisse [84]

L'inconvénient de ce type de montage est qu'il peut entrainer le frittage modéré de la poudre à la surface de la pièce et/ou l'incorporation des éléments du cément dans le revêtement si la diffusion en phase solide se fait majoritairement de manière externe. Il peut alors être nécessaire de placer la pièce hors du pack.

Les montages « out of pack » : Le montage (Figure I-29) est similaire à celui du montage in-pack sauf que les pièces sont suspendues au milieu du four avec le cément placé soit en dessous, soit autour des pièces. Dans ce montage, l'éloignement du cément associé à l'épuisement potentiel du gaz réactif lors de son interaction avec les parties des pièces les plus éloignées du cément conduisent à plusieurs limitations possibles [121]. Elles peuvent être d'ordre i) cinétique : la vitesse de dépôt est moins importante par rapport à celle du procédé in-pack; ii) microstructural : des gradients d'épaisseur du revêtement peuvent résulter de l'inhomogénéité de répartition du cément autour de la pièce; compositionnel : une inhomogénéité de la composition du revêtement peut être constatée entre les parties les plus proches et les plus éloignées du cément. Cette inhomogénéité peut même aboutir à l'absence de dépôt à partir d'une certaine distance du cément [122].

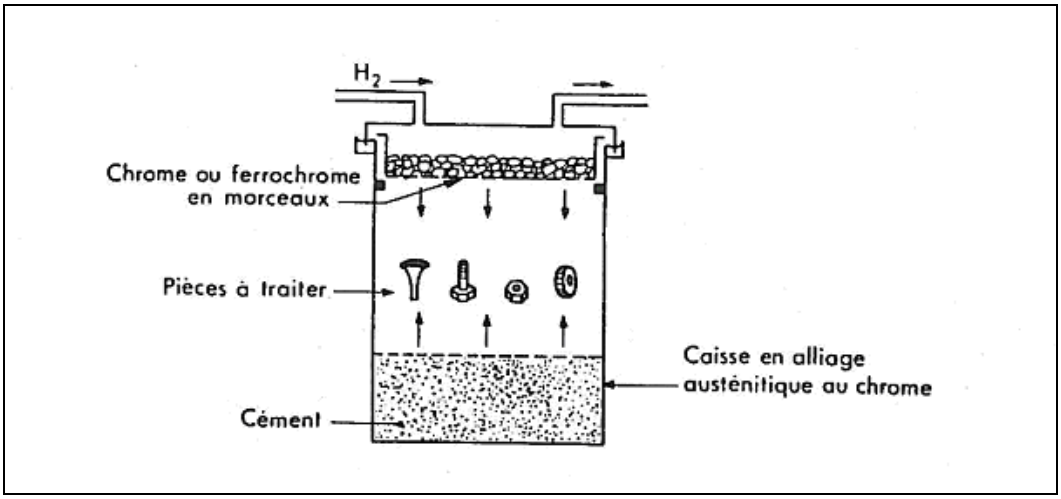


Figure I-29 : schéma d'un traitement « out of the pack » [123]

Les deux montages In- et Out-of- pack ont été et sont encore utilisés pour réaliser l'aluminisation haute et/ou basse activité des aubes de turbines aéronautiques fabriquées en alliages base nickel [124, 90, 125, 126]. Ce traitement est pratiqué suivant le procédé out-of-pack SNECMA (APVS : aluminisation phase vapeur SNECMA) avec des variantes supposées apporter la maîtrise du dépôt à l'intérieur des canaux de refroidissement des aubes [127, 128]. Toutefois, les limitations évoquées ci-dessus concernant le transport et l'épuisement de la phase gazeuse réactive restent la difficulté majeure de cette méthode qu'il convient de résoudre au cas par cas, en prenant en compte la géométrie du réacteur de dépôt et celle de la pièce à protéger, notamment la longueur et la tortuosité des canaux dont elle est constituée [122].

Conclusions

Cette étude bibliographique montre que les alliages chromino formeurs bases fer/nickel et les mécanismes de croissance de Cr_2O_3 ont déjà été largement étudiés ces dernières décennies pour des applications en milieu oxydant à haute température. Cependant, si les alliages binaires et ternaires bénéficient d'une étude phénoménologique précise et détaillée, le comportement des alliages industriels n'a généralement été étudié que de façon grossière et dans des conditions d'essai particulières. En effet, ces alliages, contenant un nombre important d'éléments d'alliage, ont chacun un comportement spécifique qui nécessite à chaque fois une nouvelle étude. De même, les revêtements protecteurs à base de chrome et d'aluminium appliqués par pack-cémentation pour la haute température sont globalement connus. Mais, leur interaction avec des substrats riches en éléments d'alliage, spécifiques et à teneurs variables pour lesquelles les données thermodynamiques ne sont pas forcément

établies, oblige à la réalisation d'une étude spécifique. C'est la raison pour laquelle ce travail de thèse a été entrepris et organisé de la façon suivante :

- dans un premier temps, classiquement, l'étude du comportement sous air à haute températures des alliages choisis dans le projet a été menée pour produire des données cinétiques spécifiques de ces alliages et proposer un modèle permettant d'estimer leur durée de vie,
- ensuite les résultats obtenus ont été exploités pour déterminer les mécanismes de croissance des couches d'oxyde et la nature des défauts présents en utilisant notamment les méthodes de marquage par l'oxygène 18 et de photoélectrochimie,
- parallèlement, des revêtements protecteurs à base de chrome et d'aluminium élaborés par pack-cémentation ont été développés et l'étude du comportement en oxydation des alliages revêtus sous air et à haute température a pu être menée pour qualifier *in fine* une gamme de matériaux destinée à l'application LokiR

Références bibliographiques

[1] W.H. GITZEN, "alumina as a ceramic material", *The American ceramic society*, Columbus, Ohio (1970)

[2] D.J. YOUNG, "High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals", Elsevier Corrosion Series, Amsterdam (2008)

[3] P. KOFSTAD, "High temperature corrosion" Elsevier applied science publishers, Londres (1988)

[4] H. HINDAM, W.W. SMELTZER, *Oxidation of Metals*, **14**, 337 (1980)

[5] K.P.R. REDDY, J.L. SMIALEK, A.R. COOPER, *Oxidation of Metals*, **17**, 429 (1982)

[6] E.W.A. YOUNG, J.H.W. DE WIT, *Solid State Ionics*, **16**, 39 (1985)

[7] F.A. GOLIGHTLY, F.H. STOTT, G.C. WOOD, *Oxidation of Metals*, **10**, 163 (1976)

[8] F.A. GOLIGHTLY, F.H. STOTT, G.C. WOOD, *Journal of Electrochemical Society*, **126**, 1035 (1979)

[9] R.E. MISTLER, R.L. COBLE, *Journal of the American Ceramic Society*, **54**, 60 (1971)

[10] A.E. PALADINO, R.L. COBLE, *Journal of the American Ceramic Society*, **46**, 133 (1963)

[11] M. W. BRUMM, H. J. GRABKE, *Corrosion Science*, **33**, 1677 (1992)

[12] P. LAMESLE, M. VILASI, P. STEINMETZ, J.M. CLAUDE, *Material Science Forum*, **251**,171 (1997)

[13] H.NAGAI, T.FUKIKAWA, K.SHOJI, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, **24**, 581 (1983)

[14] A.HOLT, P.KOFSTAD, *Solid State Ionics*, **69**, 127 (1994)

[15] M.J. GRAHAM, R.J. HUSSEY, *Corrosion Science*, **44**, 319(2002)

[16] K. HOSHINO, N.L. PETERSON, *Journal of the American Ceramic Society*, **66**, 202 (1983)

[17] D.R. KINLOCH, PhD thesis, University of Delaware, University microfilms, MI (1970)

[18] L.C. WALTERS, R.E. GRACE, *Journal of Applied Physic*, **8**, 2331 (1965)

[19] A. ATKINSON, R.I. TAYLOR, Conference, 3rd International Conference on Transport in Nonstoichiometric Compounds, State College (1984)

[20] P. KOFSTAD, K. P. LILLERUD, *Oxidation of Metals*, **17**, 177 (1982)

[21] K. P. LILLERUD, P. KOFSTAD, "High Temperature Corrosion", 155 (1983)

[22] *C.* WAGNER, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* , **31**, 25 (1933)

[23] C. WAGNER , "Atom movements", *American Society for Metals*, Cleveland, Ohio (1951)

[24] C. WAGNER, *Progress in Solid State Chemistry*, **10**, 3 (1975)

[25] F.A. KRÖGER, "The chemistry of imperfect crystals", North-Holland, 1973

[26] H. HINDAM, D.P. WHITTLE, *Oxidation Metals*, **18**, 245(1982)

[27] J. MOREAU, J. POULIGNIER – BENARD, *L'Oxydation des Métaux*, GAUTHIER-VILLARS, Paris (1964)

[28] W.C. HAGEL, A.U. SEYBOLT, *Journal of the Electrochemical Society*, **108**, 1146 (1961)

[29] G. BERANGER, J.C. COLSON et F. DABOSI, Corrosion des matériaux à haute température, les éditions de physique (1985)

[30] C. WOOD, I.G. WRIGHT, T. HODGKIESS, D.P. WHITTLE, *Werkstoffe und corrosion*, **11** ,900 (1970)

[31] D.P. WHITTLE, G.C. WOOD, *Journal of Electrochemical Society*, **115**, 133 (1968)

[32] A. de S. BRASUNAS, J.T. GOW, O.E. HARDER, *American Society for Testing and Materials*, **46**, 870 (1946)

[33] L. MIKKELSEN, S. LINDEROTH, JB. BILDE-SORENSEN, *Material Science Forum*, **461**, 117 (2004)

[34] H.E. EVANS, D.A. HILTON, R.A. HOLM, S.J. WEBSTER, *Oxidation of Metals*, **19**, 1 (1983)

[35] J. DUNNING, DE ALMAN, JC RAWERS, *Oxidation of Metals*, **57**, 409 (2002)

[36] G. BAMBA, Y. WOUTERS, A. GALERIE, F. CHARLOT, A. DELLALI, *Acta Materialia*, **54**, 3917 (2006)

[37] A.M. HUNTZ, V. BAGUE, G. BEAUPLE, C. HAUT, C. SEVERAC, P. LECOUR, X. LONGAYGUE, F. ROPITAL, *Applied Surface Science*, **207**, 255 (2003)

[38] P. MOULIN, A.M. HUNTZ, P. LACOMBE, *Acta Metallurgica*, **28**, 745 (1980)

[39] L. COUTURE, Etude des alliages réfractaires en présence des sels alcalins sous atmosphère syngas à 900°C, Thèse de l'Université de Genoble (2011)

[40] V.P. DEODESHMUKH, S.J. MATTHEWS, D.L. KLARSTROM, *international journal of hydrogen energy*, **36**, 4580 (2011)

[41] F. RIFFARD, H. BUSCAIL, F. RABASTE, E. CAUDRON, R. CUEFF, C. ISSARTEL, N. KARIMI, S. PERRIER, *Materials Science Forum*, **595**, 1127 (2008).

[42] H. NAGAI, Y. TAKEBAYASHI, and H. MITANI, *Metallurgical Transactions*, **12A**, 435 (1981)

[43] M.J. BENNETT and D.P. MOON, "The role of active elements in the oxidation of high temperature metals and alloys", Edited by E. Lang, Elsevier Applied, London, 111 (1988)

[44] A.M. HUNTZ, "The role of active elements in the oxidation of high temperature metals and alloys", Edited by E. Lang, Elsevier Applied, London, 81 (1988)

[45] A.B. ANDERSON, S.P. MEHANDRU, J.L. SMIALEK, *Journal of Electrochemical Society*, **132**, 7, (1985)

[46] M. VILASI, M. MANSOUR-GABR, J. STEINMETZ, P. STEINMETZ, *Materials Science and Engineering A*, **96**, 247 (1987)

[47] M. VILASI, J. STEINMETZ, P. STEINMETZ, *Materials Science and Engineering A*, **120**, 161 (1989)

[48] W.J. QUADAKKERS, H. HOLZBRECHER, K.G. BRIEF, H. BESKE, *Oxidation of Metals*, **32**, 67 (1989)

[49] C.M. COTELL, G.J. YUREK, R.J. HUSSEY, D.F. MITCHELL and M.J. GRAHAM, *Oxidation of Metals*, **34**, 173 (1990)

[50] A.M. HUNTZ, G. BEN ABDERRAZIK, G. MOULIN, E. WA. YOUNG, J.H.W. DE WIT, *Applied Surface Science*, **28**, 345 (1987)

[51] K. PRZYBYLSKI, G.J. YUREK, *Journal of the Electrochemical Society*, **135**, 2 (1988)

[52] N.S. BORNSTEIN, M. A. de CRESCENTE, et J.G. SMEGGIL, *Material Science Engineering A*, **120**, 175 (1989)

[53] Y. CADORET, Thèse d'Université Paris XI (2005) « Effet du platine et du soufre sur l'oxydation des revêtements protecteurs β-NiAl à haute température. Applications aux barrières thermiques »

[54] Y. CADORET, M.P. BACCOS, P. JOSSO, V. MAURICE, P. MARCUS, S. ZANNA, *Materials Science Forum* **461**, 247 (2004)

[55] L. RIVOALAND, V. MAURICE, P. JOSSO, M.P. BACCOS, P. MARCUS, *Oxidation of Metals*, **60**, 159 (2003)

[56] HAYNES http://www.haynesintl.com

[57] M. A. HARPER, G. Y. LAI, « environnemental effects on engineered materials », Russell H. Jones, CRC Press, 75 (2001)

[58] A. DUVAL, F. MISERQUE, M. TABARANT, J-P. NOGIER, A. GEDEON, *Oxidation of Metals*, **74**, 215 (2010)

[59] H. J. CHRIST, L. BERCHTOLD, H. G. SOCKEL, *Oxidation of Metals*, **26**, 45 (1986)

[60] A. TAKEI AND K. KAZUYOSHI NII, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, **23**, 748 (1982)

[61] L. ROYER, X. LEDOUX, S. MATHIEU, P. STEINMETZ, *Oxidation of Metals*, **74**, 79 (2010)

[62] F. RABBANI, L.P. WARD AND K. N. STRAFFORD, *Oxidation of Metals*, **54**, 139 (1999)

[63] E. ESSUMAN, G.H. MEIER, J.ZUREK, M.HÄNSEL, T.NORBY, L.SINGHEISER, W.J.QUADAKKERS, *corrosion science*, **50**, 1753 (2008)

[64] T. S. JO, D. KIM, S. KIM, *Metals and Materials International*, **14**, 739 (2008)

[65] S. GUILLOU, C. CABET, C. DESGRANGES, L. MARCHETTI, Y. WOUTERS, *Oxidation of Metals*, **76**, 193 (2011)

[66] B. B. EBBINGHAUS, *Combustion and Flame*, **93**, 119 (1993)

[67] E.J. OPILA, D.L. MYERS, N.S. JACOBSON, I.M.D. NIELSON, D.F. JOHNSON, J.K. OLMINSKY AND M.D. ALLENDORF, *Journal of Physical Chemistry A*, **111**, 1971 (2007)

[68] A. GALERIE, Y. WOUTERS AND M. CAILLET, *Material Science Forum*, **369**, 231 (2001)

[69] D. CAPLAN AND M. COHEN, *Corrosion Science*, **7**, 725 (1967)

[70] S. JIANIAN, Z. LONGJIANG AND L. TIEFAN, *Oxidation of Metals*, **48**, 347 (1997)

[71] E. ESSUMAN, G.H. MEIER, J. ZUREK, M. HANSEL AND W.J. QUADAKKERS, *Oxidation of Metals*, **69**, 143 (2008)

[72] H. ASTEMAN, J.-E. SVENSSON, M. NORELL AND L.-G. JOHANSSON, *Oxidation of Metals*, **54**, 11 (2000)

[73] H. ASTEMAN, J.-E. SVENSSON, L.-G. JOHANSSON AND M. NORELL, *Oxidation of Metals*, **52**, 95 (1999)

[74] W.J. QUADAKKERS, J.F. NORTON, S. CANETOLI, K. SCHUSTER AND A. GIL, *Microscopy of Oxidation*, **3**, 221 (1996)

[75] M. MICHALIK, M. HANSEL, J. ZUREK, L. SINGHHEISER AND W.J. QUADAKKERS, *Material at High Temperature*, **22**, 213 (2005)

[76] G. BAMBA, Y. WOUTERS, A. GALERIE, G. BORCHARDT, S. SHIMADA,O. HEINTZ and S. CHEVALIER, *Scripta Materialia*, **57**, 671 (2007)

[77] A. SRISRUAL, S. COINDEAU A. GALERIE, J.-P. PETIT, Y. WOUTERS, *Corrosion Science*, **51**, 562 (2009)

[78] L. MARCHETTI, S. PERRIN, Y. WOUTERS, F. MARTIN, M. PIJOLAT, *Electrochemica Acta*, **55**, 5384 (2010)

[79] M. NAKAI, K. NAGAI, Y. MURATA, M. MORINAGA, S. MATSUDA AND M. KANNO, *ISIJ International*, **45**, 1066 (2005).

[80] A. YAMAUCHI, Y. YAMAUTI, Y. HIROHATA, T. HINO AND K. KUROKAWA, *Material Science Forum*, **522**, 163 (2005)

[81] B. GAILLARD ALLEMAND, M. VILASI, T. BELMONTE, J. STEINMETZ, *Materials Science Forum*, **369**, 727 (2001)

[82] B.V. COCKERAM, R.A. RAPP, *Material Science Engineering A*, **192**, 980 (1995).

[83] M.A. HARPER, R.A. RAPP, *Oxidation of Metals*, **42**, 303 (1994)

[84] E. DUGORD, H.P. LIEURADE, P.Y. CHEVALIER, B. CHEYNET, C. BOHER, La revue de Métallurgie CIT/ Science et Génie des Matériaux, 1563 (1996)

[85] B. GAILLARD-ALLEMAND, M. VILASI, T. BELMONTE, J. STEINMETZ, *Materials Science Forum*, **369**, 727 (2001)

[86] R. PICHOIR, High Temperature Alloys for Gas Turbines, 191 (1978)

[87] « Dépôts par voies thermochimiques (CVD) et diffusion de métaux», Journée ATTT/CETIM, édition Senlis, (1989)

[88] I. DIOP, contribution à l'étude de la résistance chimique et mécanique des matériaux métalliques (acier T-91 9%Cr 1%Mo) en environnements complexes dans les réacteurs nucléaires, thèse d'université Nancy I (2008).

[89] M.A. HARPER, R.A. RAPP, "chromized/siliconized Pack-cementation Diffusion Coatings for Heat Resistant alloys", First international Conference on Heat-Resistant Materials (1991)

[90] G.W. GOWARD, D.H. BOONE, *Oxidation of Metals*, **3**, 475 (1971)

[91] V. ROHR, Développement de revêtements pour les aciers d'échangeurs thermiques et amélioration de leur résistance à la corrosion en environnement simulant les fumées de combustion de charbon, thèse de l'INP de Toulouse (2005)

[92] I. PRORIOL-SERRE, I. DIOP, N. DAVID, M. VILASI, J.B. VOGT, *Surface and Coatings Technology*, **205**, 4521 (2011)

[93] P.N. WALSH, Proceedings of the Fourth International Conference on Chemical Vapor Deposition (1983)

[94] E. GODLEWSKA, K. GODLEWSKI, *Oxidation Of Metals*, **22**, 117 (1984)

[95] N. DUPIN, I. ANSARA, B. SUNDMAN, *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **25**, 279 (2001)

[96] W. HUANG, Y.A. CHANG, *intermetallics*, **7**, 863 (1999)

[97] M. W. BRUMM and H. J. GRABKE, *Corrosion Science*, **33**, 1677 (1992)

[98] Z.D. XIANG, P.K. DATTA, *Material Science and Engineering A*, **356**, 136 (2003)

[99] M. ZANDRAHIMI, J. VATANDOOST, H. EBRAHIMIFAR, *Oxidation of Metals*, **76**, 347 (2011)

[100] R. BAUER, H.W. GRUNLINH, *thin solid Films*, **95**, 3 (1982)

[101] Y. CADORET, D. MONCEAU, M.P. BACOS, P. JOSSO, V. MAURICE, P. MARCUS, *Oxidation of Metals*, **64**, 165 (2005)

[102] I.M. ALLAM, H.C. AKUESUE, D.P. WHITTLE, *Oxidation of Metals*, **14**, 517 (1980)

[103] M. GOBEL, A. RAHMEL, M. SCHUTZE, *Oxidation of Metals*, **39**, 231 (1993)

[104] R. BOUCHET, Etude de l'interdiffusion dans les revêtements protecteurs à haute température, thèse de doctorat de l'université Paris XI (2004)

[105] J.A. HAYNES, B.A. PINT, K.L. MORE, Y. ZHANG, I.G. WRIGHT, *Oxidation of Metals*, **58**, 513 (2002)

[106] J. ANGENETE, K. STILLER, *Surface Coating Technology*, **150**, 107 (2002)

[107] G.H. MEIER and F.S. PETTIT, *Surface and Coatings Technology*, **39/40**, 1 (1989)

[108] H.M. TAWANCY, N. SRIDHAR, N.M. ABBAS, and D. RICKERBY, *Scripta Materialia*, **33**, 1431 (1995)

[109] D.P. WHITTLE, J. STRINGER, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **295**, 309 (1980)

[110] B.A. PINT, Proceedings of the John Stringer Symposium on High Temperature, Corrosion, ASM, 9 (2001)

[111] KM. HUBBARD, BF. ESPINOZA, *Thin Solid Films*, **80**, 366 (2000)

[112] C. HOUNGNINOU, S. CHEVALIER, JP. LARPIN, *Oxidation of Metals*, 65, 409 (2006)

[113] F. RIFFARD, H. BUSCAIL, E. CAUDRON, R. CUEFF, C. ISSARTEL, S. PERRIER, *Applied Surface Science*, 199, 107 (2002)

[114] S.J. HONG, G.H. HWANG, W.K. HAN, K.S. LEE, S.G. KANG , *Intermetallics*, **18**, 864 (2010)

[115] M.F. STROOSNIJDER, *Surface Coating Technology*, **100**, 196 (1998)

[116] G. ZJANG, H. ZHANG, J. GUO, *Surface Coating Technology*, **201**, 2270 (2006)

[117] S. HAMADI, M.-P. BACOS, M. POULAIN, A. SEYEUX, V. MAURICE, P. MARCUS, *Surface Coating Technology*, **204**, 756 (2009)

[118] Z.D. XIANG, P.K. DATTA, *Surface Coating Technology*, **179**, 95 (2004)

[119] Y.Q. WANG, M. SUNESON, G. SAYRE , *Surface Coating Technology*, **206**, 1218 (2011)

[120] B. A. PINT, L. W. HOBBS, *Oxidation of Metals*, **61**, 273 (2004)

[121] H. BREQUEL, Revêtements d'aluminures modifiés par le palladium : mécanismes de formation et comportement en oxydation/corrosion à haute température, thèse d'université Nancy I (1996)

[122] J. KOHLSCHEEN, H.R. STOCK, *Surface and Coating Technology*, **203**, 476 (2008)

[123] P.GALMICHE, quelques retombées nouvelles ou particulières, en construction mécanique, des techniques thermochimiques ONERA de protection d'assemblage. Journées de Printemps de GAMI. Ecam LYON 12-13 juin 1975.

[124] G.W. GOWARD, *Surface and Coatings Technology*, **108**, 73 (1998)

[125] P.M. GALMICHE, US Patent 3, 900, 613 (1975)

[126] G. GAUJE, R. MORBIOLI, in: S.C. Singhal(Ed), High temperature protective coatings, The Metallurgical Society of AIME, Atlanta, GA, 13-26 (1983)

[127] J.P. FOURNES, R. MORBIOLI, US patent 5,068,127 (1991)

[128] R. DAROLIA, US patent 6,273,678 B1 (1999)

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Introduction

Ce chapitre présente les matériaux utilisés pendant ces travaux de thèse (les alliages du projet et les alliages donneurs synthétisés) et les techniques expérimentales mises en œuvre à la fois pour caractériser les comportements en oxydation des échantillons dans différentes conditions et pour recouvrir les pièces par pack-cémentation.

II.1. Matériaux

II.1.a. *Les alliages étudiés*

Les matériaux choisis dans le cadre de l'application Loki-R sont des alliages polycristallins de structure austénitique γ-(Ni) cubique à faces centrées. Leurs dénominations commerciales sont Haynes 120 (ou HR120) et Haynes 230 (ou HR230). Leurs compositions chimiques sont regroupées au Tableau II-1.

Tableau II-1 : Composition chimique nominale des alliages Haynes 120 et Haynes 230 [1]

Dénomination de l'alliage	Composition chimique (en pourcentage massique)													
	Fe	Ni	Co	Cr	Mo	W	Mn	Si	N	Al	C	B	La	Nb
HR-120	33	37	3	25	2,5	2,5	0,7	0,6	0,2	0,1	0,05	0,004		0,7
HR-230	3	57	5	22	2	14	0,5	0,4		0,3	0,1	0,015	0,02	

Les éléments de base des alliages sont le nickel et le fer pour l'alliage HR120 alors que l'alliage HR230 est un alliage base nickel. Le chrome apporte la résistance à l'oxydation et à la corrosion pour ces alliages dédiés à des applications à haute température. Le silicium et l'aluminium sont présents également dans la composition afin d'améliorer sensiblement leur résistance à l'oxydation. L'alliage HR230 contient une quantité importante de tungstène (14 wt.%) ainsi que 200 ppm de lanthane.

La microstructure des alliages est présentée à la Figure II-1.

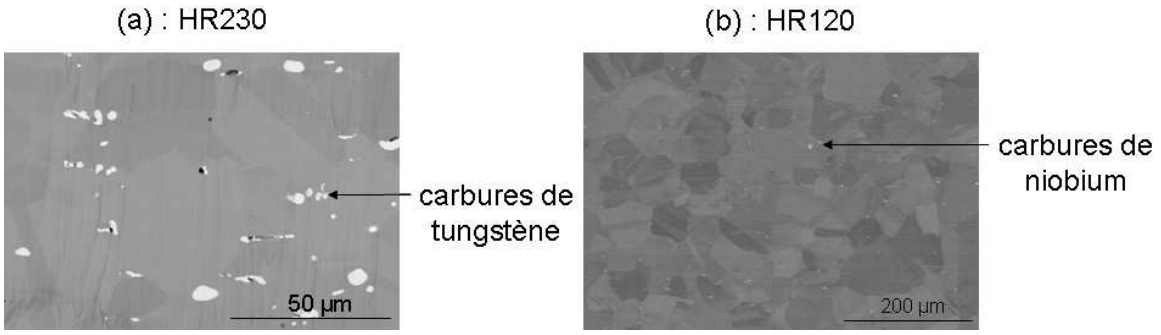


Figure II-1: Microstructure des alliages Haynes 230 (a) et Haynes 120 (b)

Ils sont composés de grains de tailles variables de l'ordre de 10 à 100 µm, l'alliage HR120 contient également des macles. Le carbone présent permet la formation de carbures de niobium dans le cas de l'alliage HR120 et de carbures de tungstène dans le cas du HR230.
Les propriétés physiques des deux alliages sont très proches mais la présence de tungstène en quantité importante dans HR230 augmente sa densité et sa température de fusion par rapport au HR120. Quelques propriétés physiques utiles sont regroupées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2: Propriétés physiques des alliages Haynes 120 et Haynes 230 [1]

Propriétés physiques		
Alliage	HR120	HR230
densité (g/cm^{-3})	8,07	8,97
température de fusion (°C)	1300	1300-1371
coefficient de dilatation thermique à 1000°C (10^{-6}/°C)	17,8	16,1

Les alliages, fournis par Air Liquide, se présentent sous forme de coupons de 0,5 mm d'épaisseur dans le cas de l'alliage HR120 et de 1,5 mm dans le cas de l'alliage HR230. Avant les différents traitements, ceux-ci sont découpés aux dimensions 10 x 10 mm puis polis au papier SiC jusqu'à la granulométrie de 400 grit ou P800 (taille des particules de SiC d'environ 21,8 µm). Les arêtes et les angles sont soigneusement arrondis pour limiter au maximum les contraintes au cours de la croissance des revêtements et des oxydes.

II.1.b. *Les alliages donneurs*

L'alliage donneur $Cr_{70}Fe_{30}$ ainsi que l'alumine servant de diluant inerte ont été fournis par la société SEDIS. Les autres ont été synthétisés à l'arc électrique ou par induction haute fréquence.

Synthèse par fusion à arc : Pour la synthèse d'alliages choisis par arc électrique, les éléments purs sous forme de poudre sont mélangés dans un mortier en agate puis la poudre est compactée à froid dans une matrice cylindrique. La pureté et la provenance des poudres utilisées sont regroupées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Liste des éléments utilisés sous forme de poudre

Elément	Pureté	Granulométrie	Fournisseur
Cr	99,5%	325 mesh	Alfa Aesar
Al	99,5%	325 mesh	Alfa Aesar
Si	99%	325 mesh	Sigma Aldrich
Fe	99,5%	325 mesh	Prolabo
Ni	99,8%	325 mesh	Alfa Aesar
Sn	99,8%	325 mesh	Sigma Aldrich

Ce type de préparation a été utilisé pour la synthèse des siliciures et de l'alliage Ni_3Sn_4. Le schéma du montage est représenté en Figure II-2.

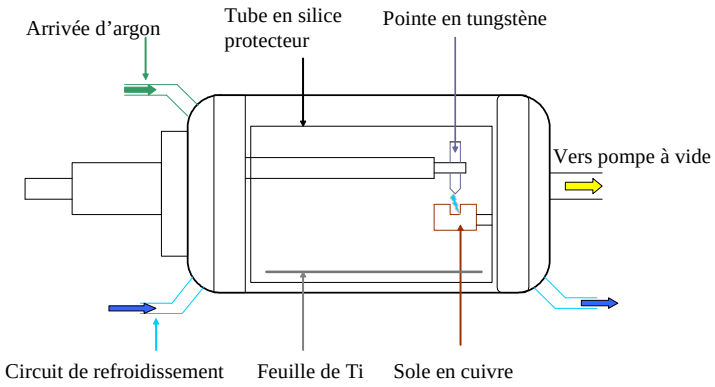


Figure II-2 : Schéma de principe du four à arc.

La fusion est réalisée dans une enceinte en silice sous une pression d'argon de 500 mbar. L'échantillon est fondu, dans une sole en cuivre refroidie à l'eau, par l'application d'une différence de tension entre le bras se terminant par une fine pointe de tungstène et la sole. L'arc électrique est amorcé par le contact entre la pointe de tungstène et une bille en titane.
Après la fusion, le lingot est broyé en poudre ou découpé en fins morceaux s'il s'avère trop ductile.

Synthèse par fusion inductive haute fréquence. La fusion inductive se fait à partir d'éléments massifs (Tableau II-4) et concerne les alliages donneurs Cr_xAl_y et Ni_2Al_3, utilisés pour former les revêtements par aluminisation.

Tableau II-4 : Eléments utilisés sous forme massive

Elément	Pureté	Fournisseur
Cr	99,5%	Alfa Aesar
Al	99,9%	Alfa Aesar
Ni	99,5%	Alfa Aesar

Comme pour les fusions au four à arc, la fusion se déroule dans une enceinte de silice sous une légère pression d'argon pour éviter une trop forte vaporisation des éléments (Figure II-3). Le générateur fournit une puissance de 50 kW qui permet de fondre les éléments les plus réfractaires (comme le chrome). Après la synthèse, le lingot est broyé pour former le cément.

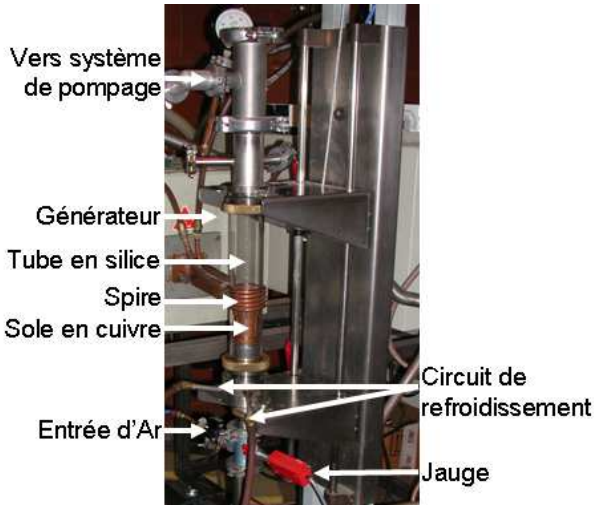


Figure II-3 : Four à induction

II.2. Méthodes expérimentales d'étude du comportement en oxydation

II.2.a. *Essais d'oxydation isothermes*

Thermogravimétrie (SETSYS Setaram) : Pour ce type d'analyse, l'échantillon est suspendu dans un four par une suspension de platine reliée à un système de balance à fléau. Le détail du système est donné à la Figure II-4.

Deux flux de gaz sont introduits :

- Un flux arrive par le bas de la thermobalance. C'est le flux qui arrivera au niveau de l'échantillon. Avant cela, le gaz, provenant d'une bouteille de gaz industriel, traverse le générateur de vapeur d'eau (WETSYS) qui permet d'ajouter ou non une proportion définie de vapeur d'eau aux gaz oxydants. Le système Wetsys divise le flux de gaz en deux dont l'un bulle dans de l'eau. La gestion automatique de la température de l'eau ainsi que des débits relatifs des gaz secs et humides permet de fixer la teneur en vapeur d'eau (de 0 à 85% d'humidité relative) à une température de 30 à 60°C.
- Un flux arrive par le haut. Il sert à protéger le fléau de la recondensation des produits ayant pu se vaporiser dans le four. La sortie de gaz se faisant en haut du four, ce flux ne vient pas modifier la phase gazeuse vue par l'échantillon.

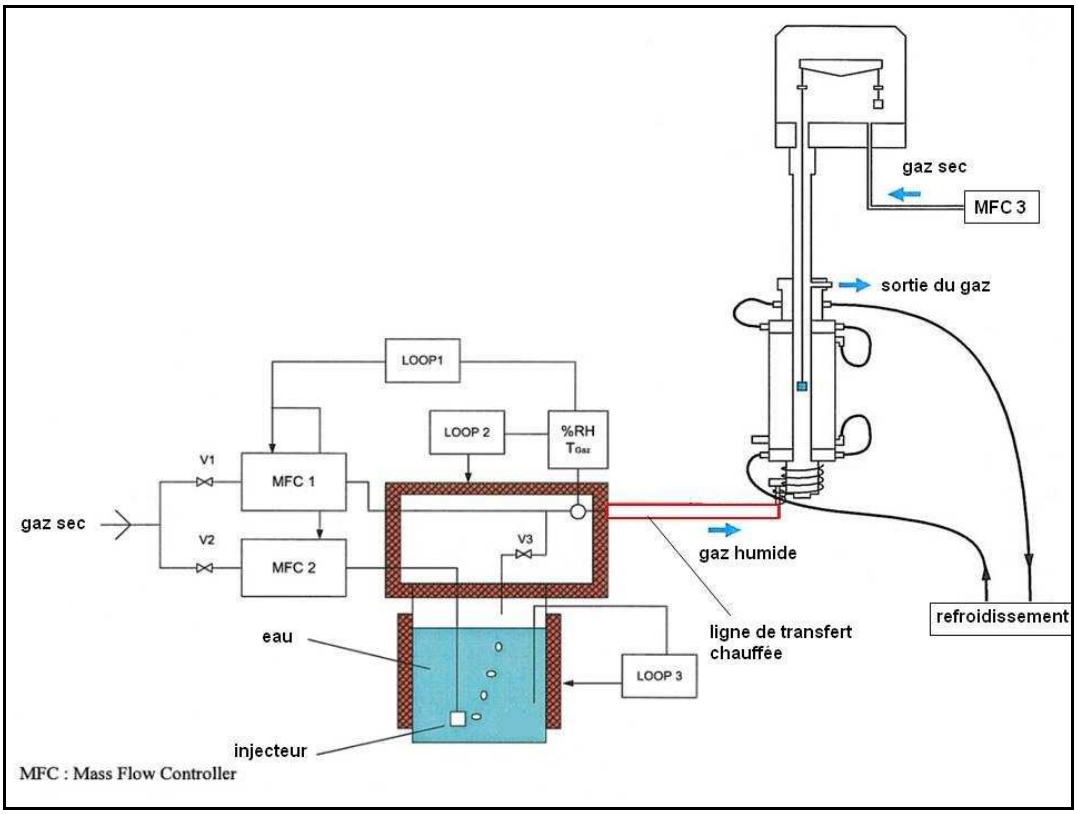


Figure II-4 : Schéma de la thermobalance et du système de génération de vapeur d'eau

Pour tous les essais effectués, les flux sont fixés à 20 mL/min. De même, la vitesse de chauffe est de 20°/min et celle de refroidissement est de 5°/min. La lente vitesse de refroidissement permet de limiter la desquamation des oxydes induite par le choc thermique. Les essais sous vapeur d'eau ont été réalisés avec des humidités relatives de 80% et 82% à 40 et 50°C fixant des proportions d'eau de 5 et 10% respectivement à 1050°C.

Essais en four tubulaire : les essais menés sur des temps courts ont été menés à 1050°C sous air du laboratoire dans un four tubulaire. Les échantillons sont introduits et sortis du four à chaud de façon à établir les cinétiques d'oxydation de façon isotherme. On notera que la taille de l'échantillon et de la barquette d'alumine est réduite devant la taille du four, ce qui doit assurer une mise en température rapide des échantillons.

II.2.b. *Essais d'oxydation cyclique*

Le cyclage thermique des échantillons est réalisé en plaçant le four tubulaire sur un support coulissant sur des rails tandis que les échantillons sont localisés sur un tube en alumine qui reste statique (Figure II-5). La programmation est réglée de façon à ce que les échantillons soient une heure au sein du four et dix minutes hors du four. Durant la période hors du four, les échantillons sont régulièrement pesés à l'aide d'une balance de précision (10^{-4} grammes).

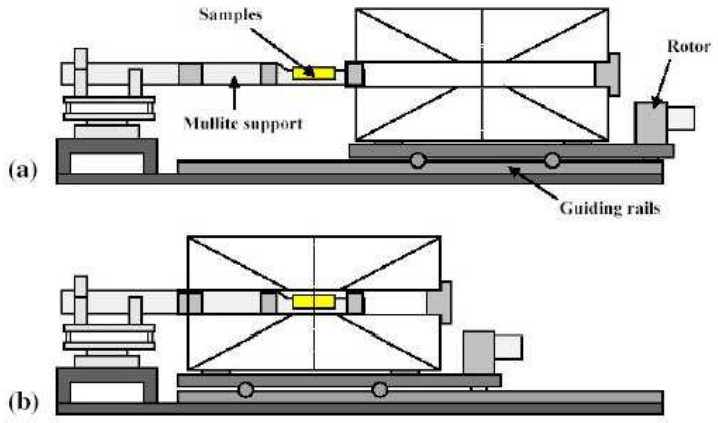


Figure II-5: Schéma du montage de cyclage thermique

II.2.c. *Essais d'oxydation sous faible pression d'oxygène*

Pour réaliser ces essais, les échantillons sont polis jusqu'à une granulomètrie 800 grid puis introduits dans une ampoule de silice en présence d'un mélange de poudre composé d'un métal et de son oxyde (Figure II-6). Le mélange de poudre et l'échantillon sont séparés physiquement par des cales d'Al_2O_3. L'ampoule est ensuite scellée et placée dans un four à 1050°C.

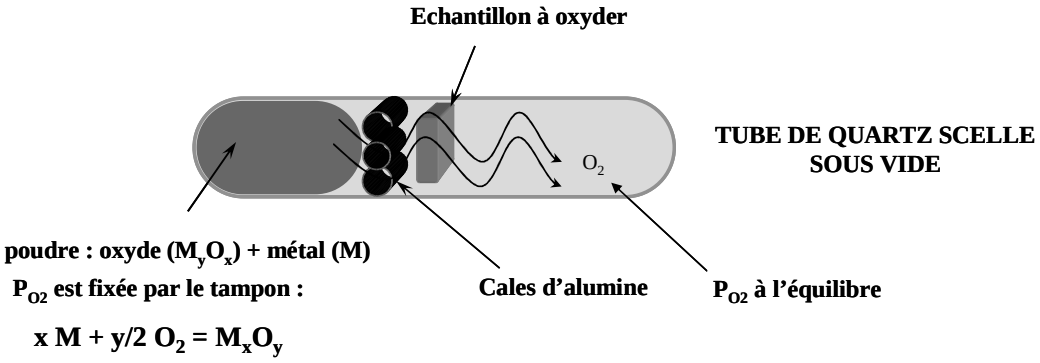


Figure II-6 : Schéma de principe pour la réalisation des traitements de préoxydation

Les tampons sont choisis de façon à appliquer une faible pression qui reste supérieure à la pression de dissociation de l'oxyde de chrome. Les tampons Fe/FeO, FeO/Fe_3O_4 et Ni/NiO fixent à la température de 1050°C des pressions d'oxygène respectivement de 10^{-14}, 10^{-13} et $10^{-9,5}$atm.

Le tampon NbO/NbO_2 a également été utilisé afin de vérifier la validité du protocole expérimental. En effet comme la pression d'oxygène en équilibre avec ces deux oxydes est la même que celle de dissociation de la chromine, l'alliage ne doit pas ou peu s'oxyder en présence de ce tampon (les calculs prévisionnels étant réalisés pour des activités en chrome de

1 alors qu'elle est inférieure à 1 dans l'alliage). La variation de masse d'une plaquette de l'alliage HR120 placé en présence de ce tampon pendant 100h entre en effet dans l'erreur de la mesure de la balance utilisée dont la précision est de 0,1mg. Cet essai permet donc de vérifier que le chrome ne s'oxyde pas et que P_{O2} fixée par le tampon dans l'ampoule correspond bien à ce qui est prévu à partir des données d'enthalpies libres disponibles.

II.2.d. *Essais d'oxydation sous oxygène 16 et 18*

Les essais par marquage isotopique ont été menés à l'Institut Carnot de Bourgogne. Le protocole se divise en deux étapes:

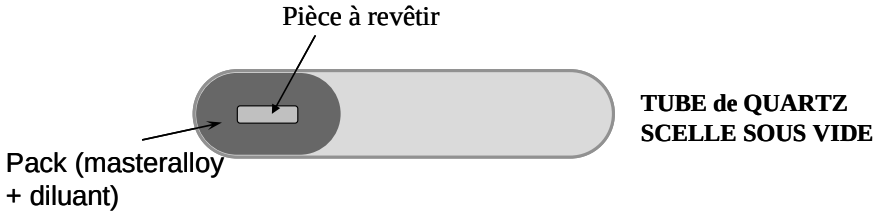
- Mise sous vide secondaire de l'enceinte (10^{-4} mbar),
- Introduction de 200 mbar d'oxygène 16 lorsque le palier de température (1000°C) est atteint,
- Remise sous vide de l'enceinte à la fin de l'étape d'oxydation sous oxygène 16 sans retour à la température ambiante,
- Introduction de 200 mbar d'oxygène 18 stocké dans un piège à zéolithe,
- A la fin de l'étape d'oxydation sous oxygène 18, réadsorption de l'oxygène 18 par la zéolithe en l'entourant d'une enceinte remplie d'azote liquide.

II.3. Revêtements par pack-cémentation

Le procédé de pack cémentation est une méthode étendue de la technique CVD, dans laquelle la pièce à revêtir est plongée dans un mélange de poudres appelé cément. Le cément est constitué de trois éléments : **un donneur** (poudres métalliques ou alliages), un **agent activant** (généralement un composé halogéné) et un **diluant inerte**.

Les essais de faisabilité ont été réalisés sur de petites éprouvettes de 1x1 cm² en ampoules scellées sous vide (Figure II-7 A/) ou dans un creuset en céramique en four sans courant d'argon (Figure II-7 B/). Les échantillons sont préalablement polis jusqu'à une granulométrie 800 grid. L'ampoule est chauffée à la température souhaitée à laquelle se déroule le transport en phase gazeuse des éléments métalliques du donneur vers le substrat, transport assuré par les halogénures des éléments à introduire. Les éléments métalliques déposés à la surface diffusent ensuite dans le substrat pour former le revêtement.

A/ Montage de pack-cémentation en tube de quartz



B/ Montage de pack-cémentation en four

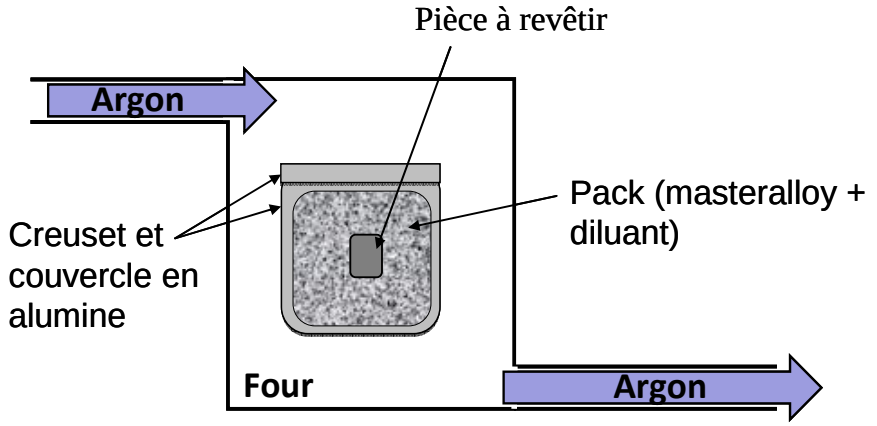


Figure II-7 : Montages de pack-cémentation A/ en tube de quartz et B/ en four

Au cours de ce travail, différents céments ont été élaborés afin de déposer :

- du chrome,
- du chrome et du silicium,
- de l'aluminium,
- de l'aluminium et de l'étain

La détermination des conditions (composition du cément, température, nature de l'halogénure) assurant le dépôt de ces différents éléments fait l'objet des développements présentés au chapitre V.

II.4. Caractérisations post-oxydation

Cette partie regroupe les techniques d'observation et les techniques qui ont permis de caractériser la structure des phases, la semiconductivité des oxydes et la diffusion de l'oxygène dans les oxydes.

II.4.a. *Métallographie*

Les échantillons sont préalablement protégés par un dépôt de nickel électrolytique puis enrobés, à froid, dans une résine époxyde. La résine est dégazée sous vide étant liquide avant

d'être placée dans l'étuve à 50°C pour son durcissement. Le polissage mécanique est effectué sur du papier SiC jusqu'à la finition à la silice colloïdale. L'échantillon enrobé est ensuite nettoyé à l'éthanol puis séché.

Une partie des échantillons oxydés ont subi la préparation particulière de polissage ionique. Dans ce cas, une fine plaquette de verre de 0,15 mm d'épaisseur est collée à l'aide d'une résine époxyde à la surface de l'échantillon. Après un léger polissage de la section jusqu'à 2400 grid, de façon à travailler avec une section plane, l'échantillon est placé dans l'appareil de polissage JEOL pour être bombardé d'un flux ionique d'argon de façon à en abraser une fine tranche. Cette préparation est plus douce que le polissage mécanique et permet d'éviter l'arrachage d'une partie de l'oxyde ainsi que toute interaction avec les produits de polissage.

II.4.b. *Microscopie optique*

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope de type BX51 dont le grossissement maximum est 1000 fois. Il est équipé d'une caméra CCD pilotée par un logiciel d'acquisition Olympus DP-soft permettant la capture des images.

II.4.c. *Microscopie électronique à balayage*

Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés durant ces travaux de thèse : le PHILIPS XL30 et l'HITACHI S-4800. Le premier est à filament de tungstène et le second possède un canon à effet de champ à cathode froide. Ils permettent tous deux d'effectuer des observations en modes électrons secondaires (contraste topographique) et électrons retrodiffusés (contraste de composition chimique). Ces microscopes sont également équipés de spectromètre des photons X à dispersion d'énergie permettant l'analyse qualitative locale.

II.4.d. *Microsonde électronique de Castaing*

Ce dispositif, bâtit sur les mêmes principes que le microscope à balayage, est dédié à l'analyse quantitative des éléments contenus dans un volume de l'échantillon de l'ordre du μm^3 selon la nature de la matrice analysée. La technique utilisée est la spectroscopie de photons X par dispersion de longueurs d'onde (WDS) qui assure une résolution plus importante que la spectroscopie EDS. L'appareil utilisé est une microsonde CAMECA SX100 doté de 5 spectromètres à dispersion. Le faisceau est généré par un filament de tungstène ; la tension appliquée est de 15kV et le courant est de 10 nA. Le dosage des éléments nécessite l'étalonnage des spectromètres à l'aide de « standards ». Ceux-ci sont représentés par les

éléments purs pour les métaux (nickel, fer, chrome…) et un étalon de chromine pour l'oxygène.

II.4.e. *Diffraction des rayons X*

Les analyses de diffraction des rayons X sont effectuées avec un goniomètre de type PHILIPS X'PERT PRO en montage θ-2θ. Cet appareil est équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda K_{\alpha 1}$ = 1,54056Å), d'un four HTK 450 pouvant fonctionner sous air et d'un détecteur rapide X'cellerator (Figure II-8). Le déplacement angulaire s'effectue par pas de 0,01671°. L'indexation est effectuée à l'aide du module EVA du logiciel Diffrac plus [2] en se servant des fiches JCPDS.

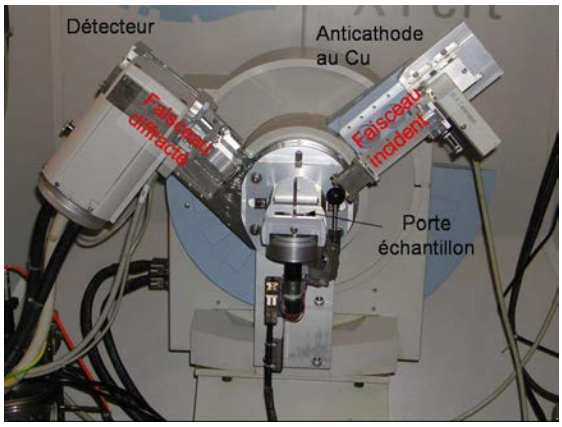


Figure II-8: **Diffractomètre X'PERT PRO, montage Bragg-Brentano**

II.4.f. *Mesures par photoélectrochimie*

Principe : Les réactions photoélectrochimiques sont définies comme les transformations électrochimiques produites à une électrode constituée d'un semiconducteur dont l'interface est soumise à un éclairement.

La mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec une solution contenant un couple rédox tend à produire, comme avec une électrode métallique, un état d'équilibre électrochimique caractérisé par l'égalité du niveau de Fermi de l'électrode à celui caractéristique du couple rédox au sein de la solution. Cette égalisation des niveaux de Fermi à l'équilibre se traduit par l'établissement entre les deux phases d'une différence de potentiel électrique. Dans un semiconducteur, la charge se répartit dans une couche de plusieurs dizaines d'angströms d'épaisseur, appelée couche de charge d'espace (Figure II-9) et la conséquence essentielle de cette variation du potentiel électrique dans le semiconducteur près

de l'interface est la variation des niveaux d'énergie électronique dans la couche de charge d'espace, où se produit une « courbure » des bandes de conduction et de valence.

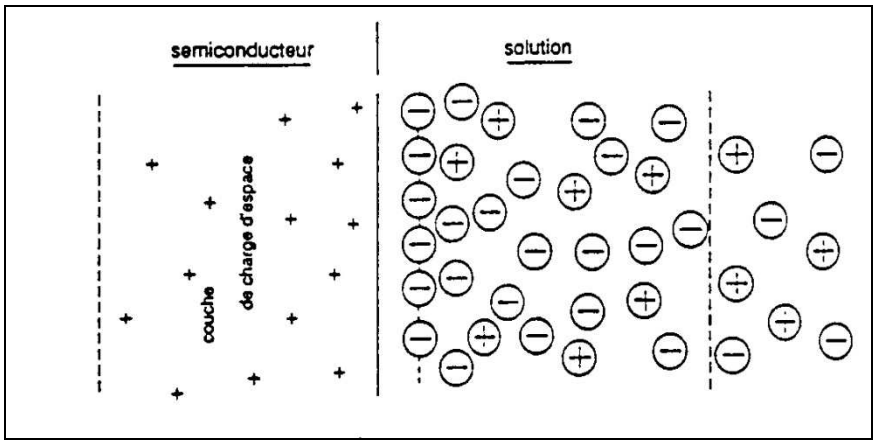


Figure II-9 : **Structure de potentiel électrique à une interface semiconducteur/solution [3]**

Lorsqu'un semiconducteur se trouve éclairé au moyen de photons d'énergie hν supérieure à celle de sa bande interdite, l'absorption de ces photons dans la zone superficielle du semiconducteur se traduit par l'excitation d'électrons de la bande de valence qui passent dans la bande de conduction. Il y a ainsi création de paire électron-trou (Figure II-10).

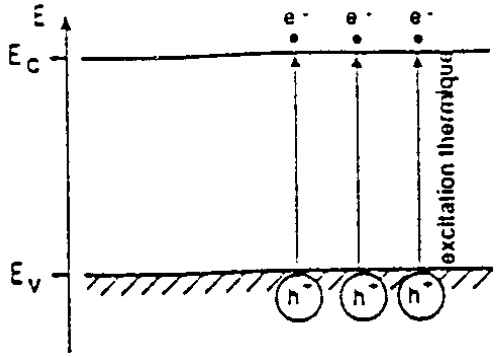


Figure II-10 : Formation d'une paire électron/trou d'électron dans un semi-conducteur [4]

L'existence du champ électrique dans la couche de charge d'espace du semiconducteur se traduit par la migration des porteurs de charge mobiles excédentaires (due à la photogénération) par rapport à la distribution d'équilibre. Ainsi, tandis que les porteurs majoritaires se comportent comme des charges transférables dont le niveau thermodynamique reste pratiquement le même sous éclairement et à l'obscurité, les porteurs minoritaires photogénérés correspondent à un niveau thermodynamique nettement différent de celui de l'obscurité. Donc, lorsque l'orientation du champ électrique correspond à la migration des porteurs photogénérés du type minoritaire ($h^{\cdot}$ pour un semiconducteur n et e- pour un semiconducteur p) vers l'interface, ils peuvent subir le transfert en solution en produisant un

courant soit d'oxydation (semiconducteur n) soit de réduction (semiconducteur p) (Figure II-11). Ce courant est appelé photocourant.

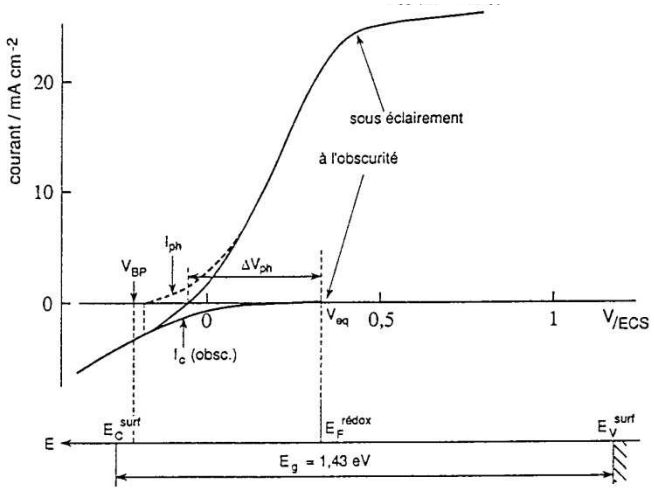


Figure II-11 : Photocourant en fonction du potentiel V d'une électrode semi-conductrice de type n sous éclairement [5]

Description du montage : Le montage de photoélectrochimie consiste à placer l'échantillon oxydé comme électrode de travail dans un montage électrochimique classique à trois électrodes équipé d'une cellule en quartz. La contre-électrode est en platine et l'électrode de référence est une électrode au sulfate de mercure. La solution dans laquelle plonge les électrodes est une solution aqueuse de sulfate de sodium (0,1 M). Le photocourant est généré en utilisant un rayon monochromatique modulé en fréquence qui est dirigé vers l'échantillon oxydé. Un amplificateur par détection synchrone est utilisé pour extraire le photocourant du courant électrochimique. Le schéma du montage global est en Figure II-12

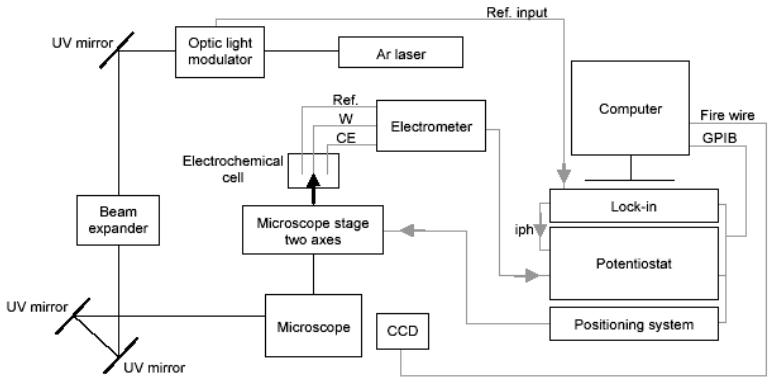


Figure II-12 : schéma du montage de photoélectrochimie

II.4.g. *Spectrométrie de masse à ionisation secondaire*

La spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS) a été utilisée pour analyser l'oxygène 18 dans les couches d'oxyde suite au marquage isotopique décrit précédemment. L'appareil est une Microsonde ionique SIMS Cameca IMS 7F. Cette technique, mise en œuvre au centre de compétence CCMEM de l'IJL, consiste à envoyer un faisceau d'ion primaire de Cs^+ qui provoque la pulvérisation de la surface de l'échantillon. Les ions secondaires émis par l'échantillon sont récoltés par un spectromètre de masse qui peut analyser la composition élémentaire ou isotopique de la zone abrasée. On trace le profil de l'oxygène 18 en fonction de la vitesse d'abrasion. Celle-ci, après avoir déterminé la profondeur érodée à l'aide d'un profilomètre, est convertie en distance de pénétration dans l'échantillon.

Références Bibliographiques

[1] HAYNES HTTP://WWW.HAYNESINTL.COM

[2] P. CAUSSIN, J. NUSINOVICI, D.W. BEARD, *Advances in X-ray Analyses*, **31**, 423 (1988)

[3] B. TREMILLON, Electrochimie analytique et réactions en solution, Masson éd. (1993)

[4] AJ. BARD, LR. FAULKNER, Electrochimie – Principes, méthodes et applications, chap 14, Masson éd. (1983)

[5] M.E. LANGMUIR, P. HOENIG, RD. RAUH, *Journal of Electrochemical Society*, **128**, 2357 (1981)

Chapitre III : Comportement en oxydation des alliages HAYNES 120 et HAYNES 230 entre 650 et 1050°C

Introduction

Parmi les alliages pouvant résister à haute température dans les conditions d'utilisation du réacteur de vaporéformage figurent les alliages industriels chromino-formeurs HAYNES© 120 (ou HR120) et HAYNES© 230 (ou HR230). Ce sont respectivement des alliages à base de fer, de nickel et de chrome pour le premier et à base de nickel et de chrome pour le second. Leurs compositions sont données dans la présentation des matériaux au chapitre II. Ces alliages ont été retenus pour l'application visée principalement sur des critères mécaniques et économiques mais aussi pour leur haute teneur en nickel qui les rend plus résistants à l'oxydation de type metal-dusting (conditions réductrices, forte activité en carbone (Annexe 2)). L'étude réalisée ici concerne la résistance dans les conditions oxydantes, conditions rencontrées sur l'extérieur des tubes échangeurs et dans la partie 'fumées' du réacteur.

Dans cette section, est présenté le comportement en oxydation à l'air des deux alliages ci-dessus mentionnés. Les objectifs sont les suivants :

- obtenir leurs cinétiques d'oxydation sur le domaine de températures [650-1050°C],
- déterminer la nature des produits d'oxydation selon le temps d'exposition de la pièce,
- caractériser le comportement en oxydation en condition sévère d'utilisation (temps longs, cyclage thermique, vapeur d'eau),
- identifier l'alliage le plus performant dans ces conditions oxydantes,
- estimer les durées de vie des pièces sur l'ensemble de l'installation.

III.1. Essais d'oxydation isothermes à l'air des alliages HR120 et HR230 entre 650 et 1050°C

III.1.a. *Essais thermogravimétriques sous air entre 650 et 1050°C*

Les cinétiques d'oxydation ont été déterminées systématiquement par thermogravimétrie en condition isotherme aux températures de 650-750-850-950-1000 et 1050°C, sous air industriel et pour une durée de 100 h. Les échantillons ont ensuite été caractérisés par les méthodes classiques : MEB, EDS et diffraction des rayons X. Les résultats sont présentés parallèlement de manière à pouvoir comparer le comportement en oxydation de ces deux alliages. Ces données sont ensuite traitées au regard des différentes observations réalisées de façon à déterminer la contribution à la prise de masse totale des différents phénomènes identifiés.

• Courbes thermogravimétriques

Les variations de masse en fonction du temps sont reportées une fois atteinte la température visée. Les résultats sont présentés à la Figure III-1 a) et b) présentant respectivement le comportement des alliages HR120 et HR230.

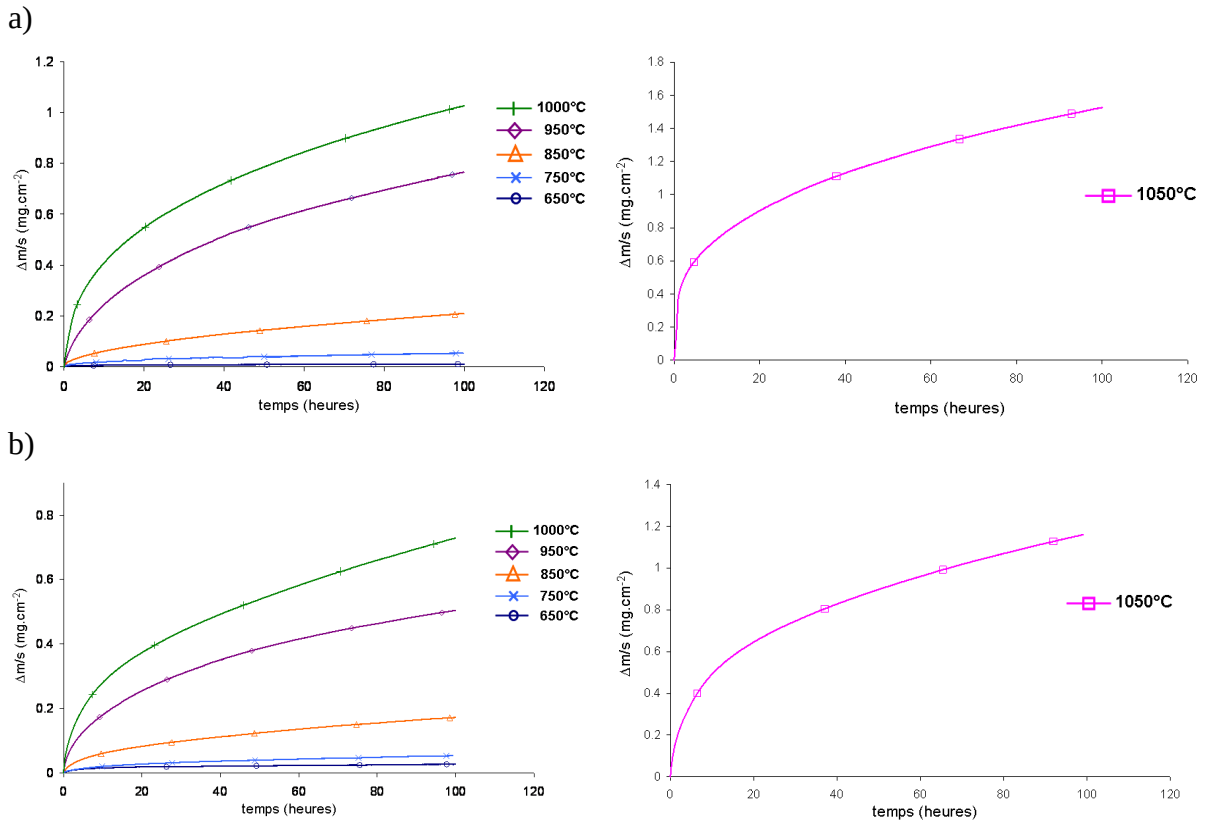


Figure III-1 : Essais thermogravimétriques des alliages HR120 (a) et HR230 (b) à 650, 750, 850 et 950°C et à 1050°C sous air industriel

Les courbes obtenues sont toutes de type parabolique à l'exception de celles tracées à 650°C pour lesquelles l'amplitude des prises de masse approche la sensibilité de la balance. Les gains de masse augmentant avec la température, ce problème n'apparaît pas aux températures plus élevées. L'allure parabolique reflète l'établissement d'une couche protectrice à la surface des alliages et la limitation de la réaction d'oxydation par la diffusion en phase solide à travers cette couche. Une forte contribution linéaire est observée à 1050°C dans le cas de l'alliage HR120 dans les premières heures d'exposition, c'est-à-dire avant que le régime parabolique ne s'établisse.

Quelle que soit la température, les gains de masse des deux alliages sont globalement du même ordre de grandeur. L'avantage revient à l'alliage HR230 qui présente systématiquement des gains de masse plus faibles que l'alliage HR120.

- **Caractérisation des échantillons après 100 heures d'oxydation isotherme**

Les résultats des mesures par diffraction des rayons X, effectuées sur les échantillons massifs après 100 heures d'oxydation aux températures 650-750-850-950-1050°C, sont regroupés à la Figure III-2 dans le cas de l'alliage HR120 et à la Figure III-3 pour HR230.

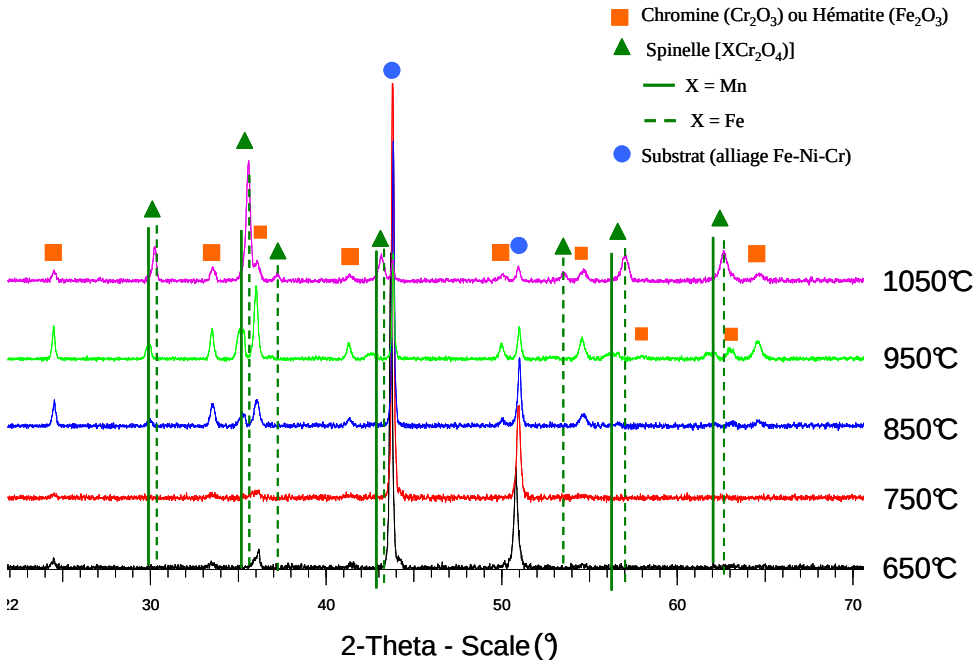


Figure III-2 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage HR120 oxydé 100 h à 650, 750, 850, 950 et 1050°C sous air industriel

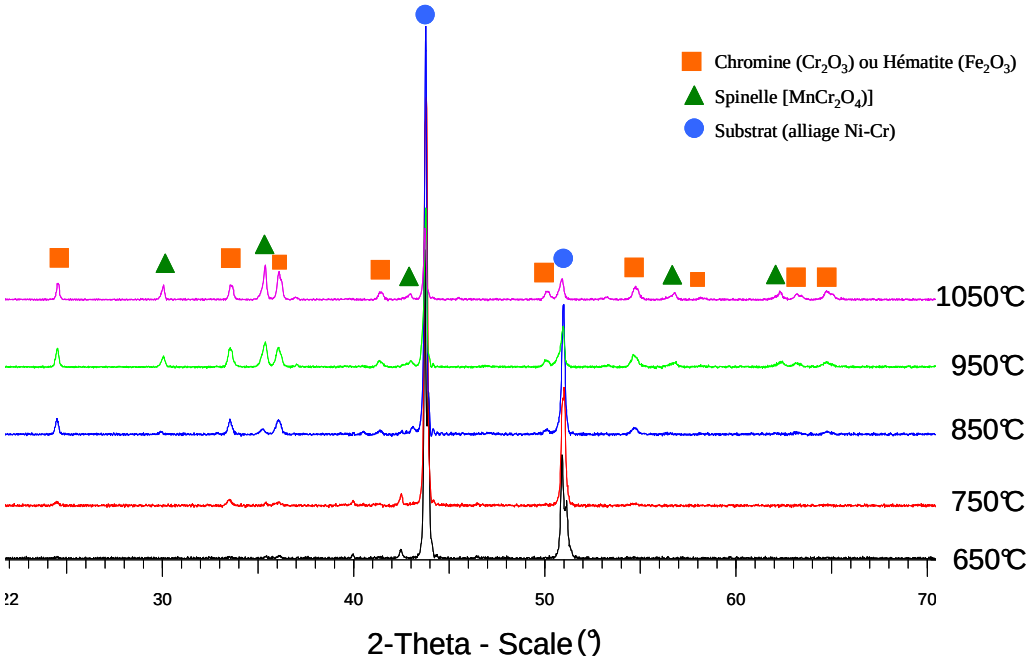


Figure III-3 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage HR230 oxydé 100 h à 650, 750, 850, 950 et 1050°C sous air industriel

Les diffractogrammes révèlent que deux types d'oxyde sont présents à la surface des échantillons après 100 heures d'oxydation sous air : un oxyde de structure corindon qui peut être la chromine (Cr_2O_3) ou l'hématite (Fe_2O_3) et le spinelle (XCr_2O_4). Sur l'alliage HR120, à 850°C et 950°C, la valeur de l'angle de diffraction permettent d'attribuer les raies du spinelle à $MnCr_2O_4$. A 1050°C, les pics sont décalés vers les hauts angles et correspondent alors à $FeCr_2O_4$. Sur l'alliage HR230, $MnCr_2O_4$ est le seul oxyde de type spinelle identifié.

Les couches d'oxydes, après oxydation à 650 et 750°C, se sont révélées trop fines pour être caractérisées convenablement en microscopie électronique. Seules les micrographies des sections des échantillons oxydés à 850 (Figure III-4) et à 1050°C (Figure III-5) sont présentées.

a) b)

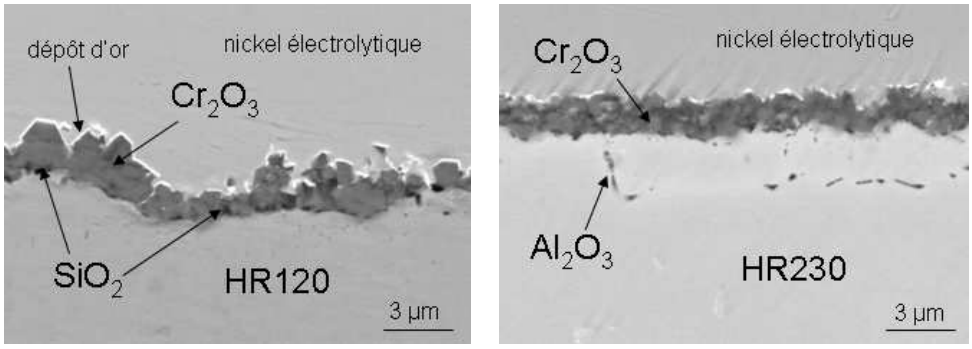


Figure III-4 : Sections métallographiques des alliages HR120 (a) et HR230 (b) oxydés 100 h à 850°C

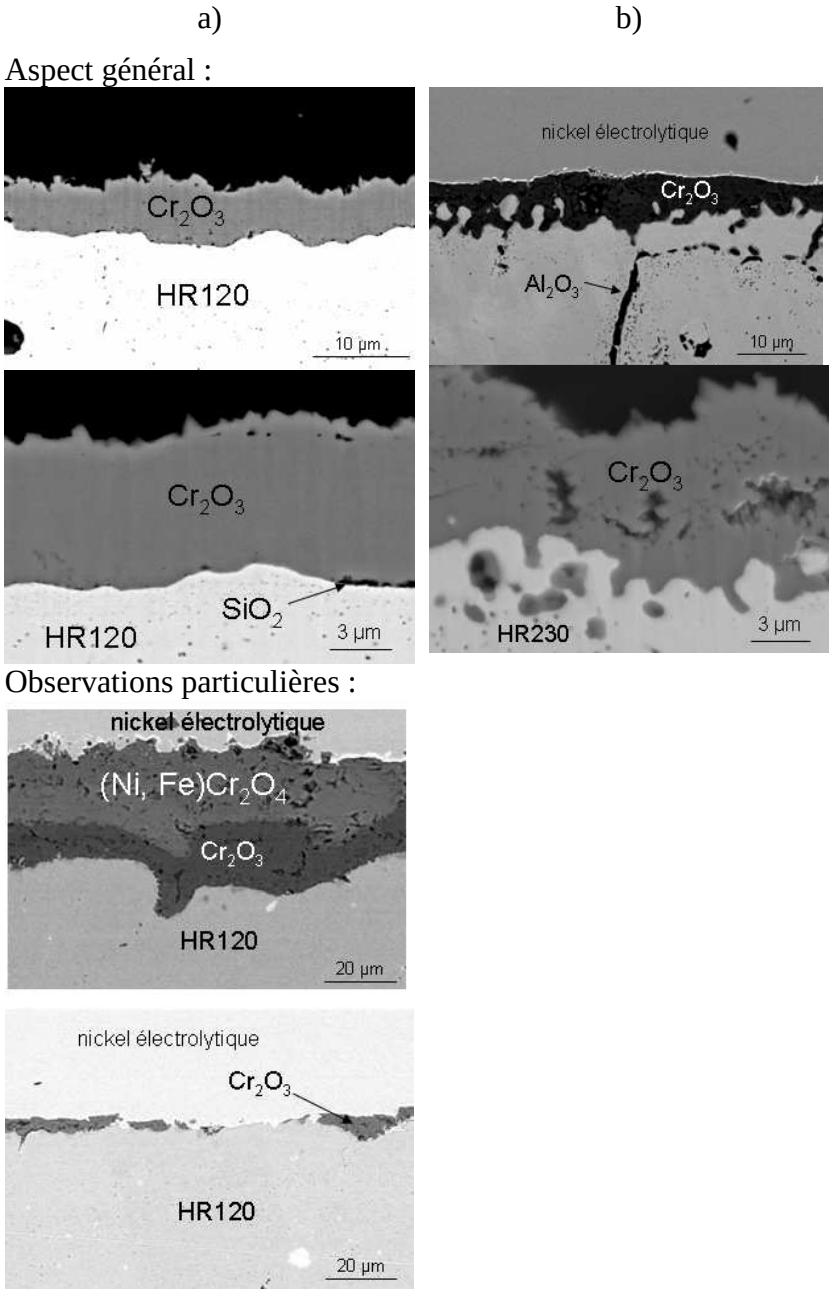


Figure III-5 : Sections métallographiques des alliages HR120 (a) et HR230 (b) oxydés 100 heures à 1050°C

A 850°C, la couche est restée parfaitement adhérente à la surface des deux alliages après refroidissement à la température ambiante. Son épaisseur est inférieure à 2 µm après 100 heures de traitement. Elle est d'épaisseur constante dans le cas de HR230 alors qu'elle est irrégulière pour HR120. Les analyses EDS (spectroscopie de photons X par dispersion d'énergie) montrent que la couche d'oxyde est majoritairement composée de chromine mais que des grains de SiO_2 sont également présents à l'interface entre la couche d'oxyde et

l'alliage dans le cas de l'alliage HR120. Pour l'alliage HR230, de nombreux petits précipités d'alumine sont visibles au voisinage de la couche d'oxyde et au niveau des joints de grains jusqu'à une profondeur de 2-3 µm dans l'alliage.

A 1050°C, L'interface métal-oxyde de l'alliage HR120 reste plane tandis que celle de HR230 présente de nombreuses convolutions. De plus, la couche obtenue sur HR120 s'est en grande partie desquamée lors du refroidissement alors que ce constat n'est pas fait dans le cas de HR230.

Pour HR120, la couche protectrice de chromine est encore présente localement et son épaisseur atteint alors 7 µm en moyenne. A d'autres endroits, là où la couche de chromine est surplombée d'une épaisse strate de spinelle $(Fe,Ni)Cr_2O_4$, elle atteint jusqu'à 30 µm. Des grains de silice ont été observés à l'interface métal-oxyde comme lors des observations des échantillons à 850°C. Enfin quelques précipités d'Al_2O_3 sont observés dans l'alliage sous la couche d'oxyde.

Dans le cas de HR230 à 1050°C, la couche d'oxyde possède une épaisseur de l'ordre de 5 µm après les 100 h de traitement. La couche d'oxyde tend à pénétrer dans l'alliage ce qui confère à l'interface l'aspect circonvolué observé. Des morceaux d'alliage se retrouvent ainsi englobés dans la couche de chromine. Ce faciès semble propice à l'amélioration de l'ancrage (effet « pegging ») de la couche d'oxyde puisqu'aucun décollement n'a été observé lors du refroidissement de l'échantillon. Enfin, l'oxydation interne de l'aluminium est plus marquée pour cet alliage. Une quantité importante d'alumine se localise aux joints de grains. Ceci pourrait être lié à la teneur en aluminium supérieure dans l'alliage HR230 comparativement à l'alliage HR120.

Des cartographies X des échantillons oxydés à 1050°C ont été également effectuées de manière à identifier et localiser précisément les éléments en faible quantité (Mn, Si et Al). Les résultats sont illustrés en Figure III-6 et en Figure III-7. Ces cartographies révèlent que, dans le cas des deux alliages, le spinelle $MnCr_2O_4$ se situe intégralement à l'interface oxyde-gaz et qu'il forme une couche continue d'épaisseur à peu près constante. Dans le cas de l'alliage HR120, la silice forme à l'interface un liseré continu entrecoupé de grains plus épais et l'aluminium s'oxyde systématiquement dans l'échantillon sous le liseré de silice. Dans le cas de l'alliage HR230, le fer est sensiblement présent dans le spinelle de surface au côté du manganèse et seul l'aluminium s'oxyde sous la couche dense de chromine. Toutefois on notera que le silicium n'a pu être localisé du fait de l'interférence tungstène-silicium en EDS.

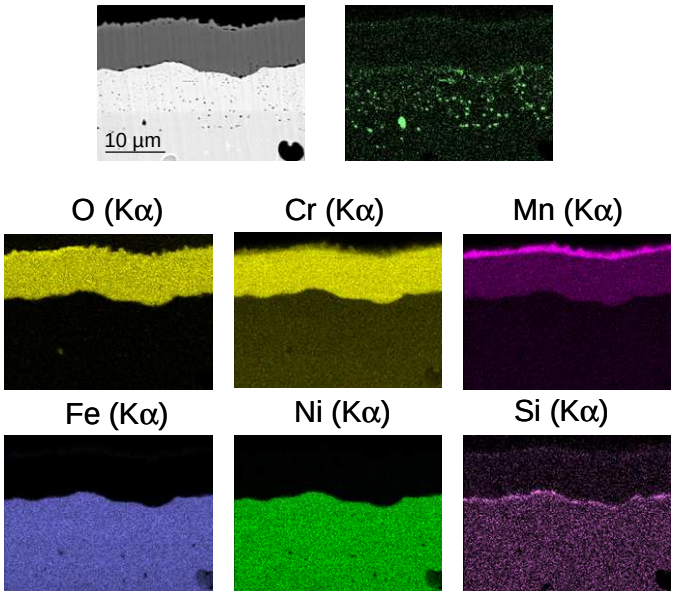


Figure III-6 : Cartographie X de la surface de l'alliage HR120 après 100 heures d'oxydation à 1050°C sous air industriel

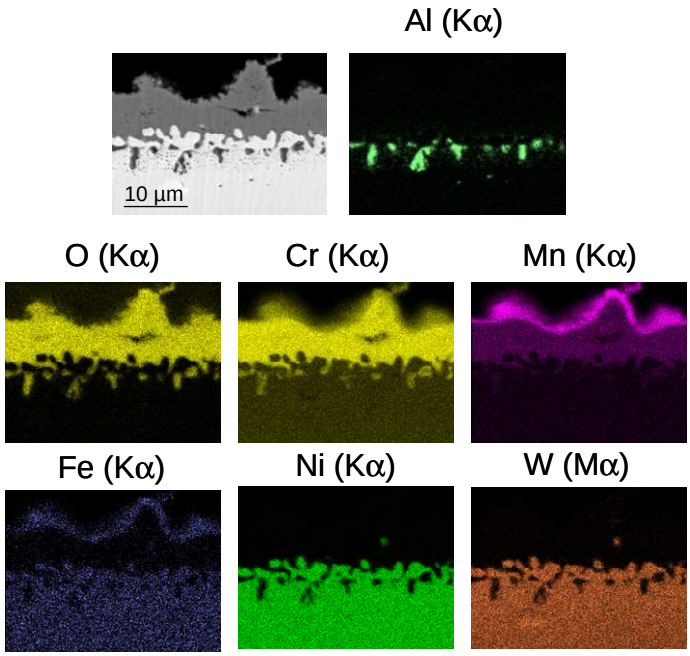


Figure III-7 : Cartographie X de la surface de l'alliage HR230 après 100 heures d'oxydation à 1050°C sous air industriel

Dans le cas de l'alliage HR230, nous avons également chercher à localiser le lanthane (0,02 wt.%). Des analyses ponctuelles en couplant le WDS (analyse dispersive en longueur d'onde, pour la détection du lanthane) et l'EDS (pour les autres éléments) ont montré que le lanthane se trouve localisé dans ou à proximité de la couche d'oxyde et qu'il y est distribué de façon non homogène. En effet, comme le révèle les résultats d'analyses effectuées au hasard dans la couche au Tableau III-1, la teneur varie d'un point d'analyse à un autre. On signalera que les quantités variables en éléments d'alliage s'expliquent par l'intégration d'une part plus ou

moins élevée de l'alliage dans la poire d'interaction lors de l'analyse et que les valeurs en La données sont significatives car supérieures au seuil de détection (0,05%) dans les conditions d'analyse employées. Le lanthane peut donc potentiellement participer au mécanisme d'oxydation.

	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	**La**	W
Spectre 1	19,44	0,02	42,92	0,47	0,81	30,8	0,83	**0,1**	8,23
Spectre 2	24,36	0,02	57,36	0,99	0,25	9,52	0,27	**0,04**	2,66
Spectre 3	25,83	0,09	57,76	0,53	0,36	12,42	0,4	**0,19**	3,44
Spectre 4	24,79	0	54,7	0,53	0,43	16,8	0,35	**0,2**	4,82
Spectre 5	26,33	0,14	65,01	0,67	0,15	3,14	0,19	**0,21**	1,3
Spectre 6	26,93	0,13	59,16	2,38	0,38	6,17	0,26	**0,13**	1,64
Spectre 7	26,44	0,08	54,96	2,56	0,49	11,84	0,39	**0,02**	3,09

Tableau III-1 : Résultats des analyses ponctuelles effectuées dans la couche d'oxyde de l'alliage HR230 après oxydation à 1050°C en couplant l'analyse WDS (pour La) et EDS (pour les autres éléments)

• Traitement des courbes thermogravimétriques

Au regard des résultats obtenus par thermogravimétrie et lors des caractérisations post-oxydation, il apparaît que la vitesse d'oxydation est limitée par la diffusion en phase solide à travers une couche complexe (SiO_2-Cr_2O_3-XCr_2O_4 où X= Mn, Ni, Fe) majoritairement constituée de chromine. La diffusion en phase solide dans la couche d'oxyde étant l'étape limitante, la vitesse de croissance de cette dernière est d'autant plus faible que l'épaisseur (e) de la couche d'oxyde est importante.

Dans ce qui suit, en employant plusieurs traitements mathématiques établis, nous allons tenter de déterminer la contribution des différents phénomènes observés (prise de masse initiale rapide, atténuation après un temps t, nature des oxydes présents) à la cinétique d'oxydation globale. Pour cela, nous supposerons tout d'abord que la loi de vitesse est purement parabolique, puis nous appliquerons un modèle permettant d'estimer l'ordre de grandeur de la vaporisation de la chromine, phénomène attendu pour des températures d'utilisation supérieures à 1000°C.

Les résultats obtenus peuvent être considérés au regard de la théorie énoncée par Wagner [1]. Aussi, la vitesse de croissance de l'oxyde suivant un processus parabolique s'écrit : soit selon l'équation 6 où e est l'épaisseur :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_e}{2e} \qquad \textbf{(Équation 6)}$$

soit selon l'équation 7 où la masse d'oxygène relative à l'oxyde formé est considérée.

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{k_m}{2\Delta m}$$ **(Équation 7)**

Après intégration, il vient, si l'on suppose nulle la prise de masse de l'échantillon lorsque l'échantillon atteint le palier isotherme :

$$\Delta m^2 = k_m \times t$$ **(Équation 8)**

où k_m est la constante d'oxydation parabolique relative à la vitesse d'adsorption de l'oxygène (en $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$). Cette constante sera notée k_p dans la suite de ce manuscrit.

Par conséquent : $\Delta m = \sqrt{k_p} \times \sqrt{t}$ **(Équation 9)**

Les valeurs des constantes cinétiques paraboliques peuvent alors être déterminées à partir des tracés de $\Delta m = f(\sqrt{t})$. Ces derniers sont représentés en Figure III-8 a) et b) représentant respectivement les cas de l'alliage HR120 et de l'alliage HR230.

a) b)

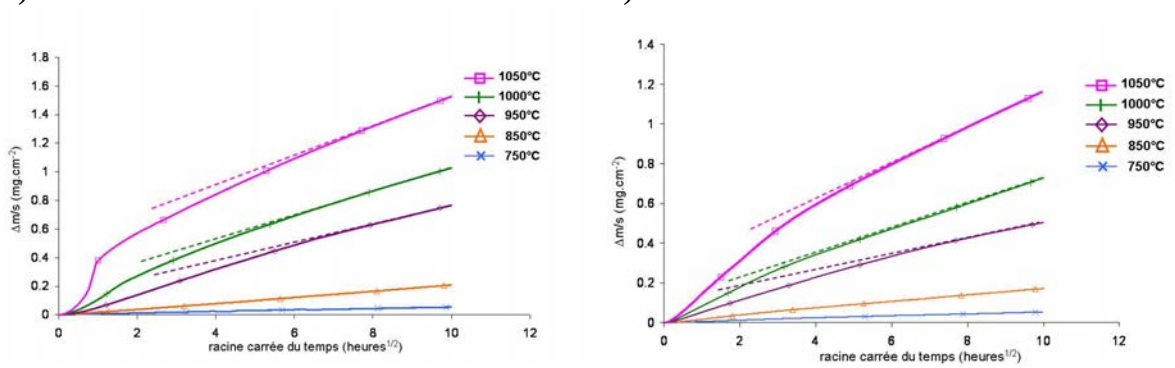


Figure III-8 : Représentation en fonction de la racine carrée du temps de la prise de masse des alliages HR120 (a) et HR230 (b) oxydés durant 100 heures à 750, 850, 950, 1000 et 1050°C sous air industriel

Les courbes $\Delta m = f(\sqrt{t})$, pour les températures 750 et 850°C, présentent des variations parfaitement linéaires quel que soit l'alliage.

A 950 et 1000°C, la représentation de $\Delta m = f(\sqrt{t})$ ne conduit pas à une droite. La courbe tend à être linéaire principalement pour les temps longs. Ce délai avant l'instauration d'un régime parabolique suggère que l'édification d'une couche de chromine parfaitement protectrice est contrariée dans les premiers moments d'oxydation.

A 1050°C, l'existence du phénomène transitoire initial non parabolique est particulièrement mise en exergue par cette représentation dans le cas de l'alliage HR120. Un net changement de régime est également observé dans le cas de l'alliage HR230 à partir de 35 heures.

Les valeurs de k_p déduites de ces tracés sont reportées dans le Tableau III-2. Celles pour 950, 1000 et 1050°C sont déterminées sur l'intervalle 40-100 heures.

	650°C	**750°C**	**850°C**	**950°C**	**1000°C**	**1050°C**
HR120 ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	non parabolique	$6{,}94.10^{-15}$	$1{,}27.10^{-13}$	$1{,}24.10^{-12}$	$1{,}86.10^{-12}$	$3{,}02.10^{-12}$
HR230 ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	non parabolique	$6{,}94.10^{-15}$	$7{,}65.10^{-14}$	$4{,}49.10^{-13}$	$1{,}19.10^{-12}$	$2{,}44.10^{-12}$

Tableau III-2 : Valeurs des constantes cinétiques paraboliques des alliages HR120 et HR230 déduites des courbes $\Delta m = f(\sqrt{t})$

Comme attendu au regard des prises de masse globales à l'issue des 100 h d'exposition, les constantes d'oxydation paraboliques de l'alliage HR230 sont en moyenne plus faibles que celles de l'alliage HR120.

La méthode utilisée est toutefois discutable, particulièrement à 1050°C, puisque l'intégration de l'équation 2 ne respecte pas rigoureusement les conditions initiales dans le cas où un phénomène transitoire intervient dans les premiers moments de l'oxydation.

La méthode proposée par Monceau et Pieraggi [2] permet de tenir compte de cette étape et d'évaluer la contribution du régime transitoire à la prise de masse totale. Ces auteurs proposent l'utilisation de l'équation 10 qui tient compte d'une évolution linéaire dans les premiers instants.

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{1}{(1/k_l) + \left(2(\Delta m - \Delta m_i) \Big/ k_p \right)} \qquad \textbf{(Équation 10)}$$

Avec k_l la constante d'oxydation linéaire et Δm_i la masse d'oxygène présente dans la couche avant l'établissement des régimes paraboliques et linéaires.

Soit, dans sa forme intégrée :

$$t - t_i = \frac{(\Delta m - \Delta m_i)^2}{k_p} + \frac{(\Delta m - \Delta m_i)}{k_l} \qquad \textbf{(Équation 11)}$$

qui mène à une relation du type : $t = A(\Delta m)^2 + B\Delta m + C$

ou $A = \frac{1}{k_p}$

Le tracé des courbes temps-prises de masse en oxygène permet alors d'accéder aux valeurs des constantes paraboliques. Les tracés effectués pour HR120 et HR230 sont reportés à la Figure III-9.

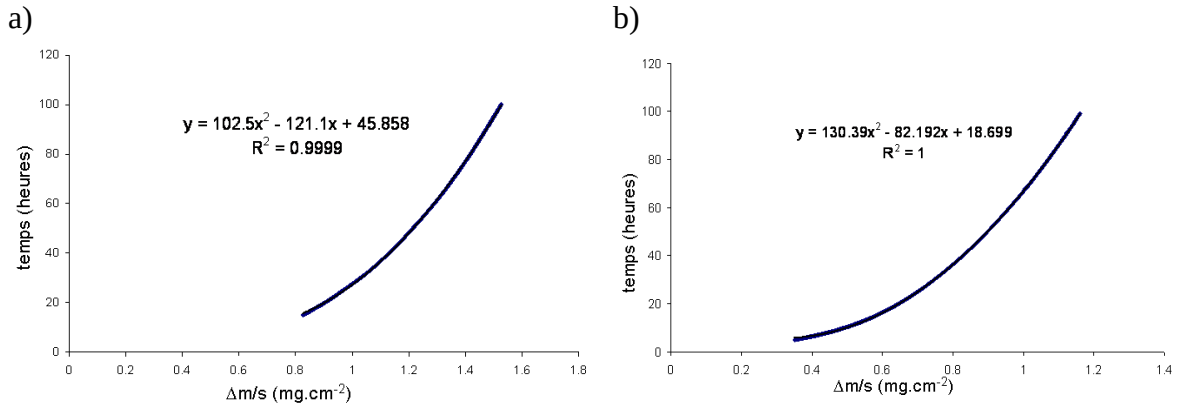


Figure III-9 : Traitement des courbes thermogravimétriques de l'alliage HR120 (a) et HR230 (b) oxydés à 1050°C en « $t = A\Delta m^2 + B\Delta m + C$ »

Les valeurs de k_p déterminées permettent, par soustraction de la contribution parabolique à la courbe expérimentale, d'évaluer la prise de masse initiale caractéristique de la croissance des oxydes non protecteurs ; elle est notée Δm_0 (Figure III-10).

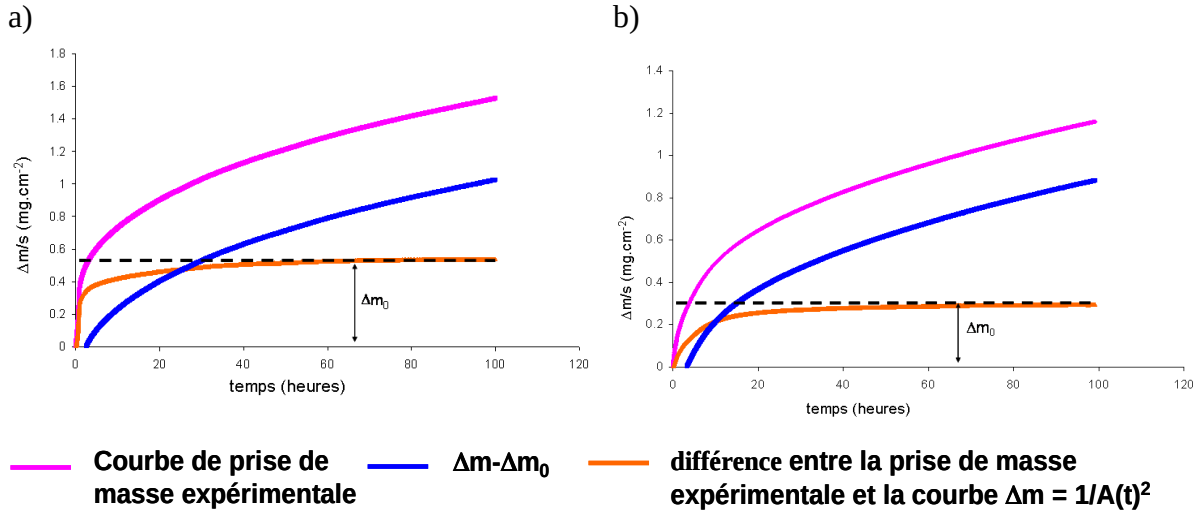


Figure III-10 : Essais thermogravimétriques expérimentaux et courbes paraboliques déduites de la représentation de Monceau et Pieraggi [2] des alliages HR120 (a) et HR230 (b) à 1050°C sous air industriel

Après soustraction, les courbes $\Delta m - \Delta m_0 = f(t)$ obtenues à 1050°C ne sont pas encore parfaitement paraboliques. Pour s'en rendre compte, l'évolution de la dérivée de Δm^2 en fonction du temps a été tracée. Elle permet en effet de déterminer la valeur de k_p instantanée :

$$\frac{d(\Delta m - \Delta m_0)^2}{dt} = k_p \qquad \textbf{Équation 12}$$

Le résultat, illustré en Figure III-11 pour l'alliage HR120, montre que les valeurs moyennes de k_p déterminées sur des tranches de 20 heures tendent à diminuer lorsque le temps augmente et ce même au delà de 40 heures.

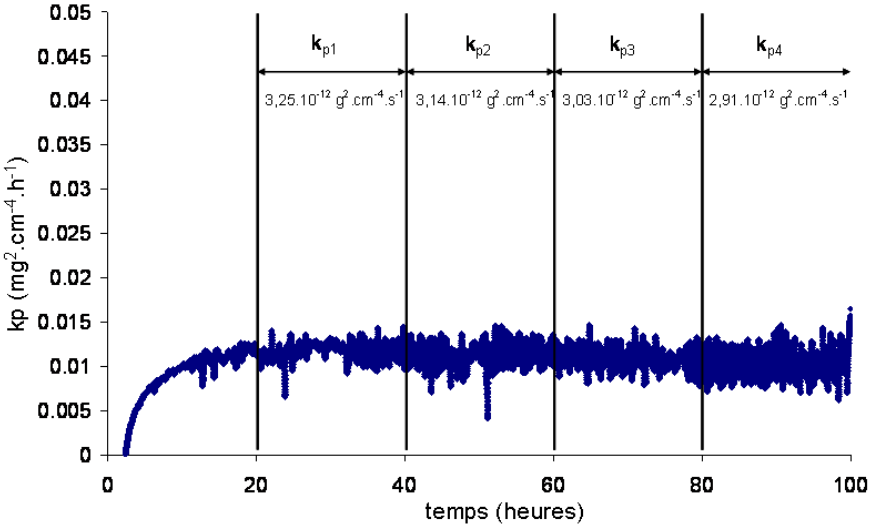


Figure III-11 : Représentation du kp instantané en fonction du temps dans le cas de l'alliage HR120 oxydé 100 heures à 1050°C sous air industriel

Deux phénomènes peuvent éventuellement expliquer la diminution constatée de la valeur de k_p avec le temps. Soit la couche protectrice évolue au cours du temps en termes de composition et/ou de microstructure, ce qui a pour conséquence la modification des vitesses de diffusion dans la couche. Soit le processus de croissance n'est pas exclusivement dépendant de la diffusion ionique en phase solide. Ce peut être le cas de la volatilisation de la couche d'oxyde simultanément à sa croissance. Dans le cas de Cr_2O_3, ce processus est lié à la réaction d'oxydation produisant le trioxyde de chrome volatile (équation 13), un phénomène qui peut devenir significatif à partir de 1000°C [3].

$$Cr_2O_3 + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow 2CrO_3(g) \qquad \textbf{(Équation 13)}$$

Du point de vue cinétique, la volatilisation ajoute un terme linéaire à l'équation donnant la vitesse de croissance de la couche d'oxyde :

$dX/dt = k_p/X - k_v$ **(Équation 14)**

Pour rendre compte de la volatilisation de la chromine, les modèles mathématiques développés par Berthod [4] et Zamoum [5] sont utilisés pour résoudre l'équation 14.

Le premier [4] conduit à fractionner la variation de masse mesurée par thermogravimétrie en deux contributions relatives respectivement à l'oxygène (k_p^O , k_l^O) et au chrome (k_l^{Cr}) :

$$dm_O = \frac{k_p^O}{m_O} \cdot dt - k_l^O \cdot dt \qquad \textbf{(Équation 15)}$$

$$dm_{Cr} = -k_l^{Cr} \cdot dt \qquad \textbf{(Équation 16)}$$

Ainsi, la variation de masse globale s'écrit :

$$dm = dm_{Cr} + dm_O = \frac{k_p^O}{m_O} \cdot dt - \left(k_l^O + k_l^{Cr}\right) \cdot dt$$

Et

$$m \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{m}{m_O} \cdot k_p^O - k_1 \cdot m$$

$$m \cdot \frac{dm}{dt} = \left(1 - \frac{m_{Cr}}{m_O}\right) \cdot k_p^O - k_1 \cdot m$$

La résolution de cette dernière équation à deux inconnues nécessite de négliger m_{Cr} devant m_O et donc de poser l'inéquation suivante :

$$m_{Cr} << m_O \qquad \textbf{(Équation 17)}$$

Il vient alors :

$$m \cdot \frac{dm}{dt} = k_p - k_l \cdot m \qquad \textbf{(Équation 18)}$$

Le tracé de (m.dm/dt) en fonction de (–m) permet d'obtenir les valeurs de k_p et k_v.

L'utilisation du modèle développé par Zamoum *et al.* [5] permet de résoudre l'équation différentielle (équation 14) sans qu'il ne soit nécessaire de faire l'approximation donnée par l'équation 17. Pour ce faire, l'expression de la variation de masse (m) mesurée par thermogravimétrie s'écrit comme suit :

$$\frac{d(m)}{dt} = \frac{k_p^O}{(m + Bk_l^O t)} - k_l^O (1 + B) \qquad \textbf{(Équation 19)}$$

où B est une constante dépendant des masses atomiques du chrome et de l'oxygène qui se déduit de l'équation suivante :

$$m_{Cr} = -k_l^{Cr} \times t = -k_l^O \times t \times \frac{2}{3}\frac{M_{Cr}}{M_O} = -k_l^O \times t \times B \qquad \textbf{(Équation 20)}$$

avec m_{Cr} la perte de chrome liée à la volatilisation de CrO_3.

Il apparaît ainsi que la représentation de $\frac{dm}{dt}$ en fonction de $\frac{1}{(\frac{\Delta m}{S} + Bk_l^O t)}$ doit être une fonction linéaire ayant pour pente k_p^O et pour ordonnée à l'origine k_l^O. L'application du modèle consiste en un ajustement numérique de k_l^O.

On notera que l'équation différentielle en question (équation 14) avait déjà été considérée en 1966 par Tedmon [6] sans que des valeurs de k_p et k_l n'aient été proposées.

C'est le deuxième modèle, mathématiquement plus rigoureux, qui est choisi pour prendre en compte la volatilisation de la chromine sur les courbes thermogravimétriques. La représentation de $\frac{dm}{dt}$ en fonction de $\frac{1}{(\frac{\Delta m}{S} + Bk_l^O t)}$, dans le cas de l'alliage HR120, est donnée à la Figure III-12, et les valeurs de k_p et k_l déduites de ce modèle sont données dans le Tableau III-3.

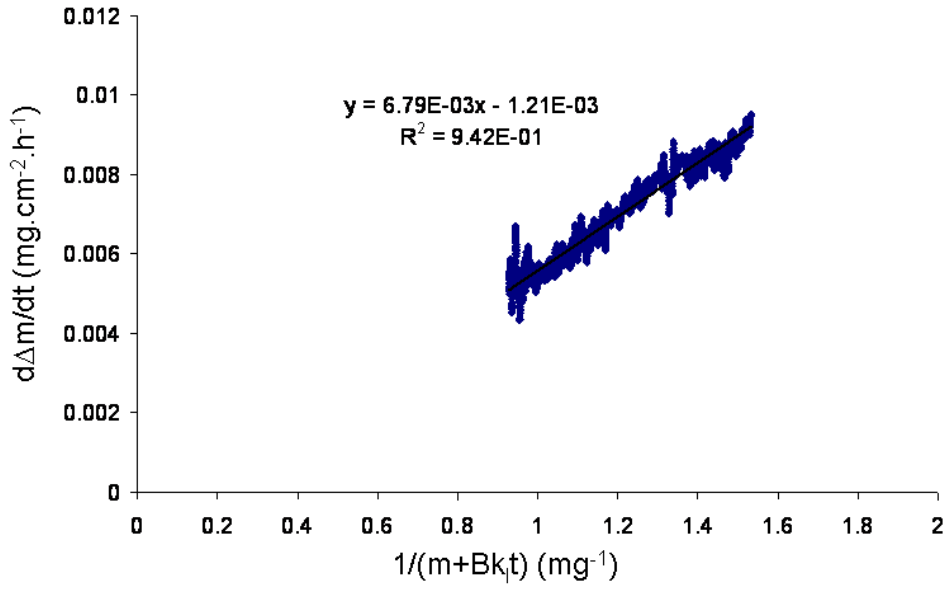


Figure III-12 : Tracé de d(Δm)/dt en fonction de 1/(m+k_lt) dans le cas de l'alliage HR120 oxydé 100 heures à 1050°C

	k_p $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$	k'_l $g.cm^{-2}.s^{-1}$
HR120	$3{,}77.10^{-12}$ *	$1{,}07.10^{-10}$
HR230	$2{,}55.10^{-12}$ *	$4{,}80.10^{-11}$

Tableau III-3 : Valeurs des constantes cinétiques paraboliques et linéaires de volatilisation à 1050°C sous air industriel (*constante estimée graphiquement et multipliée par 2 pour respecter l'écriture de l'équation 2)

Les valeurs de k_p sont à nouveau proches entre ces deux alliages. Elles restent à l'avantage de l'alliage HR230 et le traitement appliqué ne remet pas en cause les valeurs déterminées précédemment.

La courbe expérimentale, la courbe parabolique idéale avec le k_p du Tableau III-3 et la courbe tracée à partir des valeurs déterminées par le traitement proposé par Zamoum (k_p-k_l) [5] sont représentées dans le cas de l'alliage HR120 (Figure III-13). Elles sont représentées à partir de 40 heures, temps à partir duquel, on considère qu'il ne se déroule que les phénomènes de croissance parabolique de l'oxyde et de vaporisation de la chromine. Les courbes modèles et paraboliques sont tracées de proche en proche par l'expression « $\Delta m_{n+1}=\Delta m_n + d(\Delta m)$ ». Sur le temps long, le modèle tenant compte de la vaporisation se confond avec la courbe expérimentale.

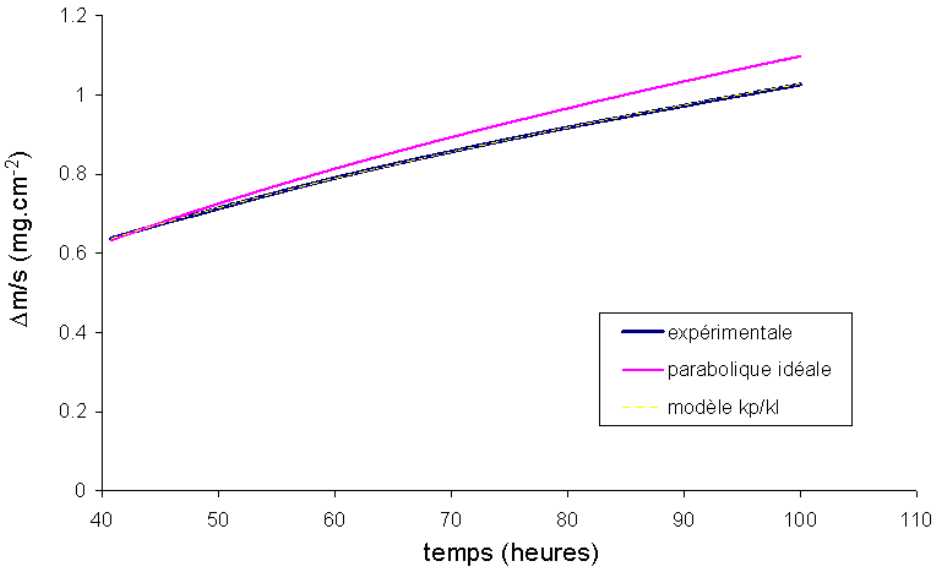


Figure III-13 : Courbes thermogravimétriques expérimentales, parabolique idéale et tracée par le modèle k_p/k_l à 1050°C sous air industriel (courbe modèle confondue avec la courbe expérimentale)

Les valeurs de k_l sont plutôt faibles par rapport à celles obtenues sur des alliages modèles Ni-30Cr par Berthod [4] qui obtient 3.10^{-11} $g.cm^{-2}.s^{-1}$ à 1000°C et 3.10^{-9} $g.cm^{-2}.s^{-1}$ à 1100°C sous un flux de 25 ml/min. Les valeurs déterminées dans ce travail conduisent à une perte de masse

liée à la vaporisation qui n'excède pas 10% de la prise de masse totale sur 100 heures. Ce résultat peut éventuellement être relié à la nature des oxydes superficiels observés. En effet, nous avons noté que la couche d'oxyde en contact avec l'environnement n'est pas la chromine mais un spinelle. L'activité du chrome dans le spinelle étant probablement plus faible que dans le cas de la chromine, la teneur en oxygène nécessaire à son oxydation doit être plus élevée. En conséquence, l'oxydation du chrome III contenu dans le spinelle est thermodynamiquement moins favorable que l'oxydation de la chromine.

Les différentes observations réalisées et notamment les prises de masse importantes à 1050°C aux temps courts nous ont conduits à nous intéresser au comportement en oxydation lors des premières heures d'oxydation. Les résultats obtenus sont donnés dans la section suivante.

III.1.b. *Caractérisations compositionnelles et structurales des alliages oxydés aux temps courts à 1050°C*

Afin de suivre le développement des différents oxydes identifiés et l'établissement des couches protectrices (morphologie et adhérence au substrat) à la surface des pièces, une étude plus complète a été réalisée à 1050°C.

Les alliages HR120 et HR230 ont pour cela été oxydés sous air en four tubulaire à 1050°C pour des temps de 30 minutes, 1 heure, 4 heures et 16 heures. Les échantillons sont au préalable polis jusqu'à une granulométrie 800 grid. Contrairement aux essais thermogravimétriques, les échantillons sont insérés dans le four chaud et sortis à la température ambiante à la fin du temps de traitement. La gamme de temps est limitée à 16 heures de façon à éviter la desquamation des oxydes comme cela a été observé à l'issue des essais thermogravimétriques de 100 h dans le cas de l'alliage HR120. De plus, un soin particulier a été apporté à la préparation des surfaces de façon à éviter les artefacts inhérents au polissage mécanique (effets de bords, arrachement de morceaux d'oxyde, remplissage des porosités par les produits de polissage…). Pour cela, après découpe à la scie à fil, les observations en section ont été effectuées après polissage ionique.

- **Oxydation de l'alliage HR120**

Après exposition à l'air à haute température, les échantillons de HR120 ont été analysés par diffraction des rayons X, puis observés en surface et en coupe transverse au MEB. Les diffractogrammes sont regroupés à la Figure III-14. La morphologie et la composition des

oxydes formés en surface de HR120 sont rassemblées respectivement à la Figure III-15 et à la Figure III-16, tandis que les coupes transverses sont présentées en Figure III-17.

Après 30 minutes d'oxydation, la chromine est clairement identifiée par DRX ainsi que, en faible teneur, la chromite de manganèse $MnCr_2O_4$. Ces oxydes se développent dès les premières minutes d'exposition et continuent à croître sur les 16 heures d'exposition. Le dédoublement du pic du spinelle est observé à partir d'une heure et traduit l'apparition de $FeCr_2O_4$. L'intensité des raies de ce dernier tendent à diminuer à partir de 4 heures tandis que les raies de la chromine se translatent vers les bas angles. Ce comportement traduit la substitution progressive du chrome par le fer dans la structure hexagonale de la chromine.

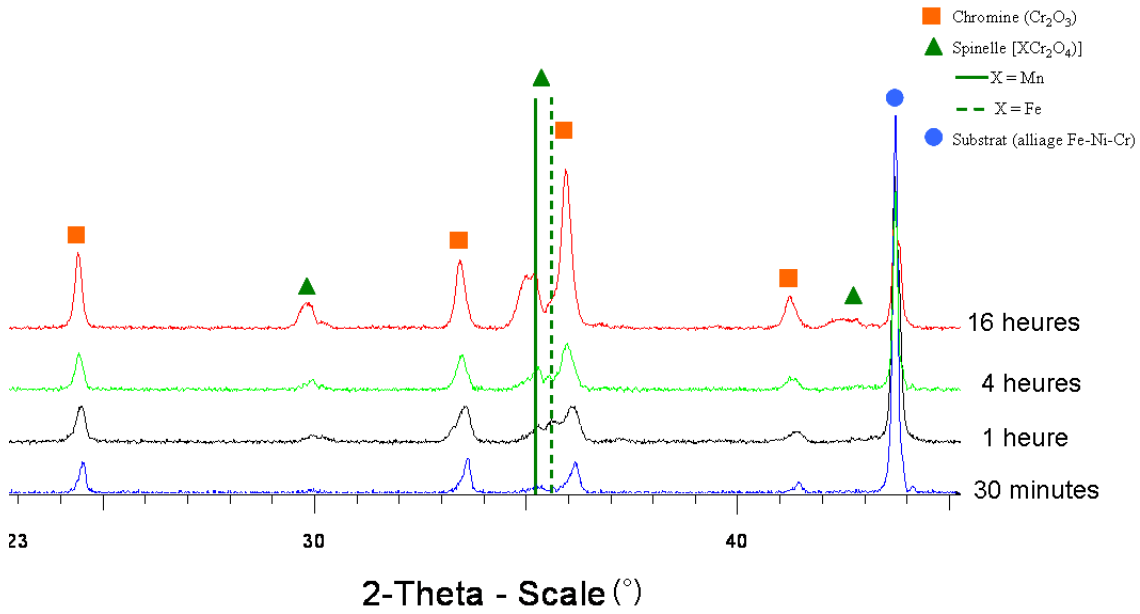


Figure III-14 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage HR120 oxydé à 1050°C sous air

Les observations en surface après oxydation montrent que de petites zones de cette couche se desquament au refroidissement (en blanc Figure III-15). Ces zones desquamées représentent approximativement la même proportion de la surface pour tous les temps d'oxydation. Ces observations révèlent également la présence de défauts distribués de manière homogène à la surface de l'alliage. Ces défauts forment des excroissances dont la taille augmente avec le temps d'oxydation.

Dans chaque cas, la surface de l'oxyde est globalement formée de cristaux d'aspect pyramidal qui passent d'une taille de l'ordre d'une centaine de nanomètres après 30 minutes d'oxydation à un micron après 4 h.

Les analyses EDX en surface indiquent que les éléments chrome et manganèse sont les éléments majoritaires dans la couche d'oxyde (Figure III-16b). A partir de 4 heures

d'oxydation, le fer est clairement identifié au niveau des excroissances observées (Figure III-16a).

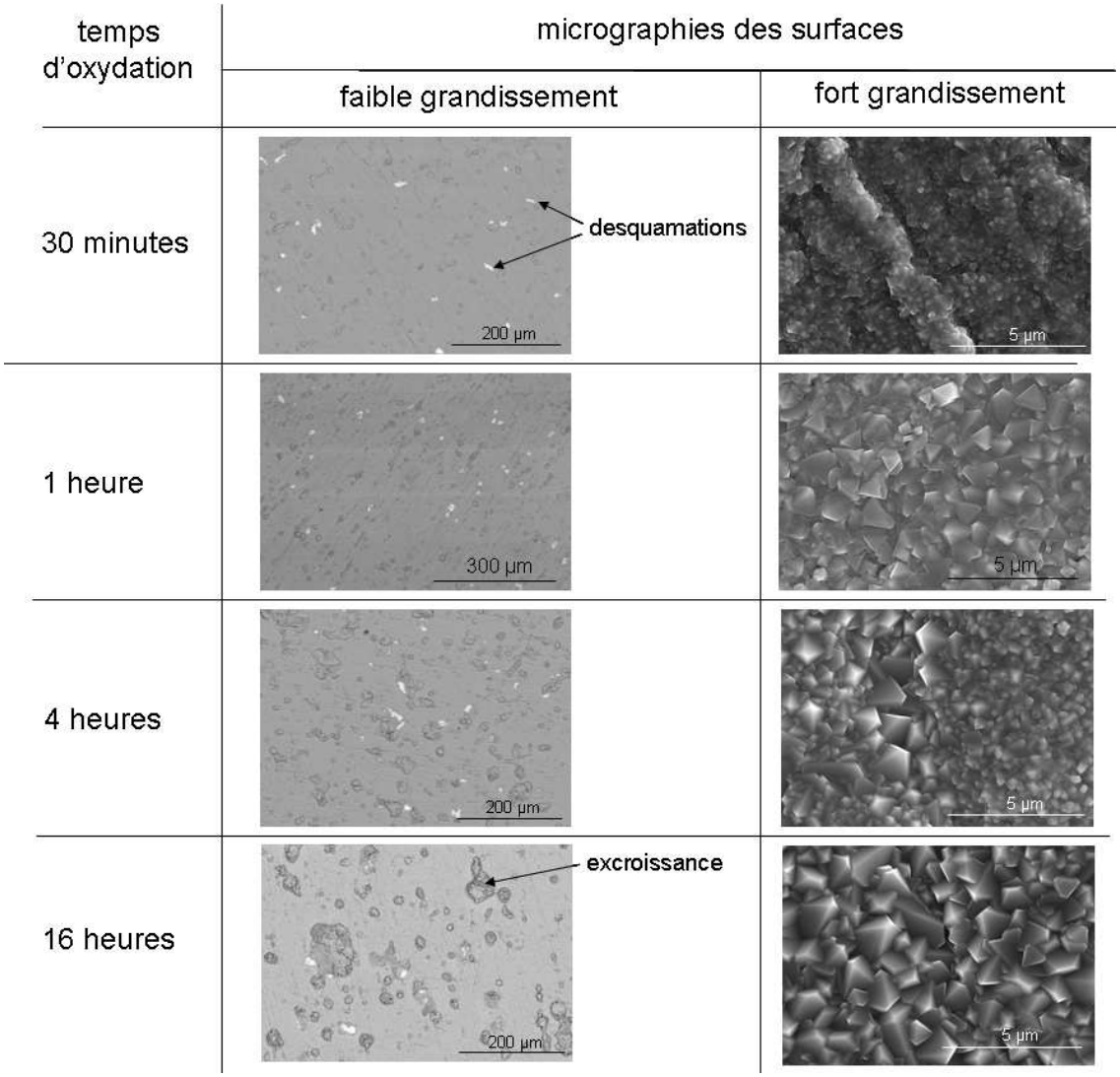
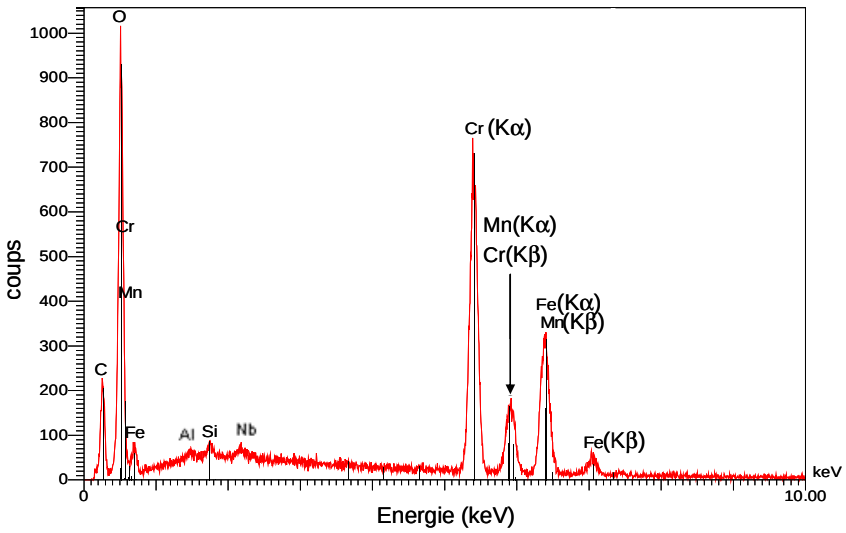


Figure III-15 : Aspect de surface de l'alliage HR120 après 30 minutes, 1 h, 4 h et 16 h d'oxydation à 1050°C sous air

(a)
analyse d'une excroissance



(b)
analyse de la partie homogène

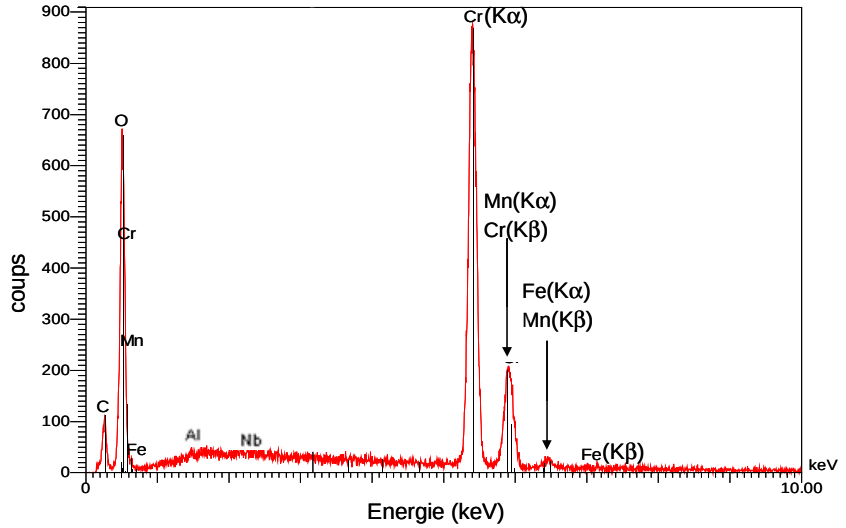


Figure III-16 : Spectres EDS effectués à la surface d'une excroissance (a) et de la zone homogène de la couche d'oxyde (b) après 4 heures d'oxydation de l'alliage HR120 à 1050°C sous air

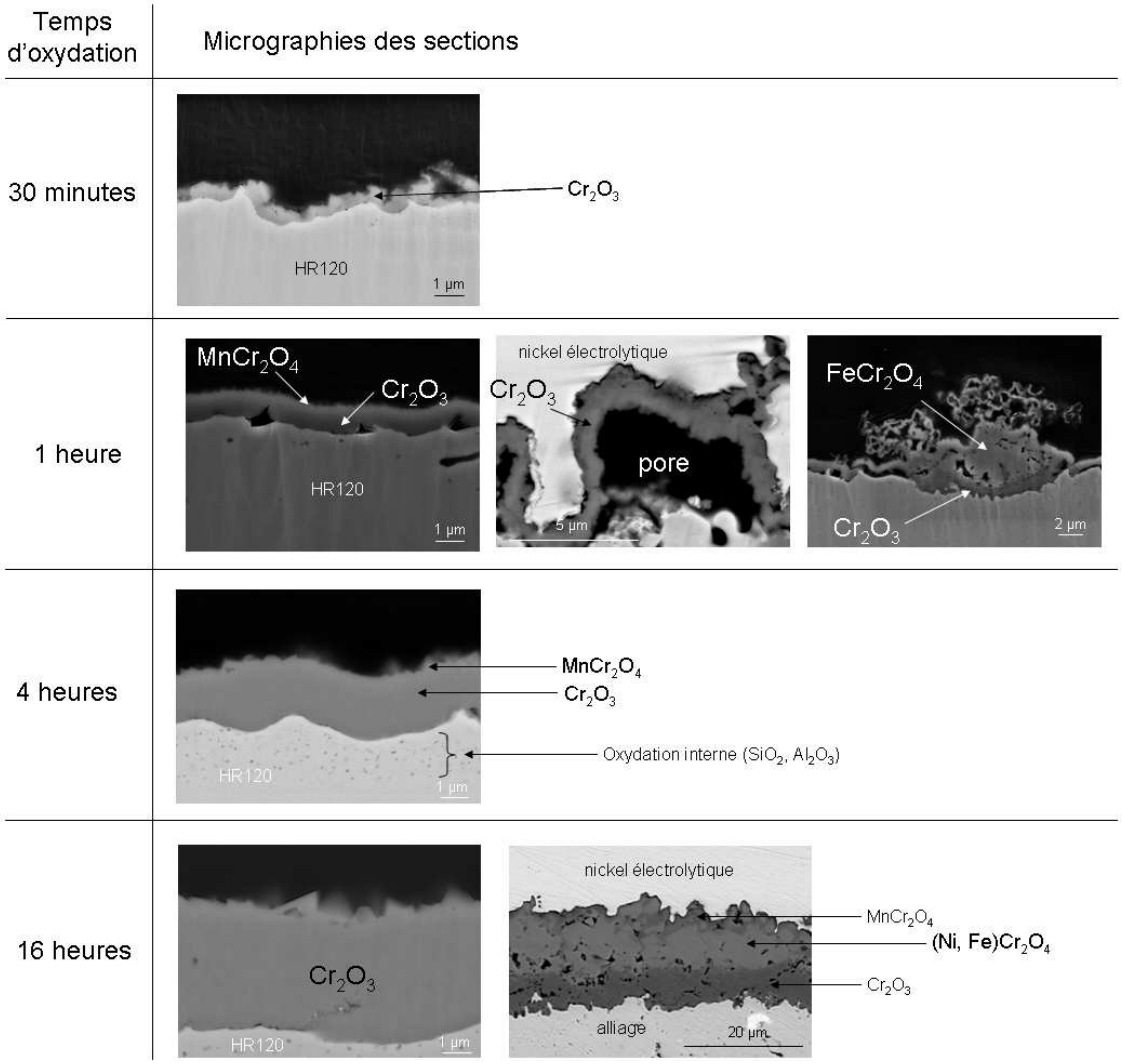


Figure III-17 : Sections transverses de l'alliage HR120 après 30 minutes, 1 h, 4 h et 16 h d'oxydation à 1050°C sous air

Les observations en coupe transverse montrent la présence d'une couche d'oxyde très majoritairement formée de chromine après 30 minutes d'oxydation à 1050°C ; son épaisseur moyenne est alors d'environ 500 nm. La couche épouse parfaitement la surface de l'alliage. Après 1 heure d'oxydation, la couche d'oxyde atteint 0,9 µm d'épaisseur. Celle-ci localement n'est pas parfaitement adhérente au substrat, des porosités existent entre substrat et couche d'oxyde. La couche est majoritairement composée de Cr_2O_3 avec un liseré de chromite de manganèse présent en surface. Deux types de défauts sont également observés : localement la couche de chromine est circonvoluée et n'est plus adhérente à l'alliage ; à d'autres endroits des oxydes épais se développent, ils contiennent sur la partie externe $FeCr_2O_4$ et à la base Cr_2O_3.

A 4 et 16 heures d'oxydation, la couche recouvrant majoritairement l'alliage mesure respectivement 2,1 et 4,2 µm d'épaisseur. Sa composition est globalement homogène et identique à ce qui est observé à 1h. Les zones contenant le spinelle $FeCr_2O_4$ sont plus

étendues (sur plusieurs dizaines de microns) comme on peut l'observer sur la micrographie présentée après 16 heures d'oxydation. SiO_2 et Al_2O_3 sont localisés après 4h d'oxydation sous la forme de fines particules réparties dans le substrat juste sous la couche de chromine. Les cavités observées à l'interface métal-oxyde sont plus rares après 4 h et 16 h d'oxydation.

Les épaisseurs moyennes des couches d'oxydes (épaisseurs des couches ne contenant pas de surépaisseur due au spinelle $FeCr_2O_4$) ont été reportées en fonction de la racine carrée du temps (Figure III-18). La valeur obtenue après essai thermogravimétrique de 100 h est également reportée.

Cette représentation montre des valeurs d'épaisseur qui s'alignent assez mal et que, initialement, la cinétique est rapide en comparaison de celle qui s'établie sur le long terme. La constante d'oxydation déterminée à partir des épaisseurs peut alors difficilement être obtenue.

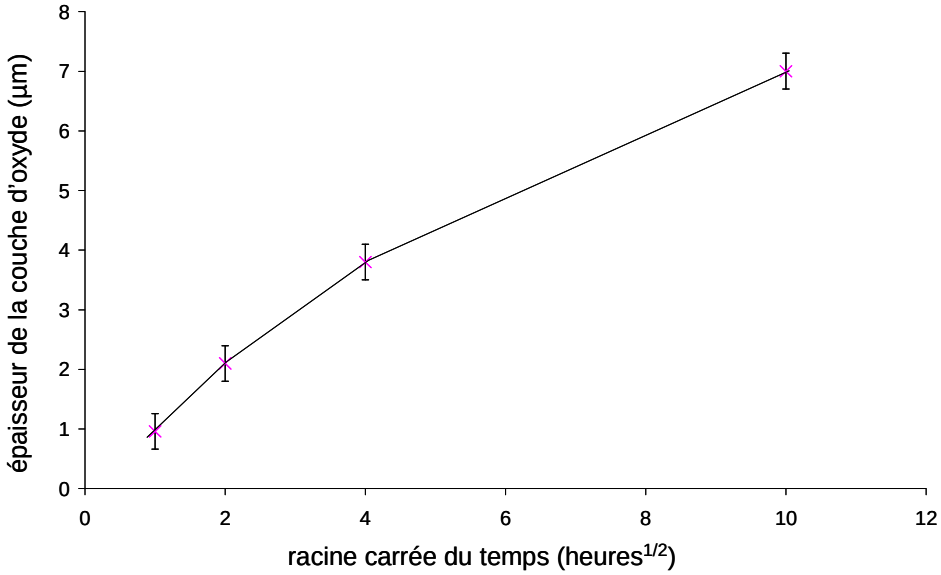


Figure III-18 : Epaisseurs de la couche d'oxyde en surface de l'alliage HR120 en fonction de la racine carrée du temps - Tests d'oxydation effectués à 1050°C sous air

Une cartographie X de la couche d'oxyde après un traitement de 4 heures a été réalisée pour compléter les observations. Le résultat est illustré en Figure III-19. L'image correspondant à la répartition du manganèse n'est pas correcte car l'interférence avec la raie kβ du chrome n'a pas été prise en compte pour établir cette image. Néanmoins, l'enrichissement superficiel en manganèse est bien restitué. La majeure partie de la couche d'oxyde correspond à la chromine et la silice s'est déjà fortement accumulée après ces 4 heures d'oxydation. Cette couche ne semble pas continue à ce stade.

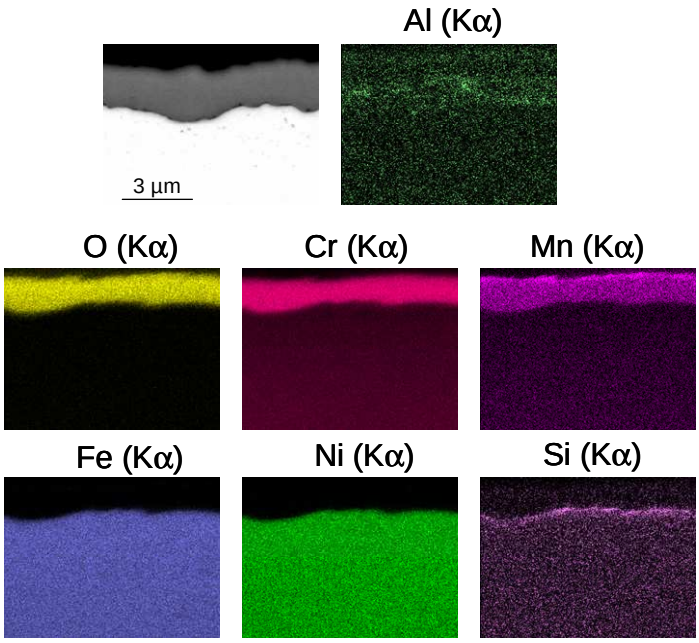


Figure III-19 : Cartographie X de la couche d'oxyde sur l'alliage HR120 après 4 heures d'oxydation à 1050°C sous air

L'ensemble de ces informations montre que l'édification d'une couche parfaitement protectrice à la surface de l'alliage HR120 est particulièrement difficile dans les premières heures d'oxydation malgré les quelques 25% massique de chrome dans cet alliage. Ce constat est associé au développement du spinelle $FeCr_2O_4$ dont le rôle n'est pas parfaitement identifié. A ce stade, la présence de cet oxyde peut perturber l'édification de la couche de chromine ou être seulement une conséquence du faible caractère protecteur de la chromine aux temps courts.

Il faut souligner que l'oxydation linéaire observée ici apparaît de manière systématique comme le montre la Figure III-20 où sont reportés des essais de reproductibilité réalisés sur des périodes de trois heures à 1050°C. Sur cette figure sont représentées également les prises de masse durant la période de chauffe montrant que le phénomène n'intervient qu'une fois les hautes températures atteintes. Le délai avant d'obtenir un régime parabolique s'échelonne entre 1 h et 2 h d'exposition. La prise de masse résultant de cette étape est alors d'autant plus élevée que la durée de cette période transitoire est élevée.

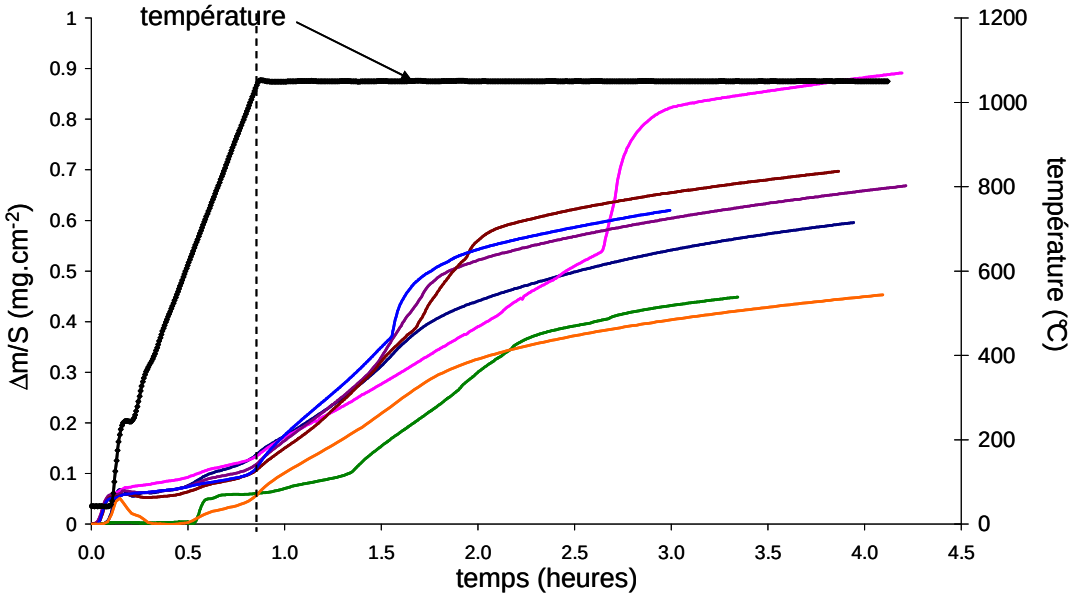


Figure III-20 : Courbes thermogravimétriques tracées aux temps courts pour l'oxydation de l'alliage HR120 à 1050°C sous air sec

Afin d'identifier les raisons menant systématiquement à cette oxydation linéaire aux temps courts, différents essais d'oxydation ont été menés :

- De façon à éviter l'oxydation du fer et du nickel et par conséquent oxyder sélectivement le chrome, des essais sous argon « impur », contenant 2 ppm d'O_2, soit environ 10^{-6} atm d'oxygène, ont été menés par thermogravimétrie.
- De façon à évaluer l'influence de l'état de surface sur l'aptitude de l'alliage à édifier une couche passive, des essais avec des échantillons polis miroir (1µm) et présentant une certaine rugosité (800 grid) ont aussi été réalisés à l'air et sous faible pression d'oxygène (10^{-6} atm).

Les essais thermogravimétriques ont été réalisés à 1050°C et les résultats sont présentés à la Figure III-21.

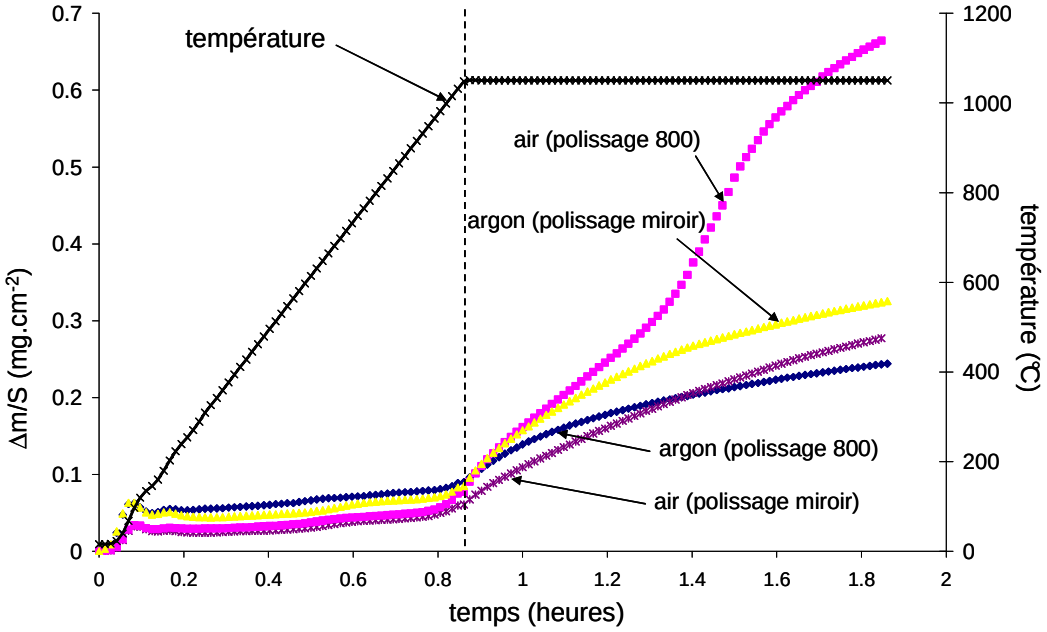


Figure III-21 : Courbes thermogravimétriques de l'alliage HR120 à 1050°C sous air sec ou sous argon sec (2 ppm d'O_2)

Les résultats montrent que les deux paramètres identifiés influent effectivement sur la période d'oxydation linéaire. Les échantillons polis miroir ou oxydés sous argon ne présentent plus l'étape de prise de masse linéaire au début de l'exposition à haute température. La couche protectrice semble donc pouvoir s'établir dès les premiers instants d'exposition à haute température.

Ces essais, certes courts, montrent également que la prise de masse sous argon, donc sous faible P_{O2} évolue systématiquement de manière parabolique. Les prises de masse linéaires observées sous air peuvent donc être attribuées au développement des oxydes de fer ou/et de nickel.

Les essais de DRX (Figure III-22) in situ confirment le développement de ces oxydes dès les premiers moments d'exposition à l'air à 1050°C, les oxydes majoritaires étant le spinelle $MnCr_2O_4$ et Cr_2O_3. Le premier pic du spinelle au fer sort du bruit de fond après 34 minutes d'exposition à 1050°C.

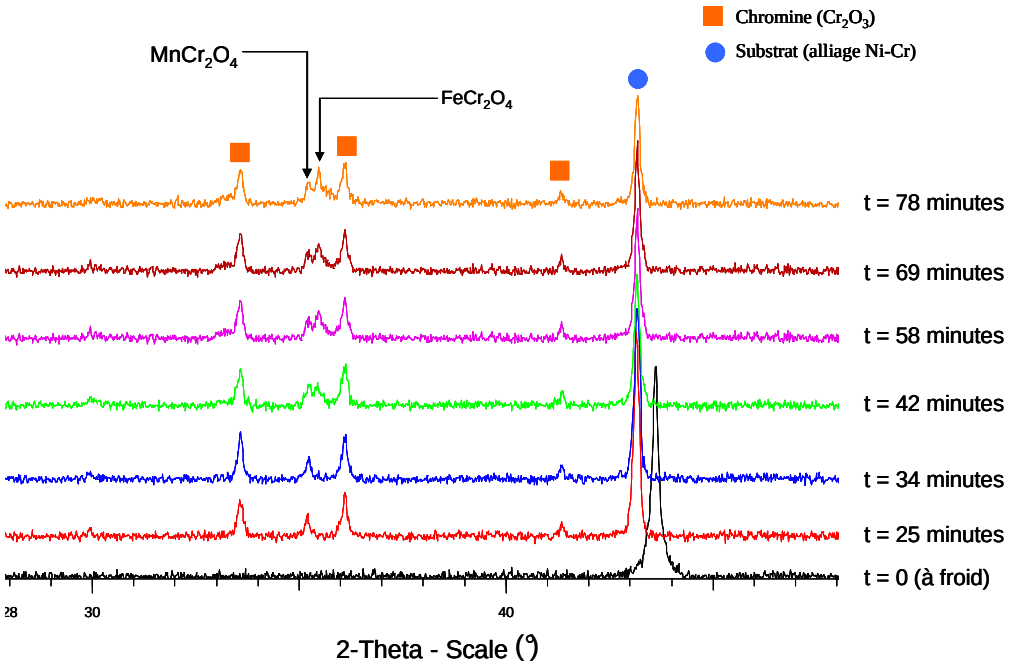


Figure III-22 : Diffractogrammes de rayons X obtenus in situ durant l'oxydation de l'alliage HR120 à 1050°C sous air

• Oxydation de l'alliage HR230

L'alliage HR230 a été oxydé à 1050°C dans les mêmes conditions que l'alliage HR120 présenté précédemment puis caractérisé selon le même protocole.

Les diffractogrammes de rayons X obtenus jusqu'à 16 h d'exposition sous air à 1050°C sont rassemblés en Figure III-23. La morphologie et la composition des oxydes formés en surface de HR230 sont rassemblées respectivement à la Figure III-24 et à la Figure III-25, tandis que les coupes transverses sont présentées en Figure III-26.a. Les oxydes Cr_2O_3 et $MnCr_2O_4$ sont les seuls oxydes présents à la surface de l'alliage. Ils sont identifiés dès les 30 premières minutes d'oxydation.

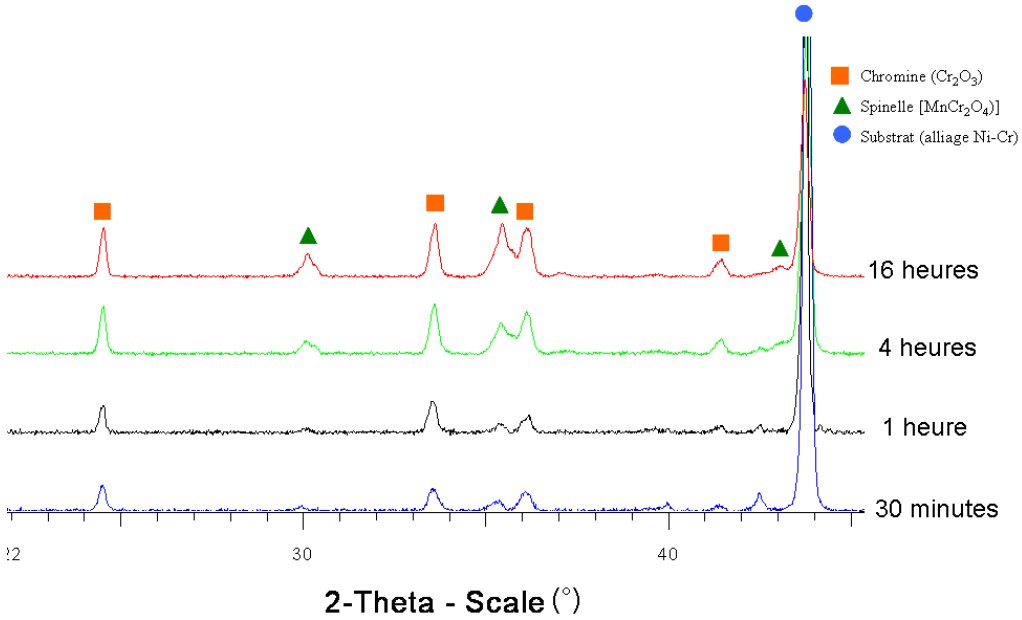


Figure III-23 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage HR230 oxydé 30 minutes, 1 h, 4 h et 16 h à 1050°C sous air

L'aspect de la surface de l'alliage HR230 après oxydation à 1050°C diffère de celui de l'alliage HR120. La surface ne présente ni les excroissances observées sur HR120, ni de zones desquamées. La taille des cristaux en surface reste faible (environ 100 nm) même après 16 heures d'oxydation. Les raies du polissage initiales sont encore visibles après 1 heure d'oxydation et tendent à l'être moins lorsque le temps augmente. A 16 h, la couche présente une certaine rugosité due au développement externe des oxydes. L'analyse EDS indique que la composition de l'oxyde est homogène (Figure III-25), les éléments présents majoritairement étant le chrome et le manganèse.

Les coupes transverses montrent que le développement de la couche de Cr_2O_3 se fait différemment de celle se développant sur HR120. Après 30 minutes d'oxydation, la couche présente une parfaite adhérence avec le substrat qu'elle englobe d'ailleurs à de nombreux endroits. Ce type de faciès obtenu après 30' rappelle celui de la couche d'oxyde après 100 h d'oxydation (Figure III-5). Cette interface circonvoluée reste visible pour les temps plus longs (1 heure, 4 heures et 16 heures).

A partir d'une heure de traitement apparaissent également de nombreux précipités d'Al_2O_3 sous la couche d'oxyde. Cette oxydation interne se développe à travers les joints de grains du matériau mais aussi de manière homogène à l'intérieur du grain. A ces températures et pour ces teneurs faibles en aluminium dans le substrat, l'aluminium de l'alliage (0,3% massique) ne diffuse pas suffisamment rapidement pour former une couche uniforme d'alumine.

Localement, quelques pores, de plus petites en taille que pour l'alliage HR120, sont présents à la base de l'oxyde (micrographie à 4 heures d'oxydation). Les oxydes de surface, responsables de la rugosité observée, ont été sectionnés lors du polissage ionique. La section transverse de ces excroissances montre qu'elles sont creuses et qu'elles se forment à l'aplomb d'une couche de chromine bien compacte (Figure III-26). Par conséquent, le développement de ces excroissances ne doit pas altérer la qualité de la couche, ni la vitesse d'oxydation de l'alliage HR230.

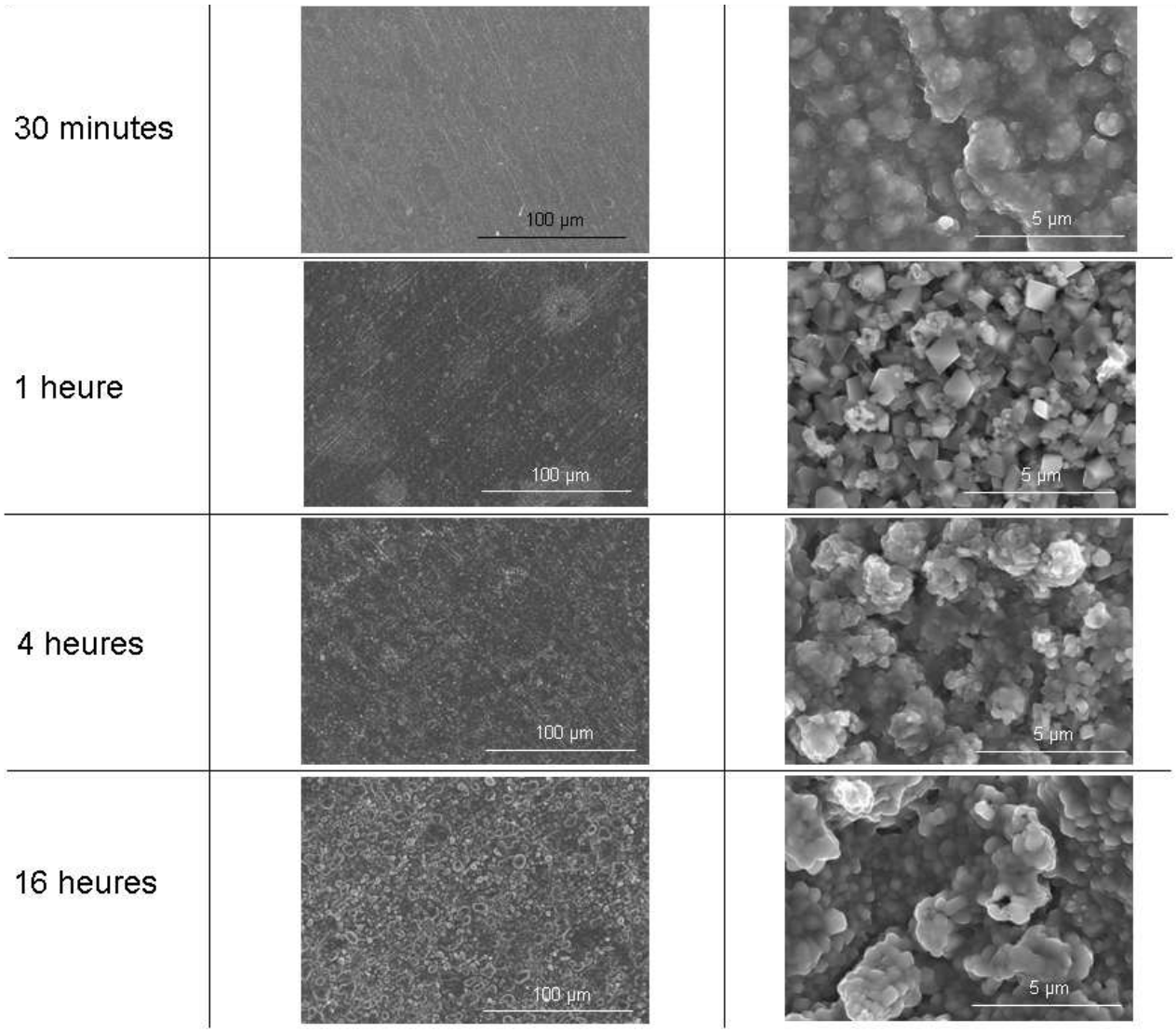


Figure III-24 : Micrographies de l'oxyde présent à la surface de l'alliage HR230 après 30 minutes, 1 h, 4 h et 16 h d'oxydation à 1050°C sous air

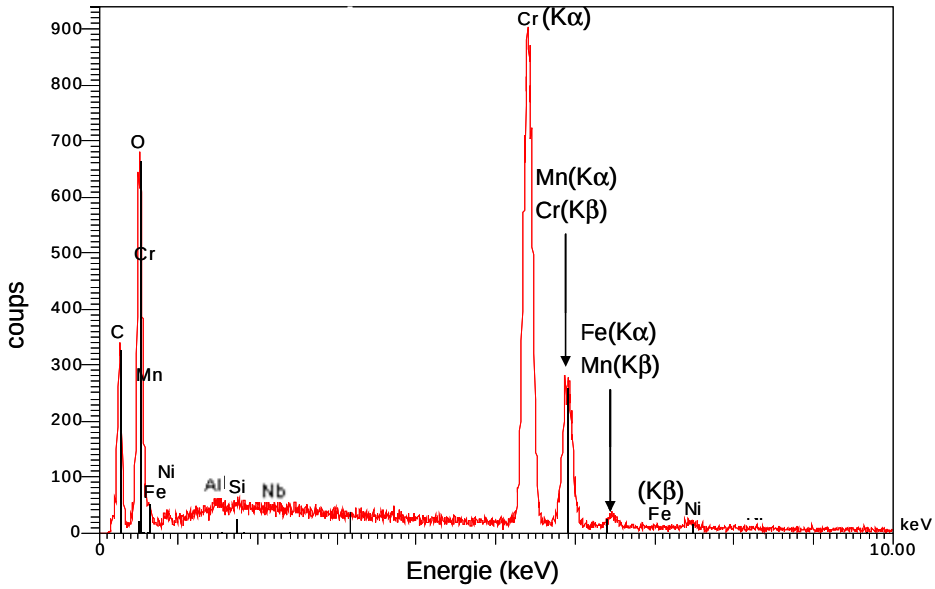


Figure III-25 : Analyse EDS effectuée à la surface de la couche d'oxyde (b) après 4 d'oxydation de l'alliage HR230 à 1050°C sous air

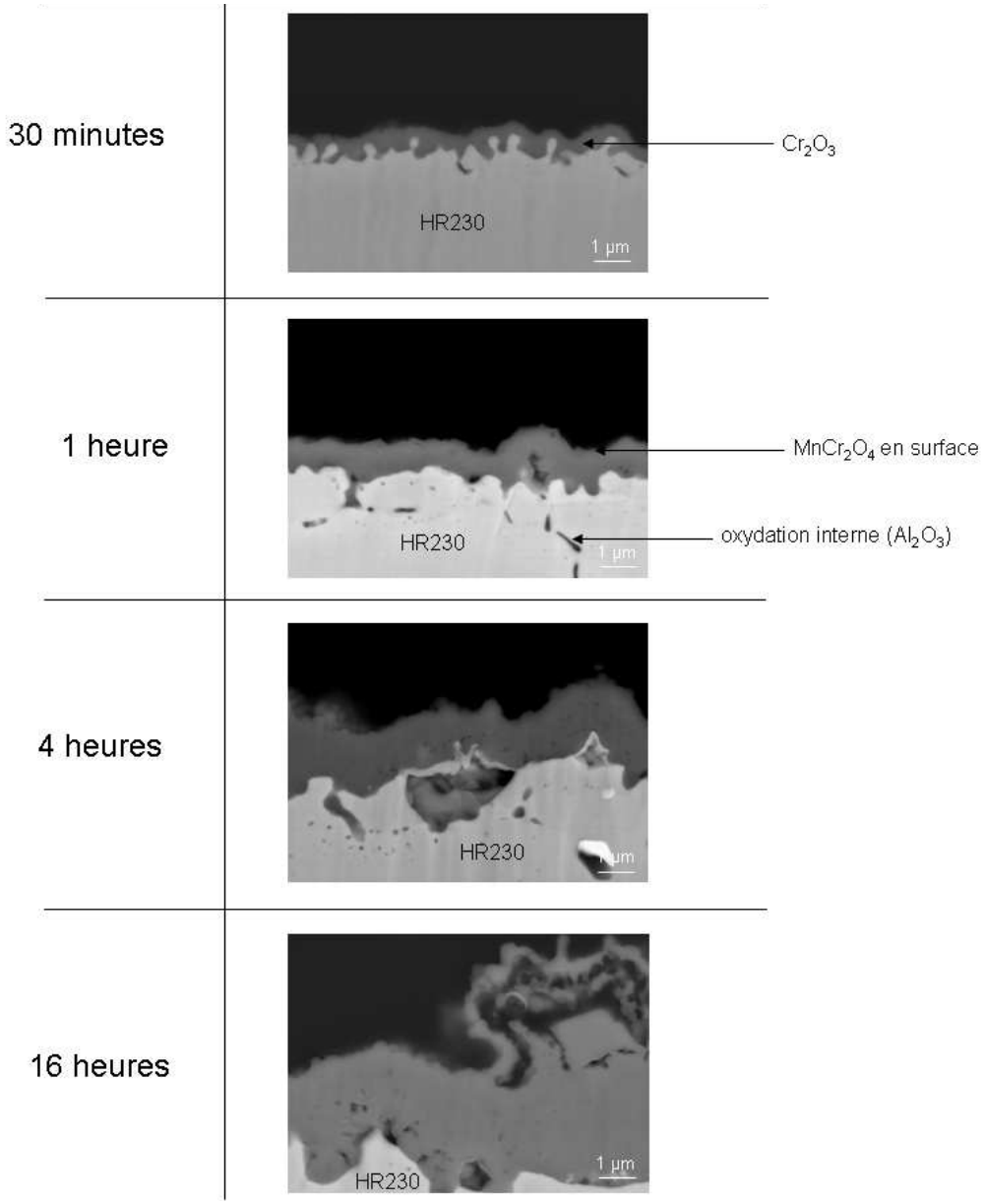


Figure III-26 : Sections transverses de l'alliage HR230 oxydé 30 minutes, 1 h, 4 h et 16 h à 1050°C sous air

Comme pour l'alliage HR120, l'épaisseur de la partie dense de la couche d'oxyde a été reportée en fonction de la racine carrée du temps (Figure III-27). Cette fois, la variation d'épaisseur est globalement parabolique dès les 30 premières minutes d'oxydation. La constante cinétique vaut alors $4{,}45.10^{-12}$ $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ et est sensiblement supérieure à celle obtenue par les mesures thermogravimétriques au temps longs ($2{,}5.10^{-12}$ $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$). La valeur de k_p comme nous l'avons vu a tendance à diminuer quand le temps augmente.

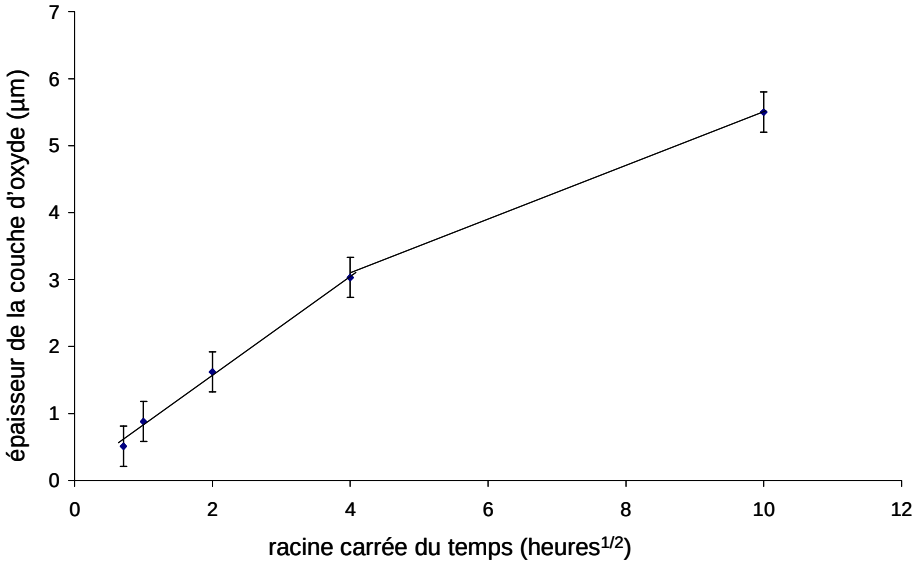


Figure III-27 : Epaisseur de la couche d'oxyde en surface de l'alliage HR230 en fonction de la racine carrée du temps après des tests d'oxydation effectués à 1050°C sous air

III.1.c. *Essais d'oxydation à 1050°C sous air en présence de vapeur d'eau sur l'alliage HR120*[1]

L'eau est un constituant majeur des vapeurs issues de la réaction de vaporéformage et son influence sur la vitesse d'oxydation des alliages chromine formeurs étudiés doit donc être également évaluée. En effet, il a été noté [7, 8] que l'oxydation de la chromine pouvait être accélérée sous vapeur d'eau selon l'équation : ½ Cr_2O_3 (s) + H_2O(g) + ¾ O_2(g) = $CrO_2(OH)_2$(g). La formation de ces oxyhydroxydes de chrome peut alors conduire à une accélération de l'oxydation.

Des essais d'oxydation ont été effectués en thermobalance à 1050°C sur des durées de 100 heures. L'appareil est associé à un dispositif (WETSYS) permettant de faire buller une part des gaz oxydants dans l'eau de façon à les charger en vapeur d'eau avant de les introduire dans l'enceinte où se fait l'essai.

Pour cette étude, seule la tenue à l'oxydation de l'alliage HR120 a été caractérisée. Les essais ont été menés à la fois sous air et sous argon en présence de vapeur d'eau (à 5 et 10 %). Ces teneurs en vapeur d'eau de 5 et 10 % ont été respectivement fixées en imposant les taux d'humidité relative suivants HR 80 % à 40°C et HR 82 % à 50°C aux gaz vecteurs (air ou argon).

[1] Les contraintes de temps et les impératifs liés au projet nous ont amenés à effectuer ses essais uniquement sur l'alliage HR120

Les Figure III-28 a et b montrent les prises de masse obtenues en oxydation sous air et sous argon, avec et sans vapeur d'eau. Ces essais ont été systématiquement doublés et les résultats sont représentés directement en fonction de la racine carrée du temps. Les constantes cinétiques paraboliques déduites de ces courbes sont rassemblées dans le Tableau III-4.

La prise de masse rapide et linéaire observée en début d'essai sous air sec n'est plus observée sous vapeur d'eau ni sous argon. De plus, l'allure de la courbe prise de masse en fonction de la racine carrée du temps est linéaire dès les premières heures sur le palier isotherme. La valeur de la constante parabolique k_p double entre l'essai réalisé sous air sec et celui mené en présence de vapeur d'eau, sans qu'une distinction ne soit observée entre les deux teneurs en vapeur d'eau utilisées.

L'exploitation des courbes thermogravimétriques enregistrées sous argon révèle d'une part que la constante parabolique de l'alliage HR120 reste sensiblement identique sous air sec ou sous argon. Ce résultat montre que la vitesse d'oxydation de l'alliage HR120 n'est pas influencée par la pression d'oxygène environnante.

D'autre part, l'influence de la vapeur d'eau ne se manifeste pas sous faible P_{O2} (Argon).

Tableau III-4 : Valeurs moyennes des constantes cinétiques k_p ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$) déduites des courbes d'oxydation enregistrées à 1050°C sous air et sous argon en présence ou non de vapeur d'eau (5 et 10%)

	0%	**5%H_2O**	**10%H_2O**
Air	$3{,}35.10^{-12}$	$7{,}29.10^{-12}$	$8{,}33.10^{-12}$
Argon	$3{,}29.10^{-12}$	$3{,}19.10^{-12}$	$3{,}60.10^{-12}$

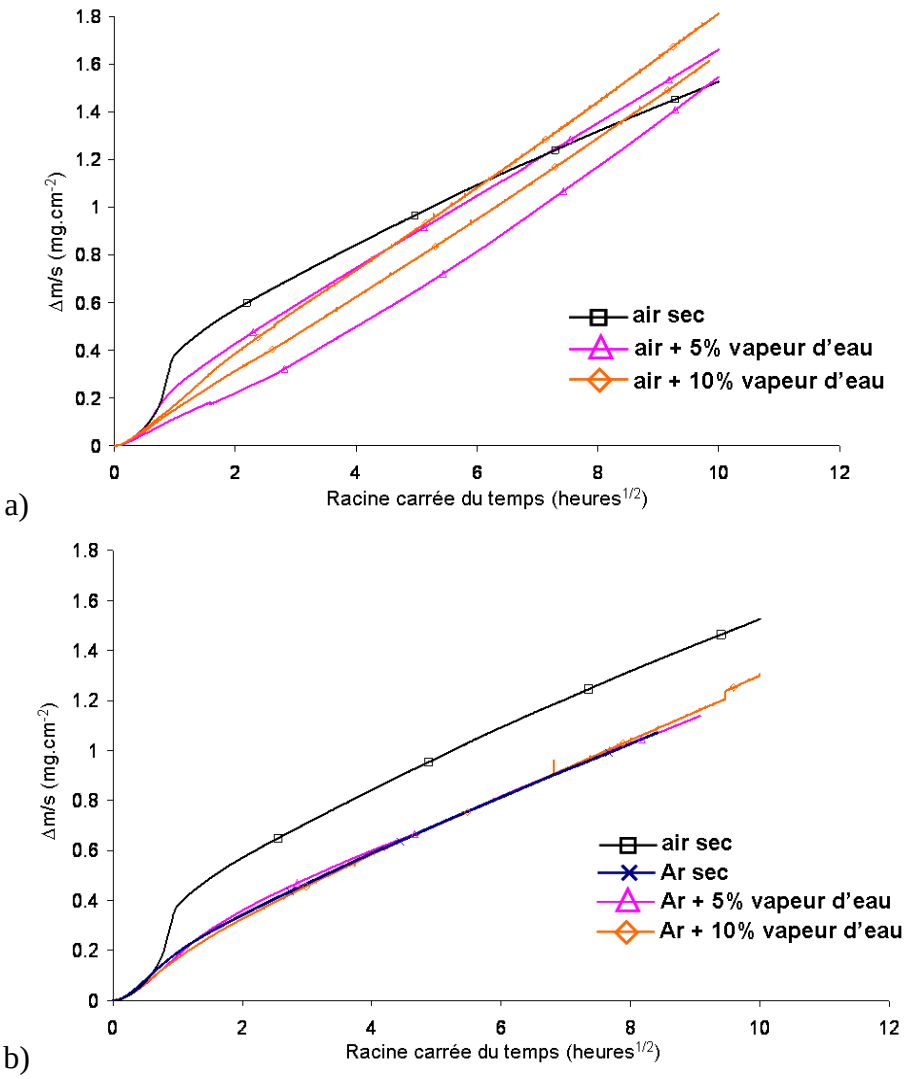


Figure III-28 : Courbes thermogravimétriques de l'alliage HR120 enregistrées pendant 100 heures à 1050°C sous air (a) et sous argon (b) en présence ou non de vapeur d'eau (5 et 10%)

La Figure III-29 présente l'aspect des couches (coupes transverses obtenues par polissage ionique) après les essais thermogravimétriques de 100 heures à 1050°C. Dans chaque cas, la couche d'oxyde se compose de Cr_2O_3 et d'un fin liseré superficiel de $MnCr_2O_4$. Sous air et vapeur d'eau, l'épaisseur de la couche paraît avoir changée. Nous rappellerons que l'aspect de la couche d'oxyde développée sous air n'est pas homogène (Figure III-5) sur l'ensemble de l'échantillon et que de nombreux défauts, contenant des oxydes de fer, avaient été observés. La présence de ces derniers n'a pas été relevée en présence de vapeur d'eau. La couche de chromine qui se développe à l'air sous vapeur d'eau parait également plus dense et plus adhérente à la surface de l'alliage que celle qui s'est développée sous air sec alors qu'elle conduit à des constantes d'oxydation plus élevées. Ces observations corroborent celles faites par J. Zurek *et al.* [9] qui attribuent l'augmentation de l'adhérence à la pénétration de

l'oxygène via les joints de grains de l'oxyde, qui s'avèrent plus nombreux en présence de vapeur d'eau. Ainsi le développement de la couche de chromine se fait à la fois à l'interface métal-oxyde et en surface. De plus, les nombreux joints de grains confèrent une plasticité accrue et donc une meilleure adhérence à la couche d'oxyde.

Sous argon, la couche de chromine est également surplombée de $MnCr_2O_4$. Le spinelle au manganèse apparaît compact et continu sous vapeur d'eau alors qu'il forme une couche très peu dense sous argon sec. Les prises de masse et l'épaisseur de la couche d'oxyde sont moins élevées que sous air. Ce résultat permet donc de conclure que les oxydes de fer et de nickel contribuent à l'augmentation des cinétiques d'oxydation observée sous air en présence de vapeur d'eau.

Enfin, les images à fort grossissement montrent qu'une couche continue et d'épaisseur très fine épouse parfaitement la surface de l'alliage. Ce liseré correspond à la fine couche de silice mise en évidence par cartographie X précédemment.

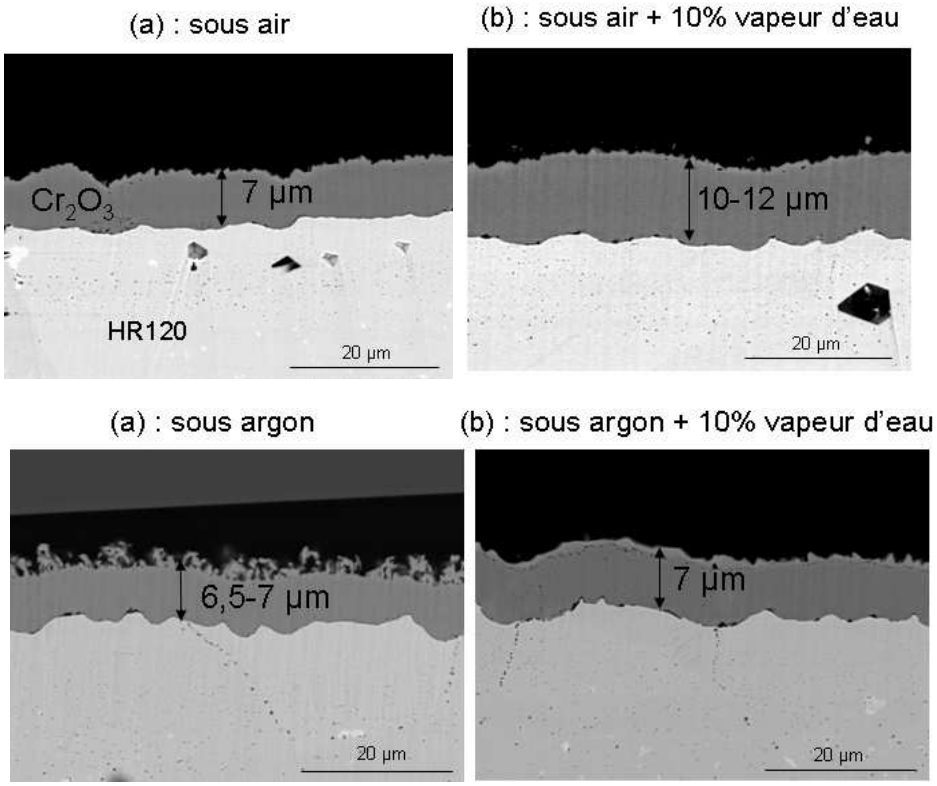


Figure III-29 : Sections transverses des couches d'oxyde qui se sont développés sur l'alliage HR120 après 100 heures d'oxydation à 1050°C sous air et sous argon avec et sans vapeur d'eau

III.1.d. *Discussion sur le comportement en oxydation à l'air des alliages HR120 et HR230*

Les alliages HR120 et HR230 correspondent respectivement à des alliages Fe-Ni-Cr et Ni-Cr, riches en chrome (28at.%). Ils possèdent tous deux une faible teneur en aluminium (<0,3 pdr.%), en silicium (0,5 pdr.%) et en manganèse (<0,7 pdr.%). L'étude de l'oxydation de ces alliages a été menée en détail à la température de 1050°C dans différentes atmosphères.

Du point de vue cinétique : Le comportement général de ces deux alliages correspond à ce qui peut être attendu au regard de la bibliographie pour les alliages chromine formeurs [12]. Les teneurs en chrome supérieures à 25 at.% permettent de former très majoritairement Cr_2O_3 à la surface de l'alliage. Sa vitesse de croissance lente, limitée par la diffusion des espèces en phase solide, assure une protection élevée aux pièces dans la gamme de températures de 650 à 1050°C.

Toutefois, les valeurs de k_p sont légèrement plus faibles que celles des alliages chromine formeurs usuels. Le report des valeurs obtenues dans un diagramme d'Arrhenius (Figure III-30) permet de les comparer à celles des alliages chromino-formeurs [10] et de déterminer l'énergie d'activation (E_a) associée au processus limitant la croissance de la couche d'oxyde. La diffusion étant thermiquement activée, la valeur de k_p évolue généralement selon l'équation 21.

$$k_p = A.e^{-E_a/RT} \qquad \textbf{(Équation 21)}$$

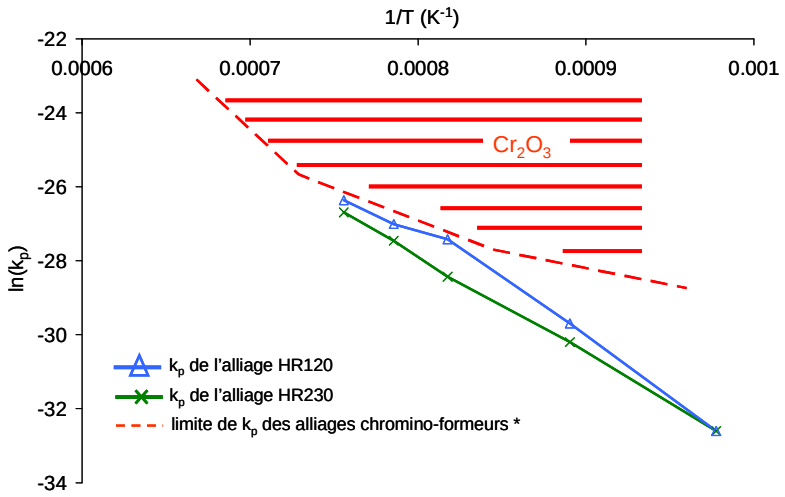


Figure III-30 : Représentation d'Arrhénius ln Kp = f(1/T) où sont reportées les valeurs de k_p relevées pour les alliages HR120 et HR230 (* : Réf [10])

A 750 et 850°C, les valeurs de k_p des alliages HR120 et HR230 sont nettement en dessous du domaine défini par Hindam *et al.* [10]. A 950, 1000 et 1050°C, les valeurs mesurées correspondent à la limite basse de ce domaine. Les deux alliages étudiés dans le cadre du projet LokiR ont donc des vitesses d'oxydation parmi les plus faibles des alliages chromino-formeurs.

La valeur d'énergie d'activation déduite est égale à 225 kJ.mol^{-1} pour l'alliage HR230, valeur en bon accord avec celle de 232 kJ.mol^{-1} estimée par Tawancy [11] pour ce même alliage. Dans le cas de l'alliage HR120, l'énergie d'activation a été déterminée sur le domaine 750-950°C. Elle est égale à 270 kJ.mol^{-1}, valeur du même ordre de grandeur que celles [12] correspondant à la diffusion du chrome (250 kJ.mol^{-1}) à travers une couche de Cr_2O_3. Elle est plus basse aux plus hautes températures avec une valeur qui s'établie autour de 150 kJ.mol^{-1}. Ce changement d'énergie d'activation a également été noté par Buscail *et al*. [27] sur l'alliage Inco 601 mais n'a pas été expliqué jusqu'ici. Certaines études [13] mentionnent l'influence du silicium, sur la diminution de la cinétique d'oxydation des alliages chromine formeurs, dont l'oxydation à l'interface métal oxyde pourrait expliquer les faibles valeurs de k_p observées. Cette silice a effectivement été identifiée lors de nos observations comme elle l'avait été par Couture [14] et Deodeshmuk *et al.* [15] sur cet alliage : elle forme une couche continue à la base de la couche de chromine. La croissance de cette couche étant plus lente que celle de la chromine, les valeurs de k_p et d'énergie d'activation en sont modifiées. On notera que l'énergie d'activation liée à la croissance de la silice est égale à 100-120 kJ.mol^{-1} [12]. Par ailleurs, cet effet positif d'une sous couche de silice sur la capacité protectrice de Cr_2O_3 croissant sur les siliciures de niobium est également signalé par Zamoum *et al.* [5] et Brequel *et al.* [16].

La présence du manganèse dans la composition de ces deux alliages à hauteur d'environ 1at.% conduit à la formation systématique du spinelle $MnCr_2O_4$ en surface. Du point de vue thermodynamique, l'oxydation du manganèse est attendue avant celle du chrome puisque l'enthalpie libre associée à l'équilibre de Mn/MnO est plus faible que celle associée à Cr/Cr_2O_3 sur le diagramme d'Ellingham. Cependant, le spinelle croit au dessus de la chromine indiquant que la pression d'inversion de l'équilibre $Mn/MnCr_2O_4$ est supérieure à celle de la chromine. Douglass et Armijo [17] ont montré que pour une concentration de 1at%Mn, l'activité du manganèse est trop faible pour favoriser la croissance d'oxyde de manganèse à l'interface alliage/chromine. De plus, le coefficient de diffusion du manganèse est

approximativement 100 fois supérieure à ceux des autres éléments d'alliage [18]. Il a donc tendance à quitter rapidement le substrat dans les premiers moments de l'oxydation.

L'influence de la formation de $MnCr_2O_4$ sur la cinétique globale d'oxydation peut être importante entre 950 et 1050°C. Jian *et al.* [19] ont d'ailleurs observé trois régimes distincts lors du traitement de l'alliage HR230 et le deuxième a été attribué à la croissance de $MnCr_2O_4$. Cette dernière suit comme la chromine une loi de croissance parabolique. Le développement du spinelle ajoute donc une composante supplémentaire à la prise de masse globale. Celle-ci est donc incluse dans la valeur de k_p déterminée.

$$\left(\Delta m / S\right)^2 = (k_{pCr_2O_3} + k_{pMnCr_2O_4}) \cdot t$$

Avec $k_{pCr_2O_3}$ la constante cinétique parabolique liée à la croissance de Cr_2O_3 et $k_{pMnCr_2O_4}$ celle liée à la croissance de $MnCr_2O_4$.

Si les alliages HR120 et HR230 présentent des vitesses d'oxydation globalement similaires aux temps longs, c'est le comportement aux temps courts qui les distingue. En effet, le premier se recouvre difficilement d'une couche de chromine protectrice, alors que le second forme cet oxyde dès les premiers instants à haute température. Les essais thermogravimétriques et les observations des coupes transverses aux temps courts permettent de bien rendre compte de ce phénomène. La vitesse d'oxydation évolue de manière linéaire sur les premières heures d'oxydation pour l'alliage HR120, montrant que la quantité d'oxygène à l'interface métal-oxyde n'est pas limitante. Cette étape se caractérise par de fortes prises de masse et le développement d'oxydes non protecteurs $(Fe, Ni)Cr_2O_4$.

Les essais d'oxydation menés sous argon à une pression d'oxygène ($P_{O2} \sim 10^{-6}$atm) où le chrome peut s'oxyder sélectivement montre que le phénomène initial de prise de masse à cinétique non parabolique est absent. Ceci démontre que les fortes prises de masses observées sous air sont dues à la formation des oxydes non protecteurs qui différent de quelques heures l'établissement d'une couche protectrice à la surface de la pièce. Ces différentes observations, ainsi que les analyses DRX *in situ* montrent également que les oxydes de fer se forment après une trentaine de minutes d'oxydation. Cela suppose que la couche de Cr_2O_3 qui s'est développée durant la première demi-heure n'est pas restée protectrice et s'est « ouverte » par endroits [20].

Dans ces premiers instants, le flux de chrome traversant l'interface est élevé afin d'établir la couche de chromine. L'ouverture de la couche met localement à nu un substrat dont la teneur

en chrome n'est plus suffisante pour développer immédiatement une nouvelle couche de Cr_2O_3. C'est alors le spinelle (Fe, Ni)Cr_2O_4 qui se forme avant qu'une nouvelle couche de chromine ne puisse s'établir. Ce mécanisme est schématisé à la Figure III-31. Les essais d'oxydation sur des pièces polies 'miroir' ont montré que la rugosité de surface pouvait également impacter cette étape d'oxydation rapide. La réduction des effets de pointe et des contraintes de croissance liés à la diminution de la rugosité permettraient d'éviter l'ouverture de la couche.

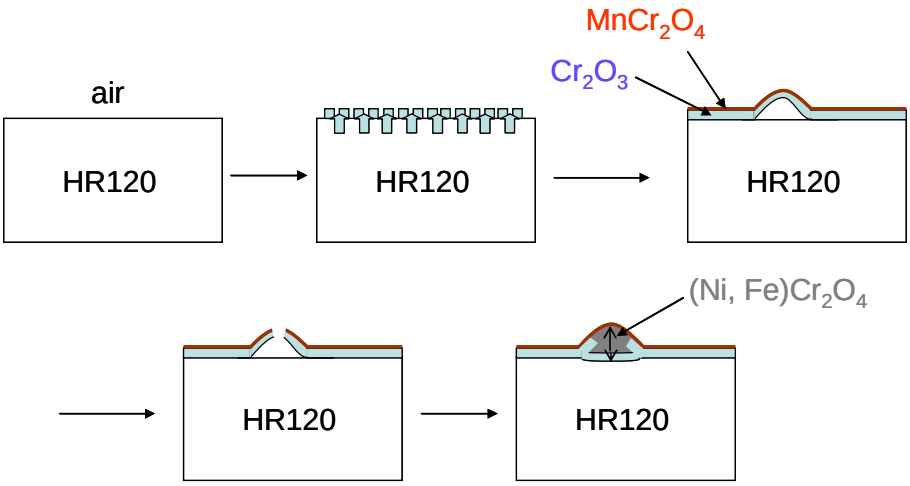


Figure III-31 : Schéma représentant l'évolution du faciès de la couche d'oxyde superficielle sur l'alliage HR120 à 1050°C

Sur les alliages contenant un réservoir important en chrome (>20 at.%), l'effet de la vapeur d'eau est rapporté comme négligeable [21, 22] et il semblerait que les alliages étudiés fassent parti de cette famille.

Les résultats obtenus ont montré que la valeur de k_p double en présence de vapeur d'eau (5 et 10%) et que la croissance de la chromine reste parfaitement parabolique même après 100 h d'exposition à 1050°C. De plus, la vapeur d'eau n'a pas ou peu d'effet sur la cinétique d'oxydation observée sous argon. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Zurek *et al.* [9]. En effet, ce phénomène serait à associer à la formation de $MnCr_2O_4$ qui aurait un effet protecteur contre la diffusion des espèces hydroxylés sous faible P_{O2} mais pas sous air.

III.2. Essais d'oxydation en conditions sévères

La caractérisation complète des alliages étudiés nécessite toutefois de se rapprocher des conditions d'utilisation des réacteurs de vaporéformage. Pour cela, outre l'étude de l'oxydation en condition isotherme sous air sec et humide détaillée ci-dessus, la résistance à l'oxydation a été également évaluée à 1000°C :

- en condition isotherme sur le long terme,
- en condition cyclique.

Les essais en condition isotherme sur les temps longs ont pour objectifs de valider les mesures thermogravimétriques et de vérifier sur des échantillons de taille réelle que l'épaisseur fine des pièces envisagées ne représente pas une limitation en elle-même de part la quantité finie de matière (essentiellement celle de chrome). Les essais en condition cyclique doivent permettre d'estimer la capacité de l'alliage à se protéger suite à la desquamation des couches d'oxyde.

III.2.a. *Essais isothermes aux temps longs*

Les essais d'oxydation des alliages HR120 et HR230 ont été effectués en four tubulaire sous air du laboratoire pendant 1500 et 2500 heures à 1000°C. Les échantillons sont sujets partiellement à la desquamation au cours du refroidissement. Les coupes transverses de ces échantillons sont présentées en Figure III-32.

Après 1500 et 2500 heures d'oxydation sous air, l'alliage HR120 reste couvert d'une couche dense de Cr_2O_3 surplombée d'une couche de spinelle $MnCr_2O_4$. Malgré la présence de porosité à l'interface métal-oxyde, l'adhérence de Cr_2O_3 reste bonne. La desquamation semble se dérouler majoritairement entre Cr_2O_3 et $MnCr_2O_4$ comme le montre le faciès d'oxydation à 1500h.

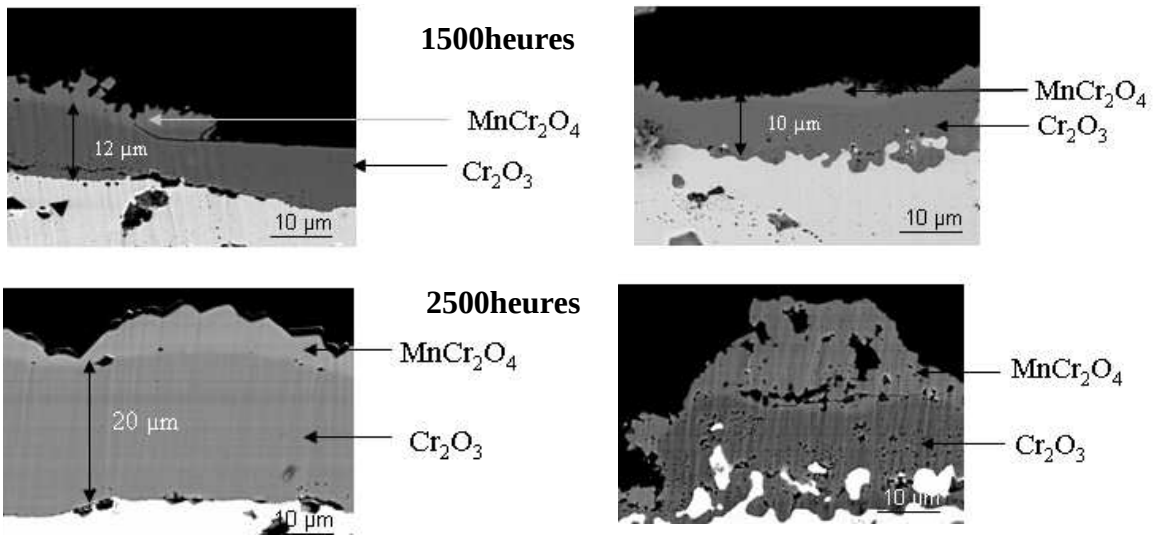


Figure III-32 : Coupes transverses des alliages HR120 (à gauche) et HR230 (à droite) après 1500 et 2500 heures d'oxydation à 1000°C

Sur l'alliage HR230, la couche de Cr_2O_3 est également conservée après 1500 et 2500 heures à 1000°C. L'épaisseur des couches (10 µm en moyenne après 1500 h) est sensiblement moins importante que sur HR120 (12 µm en moyenne). Le faciès d'oxydation demeure celui observé aux temps courts. La couche de Cr_2O_3 épouse parfaitement la surface de l'alliage et des fragments d'alliage sont englobés dans la couche d'oxyde. Des porosités sont également observées au cœur des couches d'oxydes après 1500 et 2500 heures d'oxydation. Le spinelle $MnCr_2O_4$ présente localement des épaisseurs très variables allant de quelques microns à une dizaine de microns comme le montre le faciès à 2500 heures.

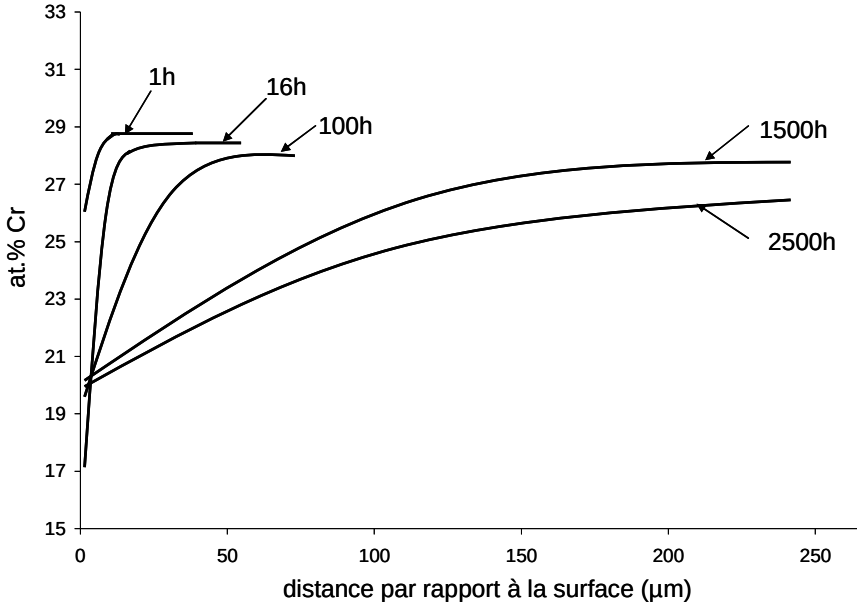
A l'issue de ces essais, la teneur résiduelle en chrome dans l'alliage a été évaluée. Les profils de concentration en chrome ont été obtenus à l'aide de la microsonde de Castaing. Ils sont comparés à la Figure III-33 à ceux obtenus après des temps d'oxydation isotherme aux temps courts à 1000°C (1 h, 16 h, 100 h). L'épaisseur initiale des échantillons utilisés est de 0,5 mm et de 1,2 mm respectivement pour l'alliage HR120 et l'alliage HR230.

L'alliage HR120 voit sa teneur en chrome diminuer plus fortement et sur des distances plus longues que celle de l'alliage HR230.

Les profils présentent un aspect caractéristique de déchromisation [23], la quantité de matière sortant de l'échantillon augmentant avec le temps d'exposition. Aux temps courts (1 h, 16 h et 100 h), la teneur en chrome déterminée proche de la surface diminue, jusqu'à 17% et 19% pour les alliages HR120 et HR230 respectivement, du fait de la consommation rapide du chrome en début d'oxydation. Une fois la couche protectrice établie, les gradients de concentration tendent à diminuer. L'édification de la couche d'oxyde étant lente, le flux de chrome nécessaire à la croissance de cette couche se réduit. Les teneurs en chrome en surface

remontent alors jusqu'à 20-21%. Globalement HR230 conserve des teneurs en chrome à l'interface métal-oxyde plus élevées que celles observées pour l'alliage HR120.

a) HR120



b) HR230

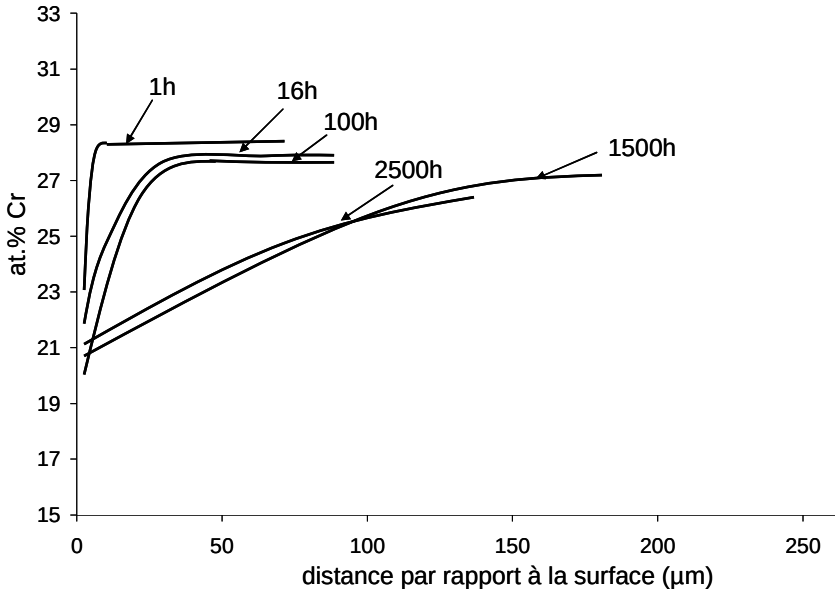


Figure III-33 : Profil de déchromisation des alliages HR120 (a) et HR230 (b) pour différents temps d'oxydation à 1000°C sous air sec

III.2.b. *Essais d'oxydation cyclique à 1000°C*

Ces essais drastiques doivent permettre d'évaluer la résistance de la couche d'oxyde aux contraintes thermomécaniques. Ces dernières doivent être d'autant plus importantes que la différence de coefficient de dilatation thermique entre le métal et les oxydes est élevée.

Le test d'oxydation cyclique (1h à T + 10 minutes $T_{ambiante}$) a été réalisé à la température de 1000°C. Le comportement des alliages HR120 et HR230 a été confronté à celui de trois alliages de références : Inco-617, Inco-600 et 253MA (compositions en Annexe 3). Les données recueillies à partir de pesées réalisées périodiquement et donc de façon discontinue sont reportées à la Figure III-34.

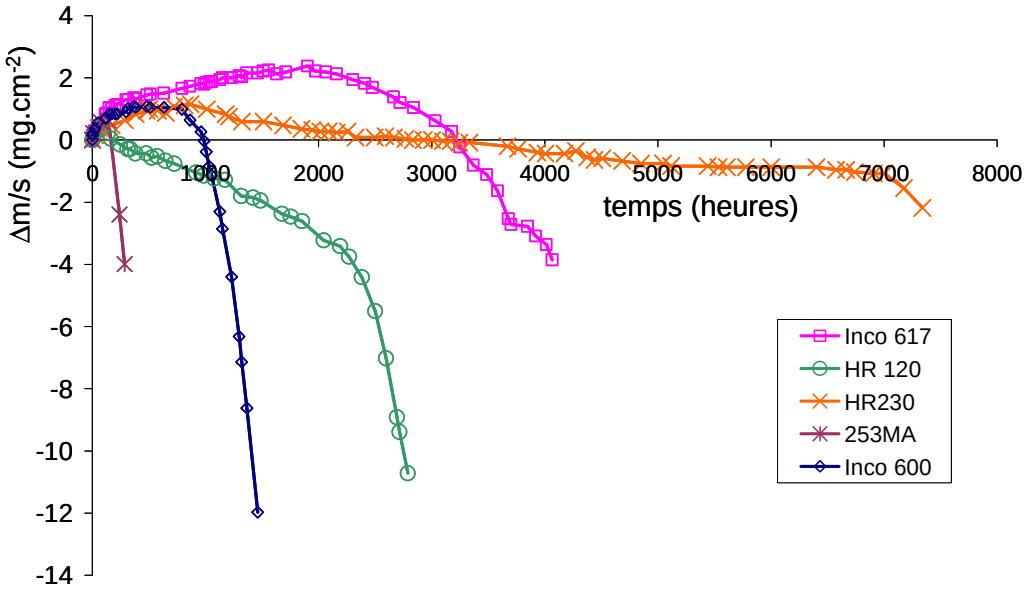


Figure III-34 : Variation de masse en fonction du nombre de cycle d'une heure pour les alliages HR120, HR230, Inco-617, Inco-600 et 253MA à 1000°C sous air du laboratoire

Les alliages testés sont tous des alliages chromine formeurs à la température d'essai (Annexe 3). L'alliage 253MA est un alliage base fer alors que les alliages Inco 600 et 617 sont des alliages base nickel. Tous les alliages commencent par prendre de la masse dans les premiers cycles. L'alliage 253MA est celui qui présente la desquamation la plus rapide dès la première centaine de cycles. L'alliage Inco 600 contenant la plus faible quantité de chrome (15,5%) résiste un millier d'heures tandis que son homologue Inco 617 (à 22,5% de chrome) voit sa masse décroître rapidement après environ 3000 cycles. Les deux alliages HAYNES© présentent après une prise de masse initiale, une longue période de perte de masse d'amplitude modérée. Cette perte de masse est linéaire sur 2000 heures pour l'alliage HR120 et sur 6000 heures pour l'alliage HR230. Elle est le signe d'une desquamation permanente de la couche d'oxyde à chaque cycle. Elle souligne également le caractère autoréparateur de la couche dans chaque cas.

Après 7000 heures pour HR230 et 2200 heures pour HR120, les deux alliages voient leur masse diminuer de façon catastrophique. Ces essais démontrent la meilleure adhérence de l'oxyde formé à la surface de l'alliage HR230 par rapport à l'alliage HR120. Ils mettent également en évidence que ces alliages, au caractère autocicatrisant prononcé, font parties des meilleurs alliages chromine formeurs actuellement disponibles.

Les échantillons d'alliage HR120 et HR230 ont été caractérisés post-mortem après respectivement 2700 et 7200 cycles d'oxydation. Les coupes transverses sont données en Figure III-35.

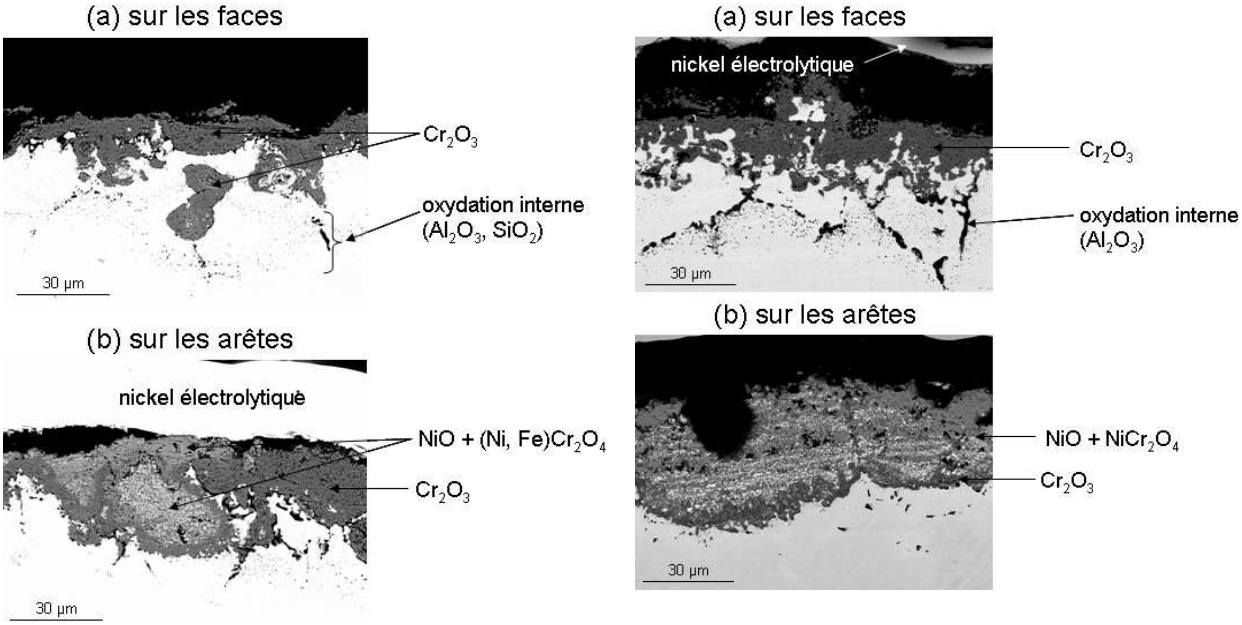


Figure III-35 : Coupes transverses de la surface des alliages HR120 et HR230 au niveau des faces planes (a) et des arêtes (b) après respectivement 2700 et 7200 heures d'oxydation cyclique à 1000°C

Les échantillons présentent un aspect assez semblable. On notera que seul l'oxyde résiduel est observé ici et que ces observations correspondent au stade où l'échantillon est sujet à de fortes desquamations à chaque cycle. L'interface chromine-substrat de l'alliage HR120 est davantage accidentée que celle observée après les essais isothermes aux temps plus courts et des oxydes internes sont présents. Par contre, l'aspect de l'interface reste identique pour HR230. La couche d'oxyde présente sur les faces des plaquettes est toujours composée de chromine tandis que les oxydes non protecteurs sont observés au niveau des arêtes. Ils sont constitués de NiO et des spinelles (Fe, Ni)Cr_2O_4 (pour HR120) et $NiCr_2O_4$ (pour HR230). La chromine reste l'oxyde qui se développe principalement à l'interface métal-oxyde. Toutefois, cet oxyde semble mélangé avec des oxydes de fer et de nickel montrant que l'activité en

chrome à l'interface métal-oxyde est faible. La teneur en oxygène est telle que la formation de la chromine se produit sans limitation et est associée à la co-oxydation du fer et du nickel.

III.2.c. *Discussion et estimation des durées de vie*

Les essais aux temps longs ont montré que les deux alliages restaient parfaitement protégés d'une couche de chromine à l'issue de 2500 heures d'oxydation isotherme à 1000°C, Afin d'évaluer si les valeurs de k_p obtenues sur les temps courts sont en accord avec les résultats obtenus aux temps longs, les quantités de chrome constituant la couche d'oxyde et celles consommées dans l'alliage ont été confrontées (Figure III-36). Ces dernières valeurs peuvent être déterminées aisément à partir des profils de concentration en chrome. Les prises de masse expérimentales correspondent à celles mesurées lors des essais thermogravimétriques.

1/ HR120

	masse d'oxygène (mg/cm^2)	
temps d'oxydation	colonne A **profils**	colonne B **experimental (TG)**
1 heure	**-0,02**	***0,10***
16 heures	**0,40**	***0,50***
100 heures	**0,87**	***1,00***
1500 heures	**2,98**	***3,10****
2500 heures	**3,97**	***4,10****

2/ HR230

	masse d'oxygène (mg/cm^2)	
temps d'oxydation	colonne A **profils**	colonne B **experimental (TG)**
1 heure	**-0,01**	***0,10***
16 heures	**0,29**	***0,34***
100 heures	**0,49**	***0,72***
1500 heures	**2,22**	***2,45****
2500 heures	**2,70**	***3,10****

Figure III-36 : Tableaux regroupant les masses d'oxygène correspondant A/ à la proportion de chromine formée à partir de la déchromisation mesurée sur le profil microsonde (colonne A) et B/ à la proportion de chromine formée lors de l'essai thermogravimétrique (colonne B) dans le cas 1/ du HR120 et 2/ du HR230

Pour l'alliage HR120, les valeurs calculées des masses d'oxygène correspondant à la quantité de Cr_2O_3 produite par le chrome provenant de la déchromisation de l'alliage sont en bonne

concordance avec celles mesurées par thermogravimétrie. Seuls les calculs effectués à partir du profil à 1 heure ne se sont pas montrés suffisamment précis et ont abouti à des valeurs calculées incohérentes. Les masses d'oxygène calculées à partir des profils sont légèrement sous estimées par rapport aux mesures. Ceci peut être expliqué par la non prise en compte des spinelles dans le mode de calcul.

Dans le cas de l'alliage HR230, la concordance entre les valeurs est un peu moins bonne. Les masses d'oxygène calculées à partir des profils sont plus sous estimées que dans le cas de HR120. Il faut signaler qu'il est plus difficile dans le cas de HR230 de déterminer la position de l'interface qui est très variable étant donnée la croissance plutôt interne de l'oxyde. Donc, en débutant le profil sous la zone de croissance interne, tout le chrome consommé dans cette zone n'est pas pris en compte.

Bien qu'il existe une incertitude élevée sur les mesures des quantités de chrome dans les alliages, les résultats semblent converger : les prises de masse observées en thermogravimétrie sont en assez bon accord avec les quantités de chrome sorties de l'échantillon au temps t. Par conséquent, la contribution de la volatilisation de la chromine à la perte de masse doit rester faible même pour des temps d'oxydation élevés.

Au regard des profils de concentration en chrome obtenus, il est également possible d'obtenir une valeur approchée du coefficient d'interdiffusion dans ces alliages. Nous préciserons dès lors que les modèles utilisés pour ces calculs présentent un certain nombre d'inconvénients et ne reflètent pas parfaitement la réalité du système étudié.

Les profils de concentration obtenus pour HR120 et HR230 ne sont pas identiques. Pour l'échantillon d'HR230, l'épaisseur initiale de la plaquette atteint 1,2 mm et le profil de concentration montre que le cœur de l'échantillon n'est pas affecté par la diffusion. Pour HR120, d'épaisseur initiale 0,5 mm, la concentration à cœur diminue avec le temps de traitement.

Par conséquent, l'application des modèles de la diffusion en système semi-infini pour l'alliage HR230 est parfaitement justifiée. Ce n'est évidemment pas le cas de l'alliage HR120, cependant, l'application de ces modèles sera réalisée afin d'obtenir une valeur approchée du coefficient d'interdiffusion du chrome dans ce matériau.

Les hypothèses de travail sont les suivantes :

1. La position de l'interface métal-oxyde ne change pas tout au long de l'oxydation, ce qui revient à considérer l'oxydation comme parfaitement sélective,

2. La teneur en chrome à cœur de la pièce est supposée constante (hypothèse du milieu semi-infini) ; hypothèse avérée dans le cas de HR230 où les longueurs de diffusion restent faibles devant l'épaisseur de la pièce, hypothèse beaucoup moins vraie dans le cas de HR120,
3. La concentration en chrome à la surface de la pièce reste également constante au cours du temps; elle sera considérée égale à 20%, valeur à laquelle semble se stabiliser la teneur en chrome à l'interface aux temps longs. C'est sans doute une des approximations les plus fortes car la concentration à l'interface doit nécessairement augmenter au cours du temps quand la diffusion à travers la couche de chromine devient limitante,
4. Le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration sur ce petit intervalle de composition en chrome.

Ces hypothèses, dont certaines peuvent être discutables, permettent d'utiliser l'équation de la diffusion simplifiée :

$$\frac{\partial N_{Cr}}{\partial t} = \tilde{D}\frac{\partial^2 N_{Cr}}{\partial x^2} \qquad \textbf{Équation 22}$$

avec N_{Cr} la fraction atomique en chrome dans l'alliage, $\tilde{D}$ le coefficient d'interdiffusion du chrome et x la distance de pénétration.

Avec les conditions initiales posées ci-dessus et en considérant qu'à t = 0 :

$N_{Cr} = N_{Cr}^{(0)}$ pour x > 0

L'équation différentielle, du premier ordre en t et du second ordre en x, a pour solution l'équation 23 :

$$N_{Cr} = N_{Cr,i} + \left(N_{Cr}^{(0)} - N_{Cr,i}\right) erf\left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}}\right) \qquad \textbf{Équation 23}$$

ou $N_{Cr,i}$ est la fraction atomique en chrome à l'interface métal-oxyde.

Cette relation permet alors d'accéder au profil de concentration en chrome pour tout t une fois le coefficient $\tilde{D}$ déterminé.

Ce dernier peut être obtenu à partir de la quantité de chrome ayant quitté le substrat après un temps t donné. Le calcul de la densité de flux (J_{Cr}) instantané à l'interface métal-oxyde permet d'estimer la quantité de chrome qui sort de l'échantillon par unité de surface et de temps.

Cette densité de flux peut être calculée à l'aide de la première loi de Fick (Equation 24):

$$J_{Cr}(x=0,t) = -\frac{\tilde{D}}{v_{alliage}}\left(\frac{\partial N_{Cr}}{\partial x}\right)_{x=0} \qquad \textbf{Équation 24}$$

ou $v_{alliage}$ correspond au volume molaire de l'alliage.

Soit après dérivation de N_{Cr} , une densité de flux instantanée égale à (Equation 25):

$$J_{Cr}(x=0,t) = \frac{\sqrt{\tilde{D}}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\left(N_{Cr}^{(0)} - N_{Cr,i}\right)}{v_{alliage}} \cdot \frac{1}{t^{1/2}} \qquad \textbf{Équation 25}$$

L'intégration de cette expression entre t=0 et t permet d'accéder à la quantité de chrome totale (n_{Cr}) qui a franchi l'interface au temps t (Equation 26) par unité de surface:

$$n_{Cr}(t) = 2 \cdot \frac{\left(N_{Cr}^{(0)} - N_{Cr,i}\right)}{v_{alliage}} \cdot \left(\frac{\tilde{D} \cdot t}{\pi}\right)^{1/2} \qquad \textbf{Équation 26}$$

La quantité de chrome totale (n_{Cr}) a été extraite des profils de concentration présentés à la Figure III-33. La représentation de cette quantité en fonction de la racine carrée du temps permet d'obtenir une droite (Figure III-37) dont le coefficient directeur permet d'accéder à $\tilde{D}$.

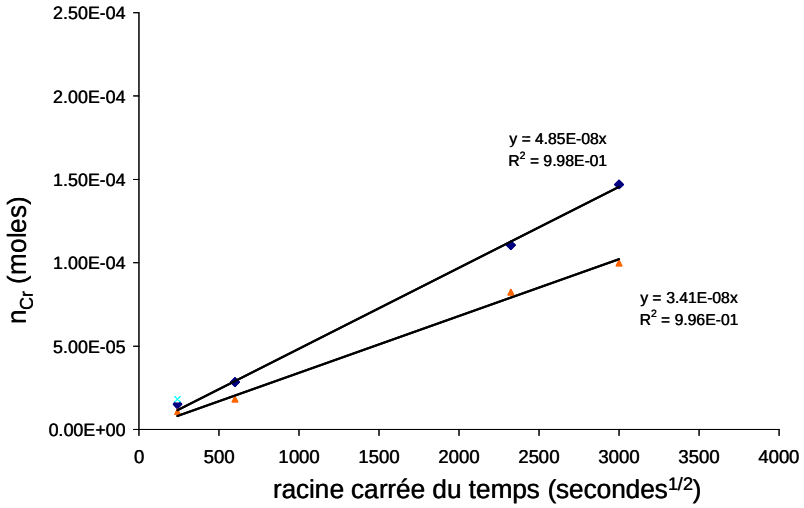


Figure III-37 : Quantités de chrome totales ayant franchi l'interface métal-oxyde (ou quantité de chrome consommée après oxydation à 1000°C sous air sec) des alliages HR120 et HR230 pour des temps de 16 heures, 100 heures, 1500 heures et 2500 heures en fonction de la racine carrée du temps

La représentation $n_{Cr} = f(t^{1/2})$ conduit à une droite qui passent par l'origine. Les valeurs des coefficients d'interdiffusion à 1000°C déduits de ces courbes sont alors:

$\tilde{D} = 1{,}18 \cdot 10^{-11} cm^2 \cdot s^{-1}$ pour l'alliage HR120

$\tilde{D} = 6{,}72 \cdot 10^{-12} cm^2 \cdot s^{-1}$ pour l'alliage HR230

En comparaison, les coefficients d'interdiffusion déduits par Whittle et al. [24] pour des alliages binaires Fe28Cr et Ni28Cr valent respectivement $4{,}1.10^{-10}$ et $4{,}1.10^{-11}$ $cm^2.s^{-1}$. Les valeurs obtenues pour les alliages HR120 et HR230 sont donc plus faibles que celles attendues. Ce résultat n'est pas surprenant en soit et confirme que la vitesse de consommation du chrome est régie par la diffusion non pas dans l'alliage mais dans la couche de chromine. Celle-ci, une fois établie, joue partiellement le rôle de barrière de diffusion. En effet, le coefficient de diffusion du chrome dans la chromine est environ 1000 fois [25] plus lent que celui déterminé par Whittle pour un alliage Ni-Cr. Par conséquent, une fois passés les besoins élevés en chrome des premiers instants, la concentration à cœur de l'échantillon tend à s'homogénéiser. Les coefficients de diffusion déterminés sont donc sous-estimés.
La linéarité de la courbe $n_{Cr} = f(t^{1/2})$ démontre aussi, indirectement, que la volatilisation de la couche de chromine est négligeable à cette température. En effet, si l'épaisseur de la couche d'oxyde ne se développait pas parfaitement en racine carrée du temps, alors les besoins en chrome resteraient élevés aux temps longs et la quantité de chrome dans l'alliage n'évoluerait pas en racine carrée du temps.
Enfin cette courbe passe, pour les deux alliages, par l'origine. Il n'existe à cette température pas ou peu d'étape transitoire avant que la diffusion dans la couche de chromine ne soit le processus limitant.

La fin de vie des pièces doit intervenir lorsque l'alliage n'est plus en mesure de développer à sa surface une couche de chromine protectrice. Cette situation peut être considérée selon deux points de vue :
- Le point de vue thermodynamique : l'activité en chrome devient faible, les pressions d'oxygène en équilibre avec la chromine sont alors suffisamment élevées pour former les oxydes non protecteurs (FeO, NiO).
- Le point de vue cinétique : l'alliage n'est plus capable de fournir le flux de chrome suffisant pour alimenter la croissance de la couche d'oxyde présente en surface. Le formalisme proposé par Young [7] dans le cas du nickel sera adapté au cas étudié ici.

La valeur limite de l'activité en chrome, en dessous de laquelle la formation des oxydes de fer peut avoir lieu, peut être déterminée à partir des données thermodynamiques. L'oxydation du chrome s'écrit :

$$\frac{4}{3}Cr + O_2(g) = \frac{2}{3}Cr_2O_3 \qquad \Delta G_{1000°C} = -534{,}8 kJ.mol^{-1} \qquad \textbf{Équation 27}$$

Soit : K = $\dfrac{a_{Cr_2O_3}^{2/3}}{a_{Cr}^{4/3}.P_{O_2}} = 10^{22}$ **Équation 28**

La pression minimale en oxygène nécessaire pour former l'oxyde de fer (FeO) à partir de l'alliage HR120 où l'activité en fer vaut 0,375 à 1000°C [14] est égale à : 10^{-14}atm.

En supposant que l'activité de la chromine est égale à 1, il vient que sous P_{O_2} = 10^{-14} atm l'activité en chrome nécessaire à la précipitation de la chromine est égale à 10^{-6}.

Par conséquent, la formation des oxydes de fer à la surface d'un alliage qui contient initialement 28 at% de chrome ne peut pas être prédite par la thermodynamique.

La formation de ces oxydes tient donc de considérations cinétiques.

L'Equation 25 donne l'expression de la densité de flux à l'interface métal oxyde. Le flux sera donc maximal lorsque la teneur en chrome à l'interface est nulle.

Pour soutenir la croissance de la chromine, la densité de flux dans l'alliage doit être égale à la vitesse d'incorporation du chrome dans la couche de chromine.

Soit $d(\dfrac{n_{Cr}}{S}) = d(\dfrac{2e_{Cr_2O_3}}{\nu_{Cr_2O_3}})$ **Équation 29**

L'épaisseur de la couche de chromine peut s'écrire en utilisant l'Equation 30 :

$$e_{Cr_2O_3} = \frac{M_{Cr_2O_3}}{3M_O} \times \frac{1}{\rho_{Cr_2O_3}} \times \sqrt{Kp_m t} \qquad \textbf{Équation 30}$$

La densité de flux nécessaire à l'édification de la couche au temps t s'écrit alors :

$$\frac{d\,n_{Cr}/S}{dt} = \frac{M_{Cr_2O_3}}{3M_O} \times \frac{1}{\rho_{Cr_2O_3}} \times \frac{1}{\nu_{Cr_2O_3}} \sqrt{\frac{Kp_m}{t}} = \frac{1}{3M_O}\sqrt{\frac{Kp_m}{t}} \qquad \textbf{Équation 31}$$

Par conséquent la protection de la pièce est assurée tant que le flux apporté par l'alliage est supérieur ou égal à la quantité nécessaire pour faire croître la couche de chromine, soit :

$$\frac{\sqrt{\tilde{D}}}{\sqrt{\pi}} \times \frac{\left(N_{Cr}^{(0)} - N_{Cr,i}\right)}{\nu_{alliage}} \times \frac{1}{t^{1/2}} \geq \frac{1}{3M_O} \times \sqrt{Kp_m} \times \frac{1}{t^{1/2}} \qquad \textbf{Équation 32}$$

En supposant $\tilde{D}$ = 4.10^{-11} cm^2.s^{-1}, une masse volumique pour l'alliage HR120 de 8,07 g.cm^{-3} et pour l'alliage HR230 de 8,97 g.cm^{-3} soit respectivement des volumes molaires de 6,94 et 6,69 cm^3.mol^{-1} et les valeurs de k_p du Tableau III-2, cette inégalité devient :

$5{,}14.10^{-7} \times (N_{Cr}^{(0)} - N_{Cr,i}) \geq 2{,}80.10^{-8}\, g.cm^{-2}.s^{-1}$ pour HR120 **Équation 33**

$5{,}14.10^{-7} \times (N_{Cr}^{(0)} - N_{Cr,i}) \geq 2{,}30.10^{-8}\, g.cm^{-2}.s^{-1}$ pour HR230 **Équation 34**

Donc, une valeur de $(N_{Cr}^{(0)} - N_{Cr,i})$ de 5,3 at.% est nécessaire dans le cas de HR120 (4,4 at.% pour HR230) pour un flux de chrome suffisant à l'interface oxyde/alliage.

Ce résultat peut être considéré de deux manières :

1. Avec une teneur à cœur égale à 28,7 at.% dans le cas de l'alliage HR120 (27,8 at.% pour HR230), la densité de flux à l'interface métal-oxyde reste donc supérieure à la quantité requise pour la croissance de la couche si $N_{Cr,i}$ reste inférieure à 23,4 at.%. La concentration à l'interface ne peut donc pas être plus élevée que cette valeur. Les données expérimentales obtenues à la microsonde sont en bonne accord avec ce résultat.
2. La densité de flux à l'interface est maximale si $N_{Cr,i}$ = 0, donc la quantité à cœur de l'alliage HR120 doit être supérieure ou égale à 5,3 at.% (4,4 at.% pour HR230) pour que la couche de chromine dispose de suffisamment de chrome. Cependant, l'expérience sur ce type d'alliage a montré que l'oxydation sélective du chrome se déroule tant que la teneur en surface est de 15 at.% minimum [26]. Dans ces conditions, la teneur au cœur doit rester supérieure à 20,3 at.% pour l'alliage HR120 et à 19,4 at.% pour l'alliage HR230.

Bien entendu ce calcul n'est réaliste que dans le cas où la couche d'oxyde reste bien adhérente à la surface de la pièce et croit de manière parfaitement parabolique.

Avec un coefficient de diffusion dans l'alliage environ 1000 fois supérieur à celui dans la chromine, les longueurs de diffusion sont 30 fois supérieures dans l'alliage que dans la chromine. Aussi si l'on suppose qu'à t, très grand, la zone affectée par la diffusion atteint une profondeur de 1 mm (cela revient à considérer une couche de chromine d'une trentaine de micromètres établie en surface) et pour une teneur superficielle de 15%, alors la solution de la diffusion en milieu semi-infini mène à une valeur de durée de vie de la pièce égale à 8 ans. Pour ce calcul le coefficient de diffusion du chrome dans le nickel à 1000°C (4.10^{-11} cm^2.s^{-1}) a été considéré puisque les valeurs déduites des profils de concentration présentent de fortes incertitudes, comme cela a été mentionné plus haut. La durée de vie correspond donc

davantage à l'alliage HR230 qu'à l'alliage HR120. Dans ce dernier où la structure est identique (cfc), la diffusion doit être du même ordre de grandeur, voire légèrement plus rapide. En conséquence la durée de vie dans la pièce, à k_p équivalent, devrait être supérieure pour l'alliage HR120.

Cette situation est bien entendue idéale puisque elle suppose que la couche superficielle ne se desquame pas tout au long de la vie de la pièce. Les essais ont montré que l'alliage HR120 est davantage sujet à la desquamation que l'alliage HR230. Ce dernier sera donc plus apte à résister en conditions cycliques.

Conclusions

Les deux alliages étudiés développent la même couche d'oxyde protectrice lors de leur oxydation à haute température. Leurs vitesses d'oxydation sont très proches et parmi les plus faibles des alliages chromine formeurs. L'alliage HR120 a la particularité de présenter une forte prise de masse durant les premières heures d'oxydation à 1050°C. Cette période initiale résulte de la croissance d'une épaisse couche de spinelle de type $FeCr_2O_4$ de façon localisée à la surface de l'alliage qui fait suite au décollement de la couche de Cr_2O_3 après les 30 premières minutes.

L'ajout de vapeur d'eau dans l'air accroit la vitesse d'oxydation de cet alliage mais n'a pas d'influence sous faible P_{O2}.

L'alliage HR230 résiste davantage en conditions cycliques à 1000°C. Ce résultat est attribué à la différence d'aspect de la couche protectrice entre les deux alliages. L'interface oxyde/métal reste plane dans le cas de l'alliage HR120. Par contre l'interface de HR230 est très circonvoluée et plutôt caractéristique d'une croissance interne de Cr_2O_3. La résultante est un bon ancrage de la couche améliorant nettement son adhérence en cyclage. Ce type de microstructure a déjà été observée sur de nombreux alliages base nickel industriels ou modèles [20, 27]. Ce constat semble indiquer que le mode croissance de Cr_2O_3 peut être sensiblement différent pour chacun des alliages.

Devant ces résultats, nous avons tenté d'identifier le sens de croissance de l'oxyde superficiel et la nature des défauts majoritaires limitant la diffusion dans cette couche. Les différents résultats obtenus sont rassemblés au chapitre 4.

Tableau III-5 : synthèse des conclusions relatives aux résultats presentés dans le chapitre III

Partie	Conclusions
Caractérisation des produits d'oxydation	Sur l'ensemble de la gamme de température, il y a la croissance d'un oxyde multiplexe de type Al_2O_3 (en interne) – SiO_2 – Cr_2O_3 – $MnCr_2O_4$ dans le cas d'HR120 et de type Al_2O_3 (en interne) – Cr_2O_3 – $MnCr_2O_4$ dans le cas d'HR230.
Cinétique d'oxydation	- Sur le long terme, la cinétique est parabolique avec des valeurs de k_p faibles par rapport aux alliages chromine-formeurs usuels. - La présence de vapeur d'eau augmente la vitesse d'oxydation sous air des alliages. - A la température de 1050°C, sur les premiers instants, l'alliage HR120 développe un oxyde non protecteur de type (Ni, Fe)Cr_2O_4. - L'alliage HR230 présente une interface oxyde/alliage circonvoluée qui permet une bonne adhérence de la couche d'oxyde et une bonne tenue dans des conditions cycliques.
Durée de vie	- La rapide diffusion du chrome dans les alliages permet le maintien du caractère chromine-formeurs, sur des pièces de fines épaisseurs, durant environ 8 années à 1000°C d'après le modèle de diffusion dans un milieu semi-infini.

Réferences Bibliographiques

[1] C. WAGNER, *Zeitschrift für Physikalische Chemie , **31**, 25 (1933)*

[2] D. MONCEAU, B. PIERAGGI, *Oxidation of Metals*, **50**, 477 (1998)

[3] D. CAPLAN, M. COHEN, *Journal of the electrochemical Society*, **108**, 438 (1961)

[4] P. BERTHOD, *Oxidation of Metals*, **64**, 235 (2005)

[5] F. ZAMOUM, T. BENLAHARCHE, N. DAVID, R. PODOR, M. VILASI, *Intermetallics*, **16**, 498 (2008)

[6] C.S. TEDMON, *Journal of the Electrochemical Society*, **113**, 766 (1966)

[7] D.J. YOUNG, "High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals", Elsevier Corrosion Series, Amsterdam, (2008)

[8] C. ISSARTEL, H. BUSCAIL, Y. WANG, R. ROLLAND, M. VILASI, L. ARANDA, *Oxidation of Metals*, **76**, 127 (2011)

[9] J. ZUREK, D.J. YOUNG, E. ESSUMAN, M. HANSEL, H.J. PENKALLA, L. NIEWOLAK AND W.J. QUADAKKERS, *Material Science Engineering A*, **477**, 259 (2008)

[10] H. HINDAM, D.P. WHITTLE, *Oxidation of Metals*, **18**, 245 (1982)

[11] H. M. TAWANCY, *Oxidation of Metals*, **45**, 323 (1996)

[12] KOFSTAD, "High temperature corrosion" Elsevier applied science publishers (1988)

[13] A.M. HUNTZ, V. BAGUE, G. BEAUPLÉ, C. HAUT, C. SEVERAC, P. LECOUR, X. LONGAYGUE, F. ROPITAL, *Applied Surface Science*, **207**, 255 (2003)

[14] L. COUTURE, Etude des alliages réfractaires en présence des sels alcalins sous atmosphère syngas à 900°C, Thèse de l'Université de Genoble (2011)

[15] V.P. DEODESHMUKH, S.J. MATTHEWS, D.L. KLARSTROM, *international journal of hydrogen energy*, **36**, 4580 (2011)

[16] H. BREQUEL, M. VILASI, R. PODOR, J. STEINMETZ, "silicide coatings for niobium alloys", *Elevated Temperature Coatings: Science and Technology II* (1996)

[17] D.L. DOUGLASS AND J.S. ARMIJO, *Oxidation of Metals*, **2**, 207 (1970)

[18] R.E. LOBNIG, H.P. SCHMIDT, K. HENNESEN AND H.J. GRABKE, *Oxidation of Metals*, **37**, 81 (1992)

[19] L. JIAN, P. JIAN, H. BING, G. XIE, *Journal of Power sources*, **159**, 641 (2006)

[20] G. C. WOOD, T. HODGKIESS, AND D. P. WHITTLE, *Corrosion Science*, **6**, 129 (1966)

[21] N.K.OTHMAN, N. OTHMAN, J. ZHANG, D.J. YOUNG, *Corrosion Science*, **51**, 3039 (2009)

[22] H. BUSCAIL, R. ROLLAND, C. ISSARTEL, F. RABASTE, F. RIFFARD, L. ARANDA, M. VILASI, *Journal of Material Science*, **46**, 5903 (2011)

[23] G.L. WULF, M.B. MCGIRR AND G.R. WALLWORK, *Corrosion Science*, **9**, 739 (1969)

[24] D.P. WHITTLE, D.J. EVANS, D.B. SCULLY AND G.C. WOOD, *Acta Metallurgica*, **15**, 1421 (1967)

[25] S.C. TSAI, A.M. HUNTZ, C. DOLIN**,** *Material Science and Engineering A*, **212**, 6 (1996)

[26] G.C. WOOD, I.G. WRIGHT, T. HODGKIESS, D.P. WHITTLE, *Werkstoffe und Korrosion*, **21**, 700 (1970)

[27] H. BUSCAIL, S. PERRIER AND C. JOSSE, *Materials and Corrosion*, **62**, 416 (2011)

Chapitre IV : Etude du mécanisme de croissance des couches protectrices à la surface des alliages HR120 et HR230

Introduction

Nous avons montré au chapitre III que la faible vitesse d'oxydation des alliages HR120 et HR230 à haute température est due majoritairement au développement d'une couche protectrice de chromine à la surface des pièces. Même si, en moyenne, les vitesses d'oxydation sont assez semblables, nous avons observé des faciès d'oxydation et notamment des interfaces métal-oxyde assez différentes lors des caractérisations en section de ces deux alliages. Nous en avons conclu que cette morphologie est propice à l'adhérence des couches d'oxydes et qu'elle explique la bonne tenue en oxydation cyclique de l'alliage HR230.

Plusieurs causes peuvent être à l'origine de cette adhérence :

- Soit les produits d'oxydation à l'interface métal oxyde sont différents. Les observations MEB n'ont pas montré de réelles différences si ce n'est la présence localement de lanthane dans la couche d'oxyde. Cet élément, comme l'yttrium, est connu pour améliorer l'adhérence des couches formées.
- Soit la croissance de la couche d'oxyde s'opère par des mécanismes diffusionnels différents dans l'un et l'autre cas.

C'est dans le but d'obtenir davantage d'informations sur la façon dont croissent les oxydes constitutifs de la couche protectrice et sur la nature des défauts ponctuels prédominants à l'origine de leur croissance que nous avons entrepris plusieurs types d'essais dont les résultats font l'objet de ce chapitre :

- Des mesures par photoélectrochimie, en collaboration avec Y. Wouters du laboratoire SIMAP de Grenoble. Ces mesures visent à évaluer d'une part le type de semi-conductivité de l'oxyde superficiel et d'autre part le gap énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction; ce dernier pouvant être confronté à ceux des oxydes connus de façon à identifier l'oxyde superficiel,
- Des essais de marquage à l'or de l'interface initiale afin d'évaluer le sens de croissance des couches d'oxyde,
- Des essais thermogravimétriques successivement sous oxygène 16 et sous oxygène 18, en collaboration avec S. Chevalier et N. Roudergues de l'ICB de Dijon. La répartition isotopique à travers la couche, évaluée par mesure SIMS (S. Weber du CCMEM), doit permettre, comme les expériences de marquage à l'or, d'identifier les sens de croissance.

Dans un premier temps, cette étude a été menée sur des oxydes s'étant développés sous air, puis des essais sous faible pression d'oxygène ont été réalisés afin d'évaluer s'il est possible ou non de modifier la nature des défauts majoritaires dans ces oxydes protecteurs comme cela est mentionné dans la littérature [3] et par la suite d'affecter la croissance des couches d'oxyde formées à la présence du défaut majoritaire que nous aurons identifié.

IV.1. Mécanismes de croissance des couches de Cr_2O_3 sous air sec sur les alliages HR120 et HR230

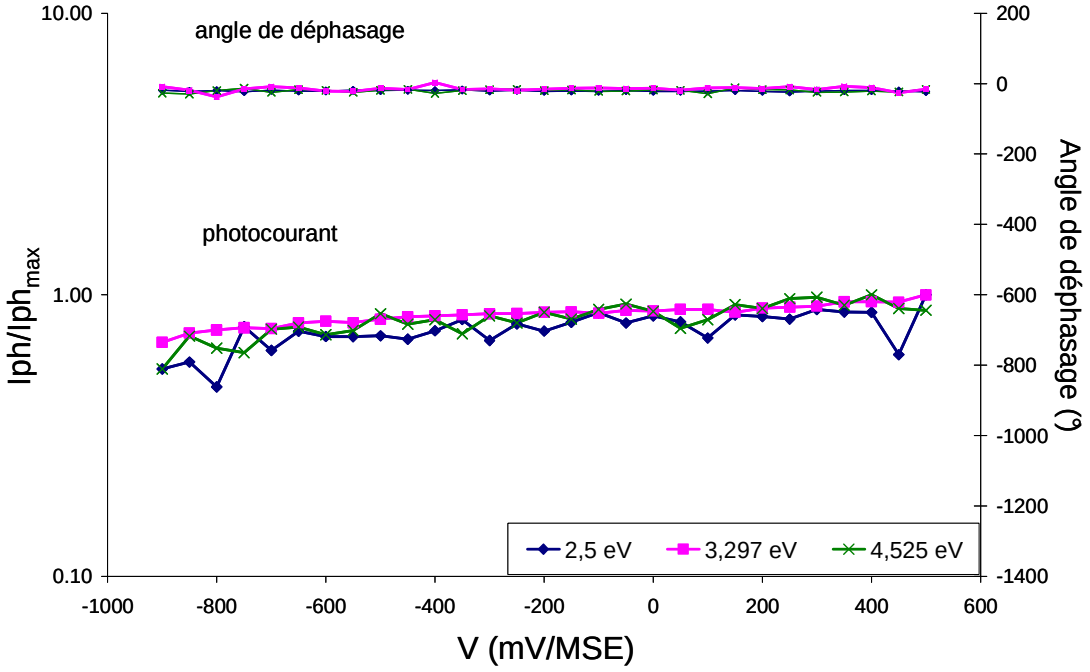
Cette partie rassemble les résultats obtenus sur chaque alliage i) par photoélectrochimie, ii) lors des essais de marquage à l'or et iii) suite aux essais thermogravimétriques en deux étapes, la première de 4 heures sous $^{16}O_2$ suivi de 2 heures sous $^{18}O_2$.

IV.1.a. *Caractérisation expérimentale par photoélectrochimie*

Pour visualiser le photocourant, il est nécessaire que la conduction induite soit suffisante et donc que la couche d'oxyde ne soit pas trop épaisse. Aussi, les mesures par photoélectrochimie ont été menées sur des couches fines correspondant à des traitements d'oxydation courts (20 minutes et 1 heure sous air à 1050°C). Après s'être assuré qu'il n'y avait pas de desquamation de la couche après le traitement, les échantillons sont introduits dans la cellule électrochimique du montage de photoélectrochimie (PEC) (Chapitre 2).

Les figures I.1 a) et b) représentent les courbes en potentiel obtenues respectivement sur l'alliage HR120 et l'alliage HR230. Elles sont tracées pour plusieurs valeurs discrètes d'énergie du rayon lumineux incident.
En ordonnée est tracé le rapport du courant photoéléctrochimique (Iph/Iph_{max}) sur le courant électrochimique maximum. L'angle de déphasage (θ) est également représenté sur ces figures. Bien que l'amplitude des variations du photocourant soit assez faible quelle que soit l'énergie du faisceau lumineux, toutes les courbes présentent une pente positive avec l'augmentation du potentiel appliqué caractéristique d'un semiconducteur de type n. De plus, l'angle de déphasage reste constant sur tout l'intervalle de mesure et pour toutes les valeurs d'énergie employées. Le type de semi-conductivité reste donc le même sur tout le domaine de mesure.

a)



b)

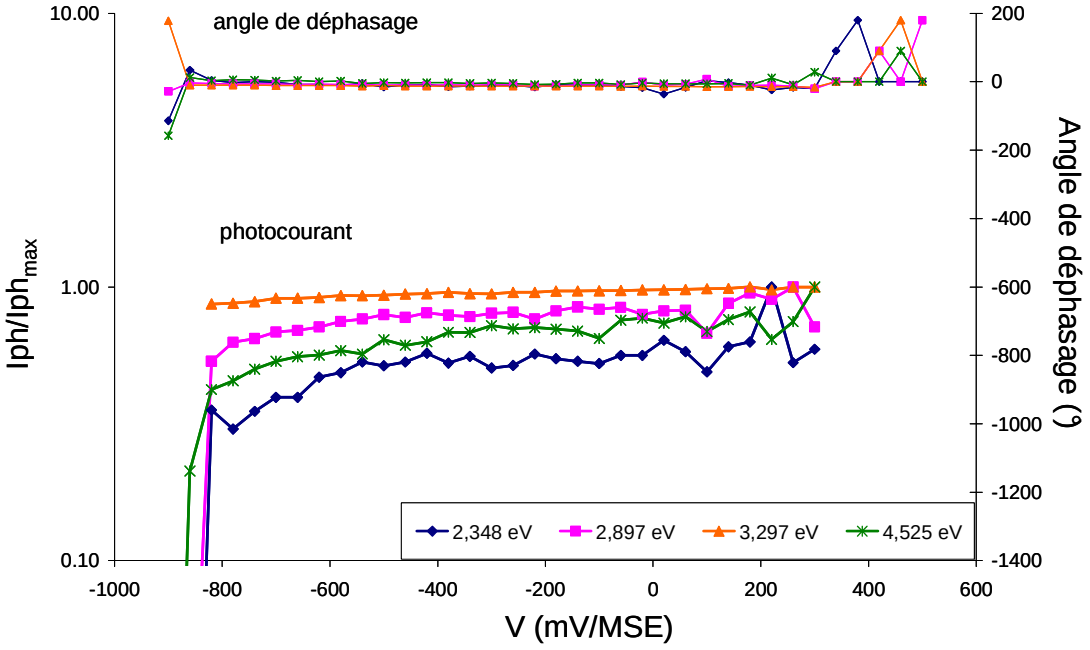


Figure IV-1 : Courbes représentant la variation relative du courant photoélectrochimique avec le potentiel pour les alliages a) HR120 à trois valeurs distinctes b) HR230 à 4 valeurs distinctes d'énergie du faisceau lumineux incident après une oxydation de 20 minutes à 1050°C sous air – la variation de l'angle de déphasage en fonction du potentiel appliqué est représentée dans chaque cas.

Les gaps d'énergie relatifs aux oxydes semi-conducteurs présents peuvent être obtenus en traçant la transformée linéaire du photocourant [1] (Equation 1). Cette relation peut être utilisée lorsque l'absorption optique met en jeu une transition électronique de type indirecte,

c'est-à-dire si des sous niveaux d'énergie existent dans la bande interdite, ce qui est fréquemment le cas des oxydes thermiques.

$(I_{ph}.h\nu)^{1/2} = const.(Eg-h\nu)$ **(Équation 35)**

Eg est l'énergie du gap entre bande de valence et bande de conduction, hν l'énergie du faisceau incident.

La représentation $(Iph.E)^{1/2} = f(E)$ (Figure I.2) pour chacun des alliages testés permet d'accéder aux valeurs expérimentales des gaps pour chacun des oxydes semi-conducteurs présents. La réponse en photocourant devient positive et croît linéairement une fois que la valeur de Eg est dépassée. Tout changement de pente dans la représentation peut indiquer la présence de plusieurs oxydes successivement. Les valeurs des gaps permettent de déterminer la nature chimique de la couche semi-conductrice si les valeurs de gap des oxydes observés sont connues.

Le traitement de ces données montre que le photocourant dans le cas de HR120 commence à croître linéairement à partir de 2 eV puis une seconde hausse évoluant aussi de façon linéaire est observée à 2,8 eV environ. Au-delà de 3,5 eV, la courbe s'atténue. Aucun déphasage n'a été observé au cours de ces mesures. Dans le cas de HR230, ces valeurs sont légèrement décalées vers les plus hautes valeurs en énergie (2,2 et 3 eV respectivement). D'après la bibliographie [2, 3], les valeurs obtenues correspondent à des oxydes de types Fe_2O_3, $(Fe, Cr)_2O_3$ et Cr_2O_3. En effet, la valeur de gap correspondant à l'hématite est dans le domaine 2-2,3 eV tandis que celle correspondant à la chromine se situe aux alentours de 3-3,5 eV.

Les oxydes identifiés à la surface de l'alliage HR120 et de HR230 seraient donc la solution solide $(Fe, Cr)_2O_3$ et Cr_2O_3. La présence d'oxyde de fer n'est pas en accord avec les analyses présentées dans le chapitre précédent (DRX, MEB) mais comme la technique de photoélectrochimie est très sensible, une très faible quantité d'oxyde de fer peut potentiellement mener à une valeur de photocourant élevée.

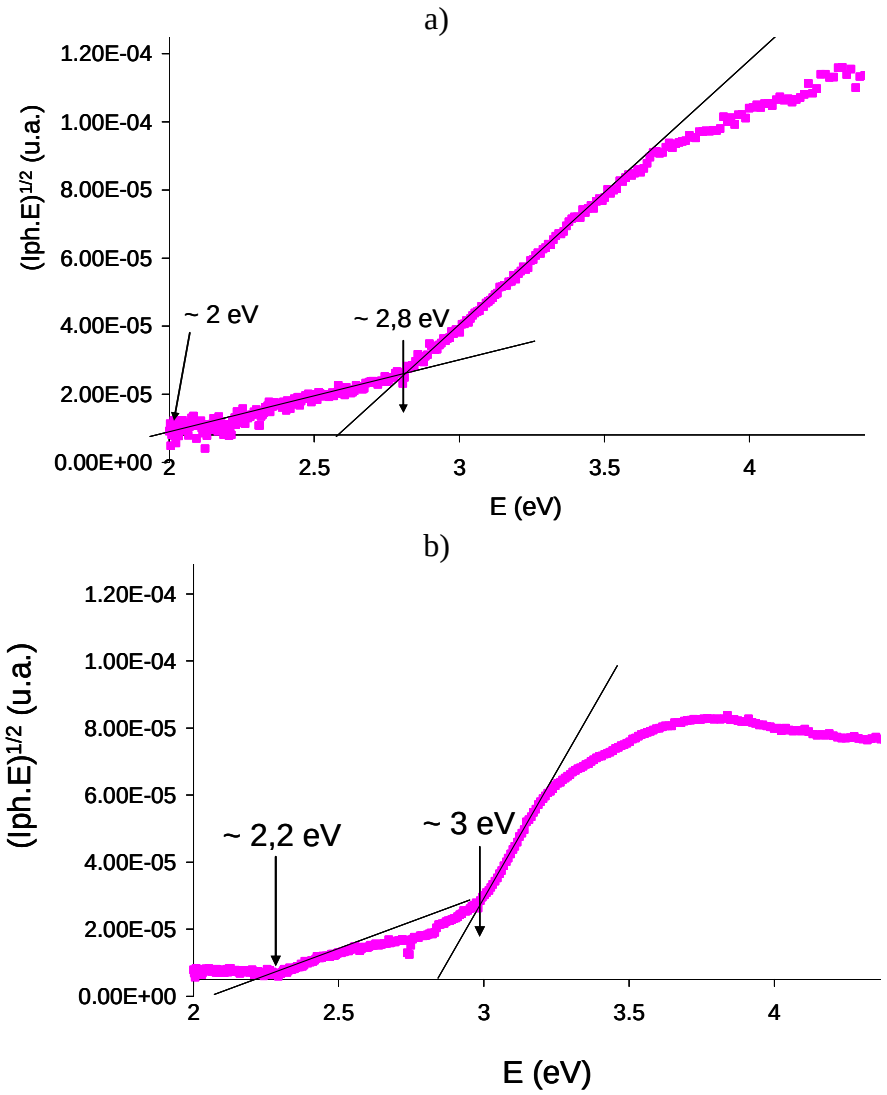


Figure IV-2 : Transformée linéaire du photocourant au potentiel de -400 mV/MSE pour les alliages a) HR120 et b) HR230 oxydés 20 minutes à 1050°C

Une mesure a été également réalisée sur l'échantillon d'HR230 après 1 heure d'd'oxydation à 1050°V (Figure I.4). Cette mesure s'est révélée impossible à faire sur l'échantillon d'HR120 oxydé 1 heure à 1050°C car l'épaisseur de la couche était déjà trop épaisse pour la technique. La mesure obtenue permet de confirmer nos premières observations réalisées pour HR230 après 20 minutes d'oxydation.

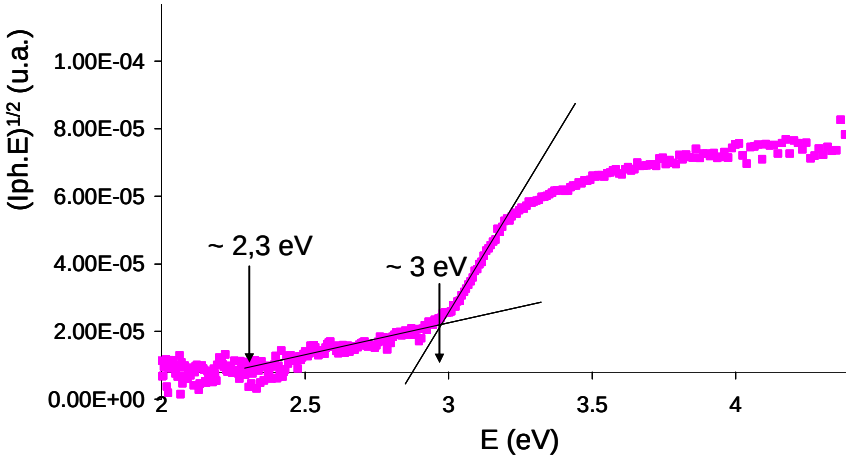


Figure IV-3 : Transformée linéaire du photocourant au potentiel de -750 mV/MSE pour l'alliage HR230 oxydé
1 heure à 1050°C

IV.1.b. *Caractérisation du sens de croissance de Cr_2O_3 par marquage à l'or*

Le lieu où se situe la croissance de la couche d'oxyde a été localisé à l'aide de la technique de marquage à l'or. Lors de premiers essais réalisés sur des alliages fraichement polis, nous avons eu des difficultés à mettre en évidence la position à l'issue des essais d'oxydation de l'or déposé par pulvérisation cathodique. L'or, lorsqu'il était observé, se situait à différents endroits au sein de la couche superficielle : soit proche de l'interface métal-oxyde, soit plutôt du côté oxyde-air nous interdisant de conclure sur un sens ou l'autre de croissance. Cette difficulté a été levée en réalisant une légère préoxydation à 700°C durant deux heures sous air. A cette température l'épaisseur de la couche d'oxyde n'est que de quelques dizaines de nanomètres et la présence de cet oxyde ne doit pas fondamentalement modifier la croissance de l'oxyde à plus haute température. Ce traitement permet alors d'éviter la diffusion de l'or dans l'alliage. A l'issue de cette préoxydation, un dépôt d'or de quelques dizaines de nm est effectué puis les échantillons sont oxydés à l'air à 1050°C durant 4 heures.

Les résultats obtenus sur l'un et l'autre des alliages sont présentés en Figure IV-4 et Figure IV-5.

Les observations montrent que l'or est présent sous forme de fines particules, qu'il se situe très majoritairement à l'interface oxyde-gaz et à l'interface Cr_2O_3-$MnCr_2O_4$/$FeCr_2O_4$ que ce soit sur l'alliage HR120 ou l'alliage HR230. Par conséquent, la couche de chromine croit préférentiellement de façon interne sur les alliages HR120 et HR230 alors que le spinelle au fer se développe plutôt vers l'extérieur de la couche.

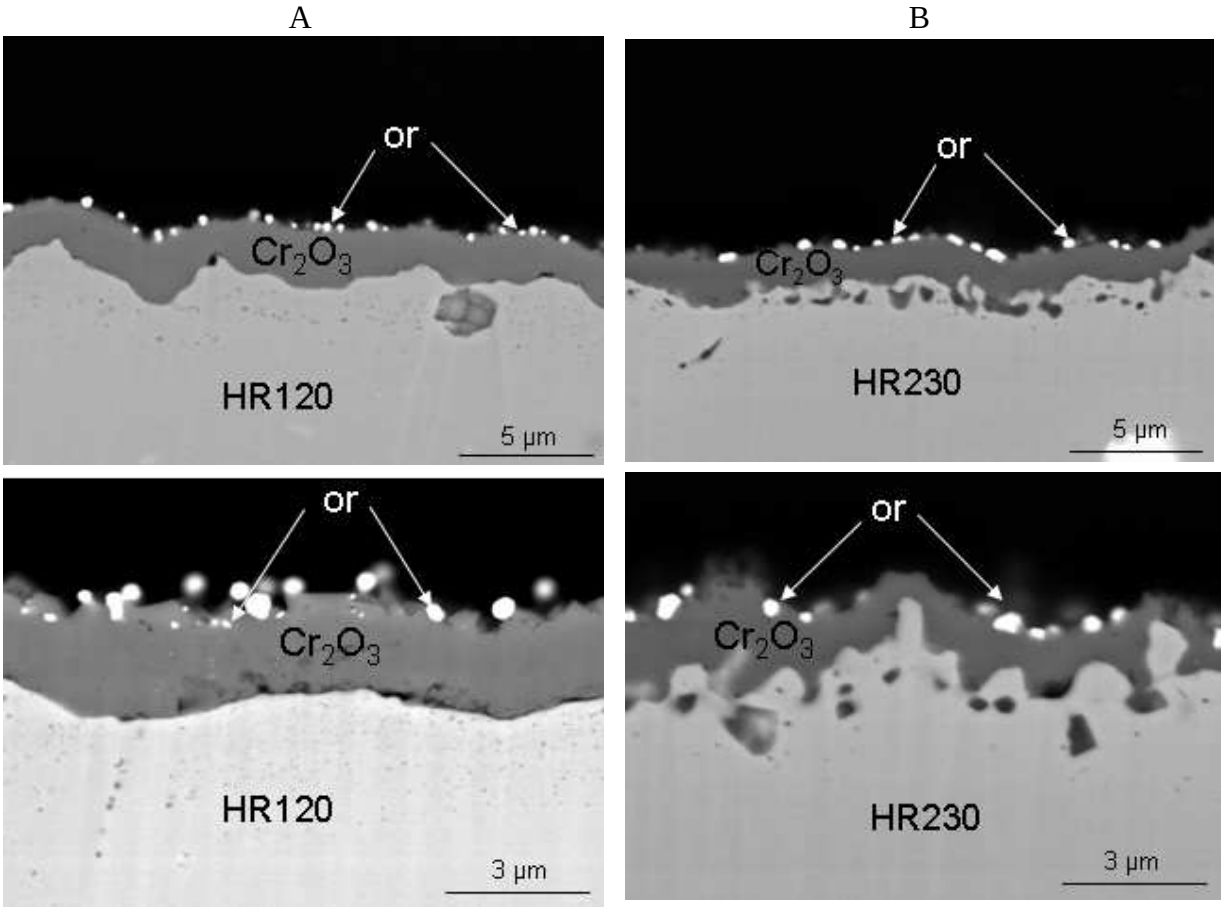


Figure IV-4 : Micrographies en section des alliages HR120 (A) et HR230 (B) oxydés 4 heures à 1050°C après une préoxydation à 700°C et un dépôt de marqueurs d'or

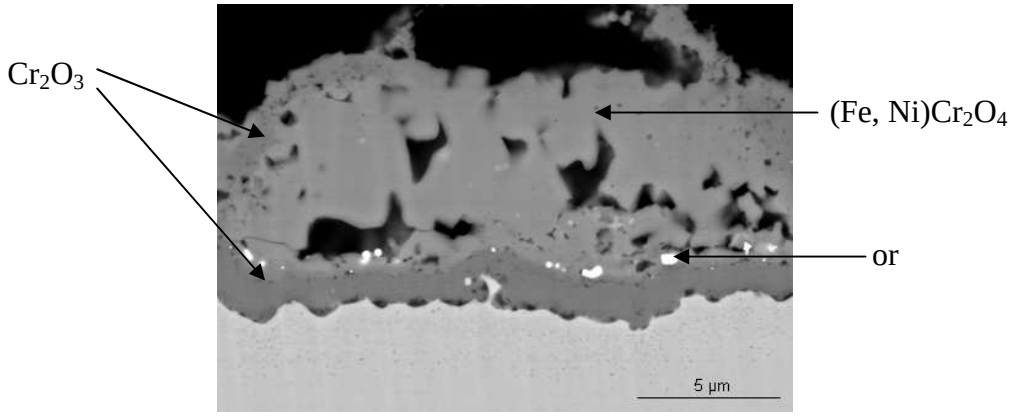


Figure IV-5 : Micrographies en section de l'alliage HR120 oxydé 4 heures à 1050°C après prédépôt d'or

IV.1.c. *Caractérisation du sens de croissance de Cr_2O_3 par marquage isotopique (^{18}O)*

Les échantillons ont été oxydés à 1000°C en deux étapes successives sans interruption de l'essai. La première étape est de 4 heures d'oxydation sous oxygène (98% d'^{16}O) et la seconde étape est de 2 heures sous ^{18}O (100% d'^{18}O). Les profils de concentration en oxygène 16 et 18 dans les oxydes formés en surface des alliages HR120 et HR230 ont été obtenus par SIMS et sont représentés respectivement sur les Figure IV-6 a) et b). Les profils de concentration sont assez semblables pour les deux alliages étudiés. La teneur en oxygène 18 est décroissante de l'interface oxyde-gaz à l'interface substrat-oxyde. Le profil obtenu correspond à un profil de diffusion classique et ne traduit pas d'accumulation d'oxygène 18 à l'interface oxyde-gaz. L'oxygène 18 pénètre dans la couche jusqu'à un à deux microns de profondeur.

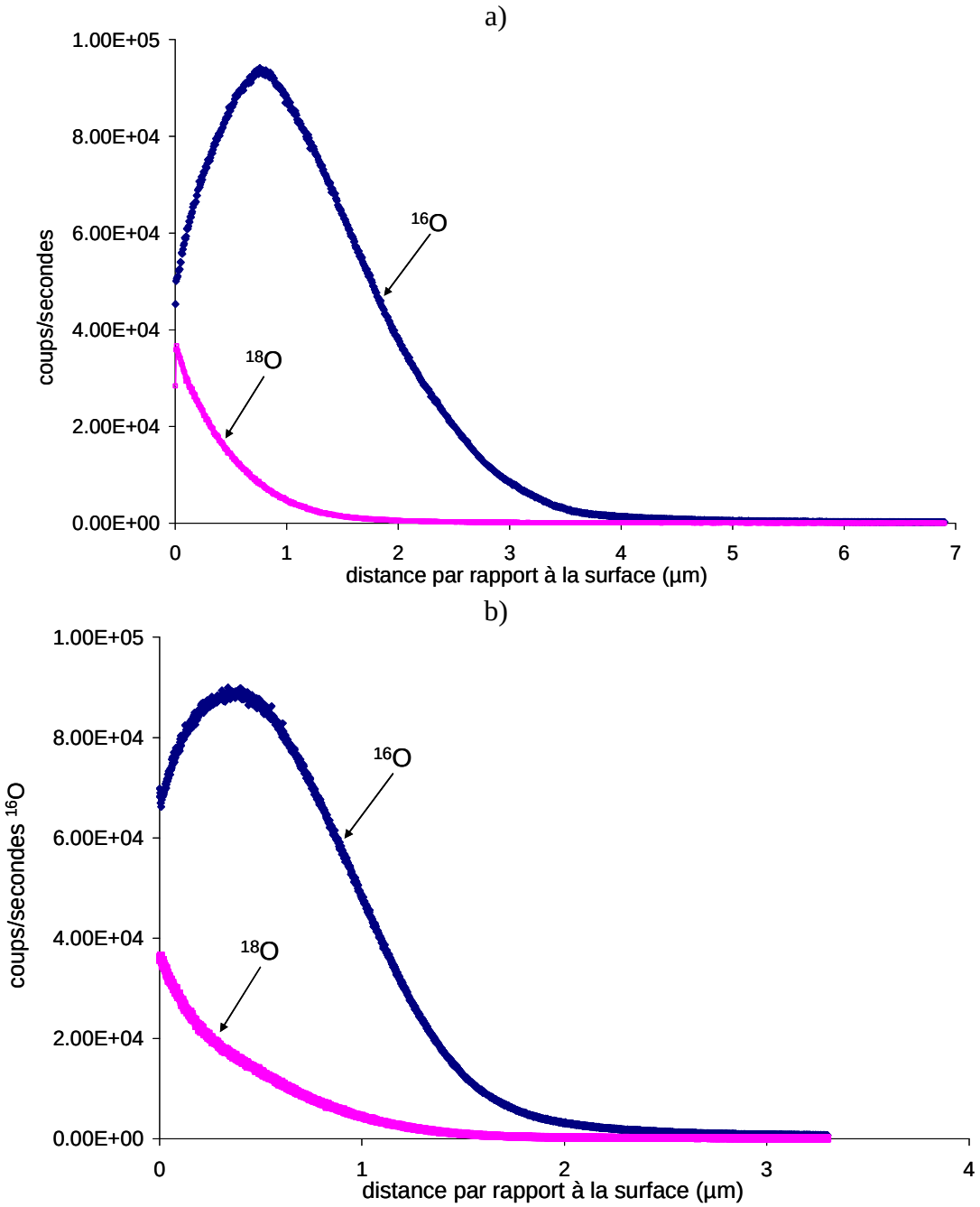


Figure IV-6 : Profils SIMS des espèces ^{18}O et ^{16}O à travers la couche d'oxyde formée à la surface des alliages a) HR120 et b) HR230 après 4 heures d'oxydation sous ^{16}O et 2 heures d'oxydation sous ^{18}O à 1000°C

Les profils de concentration associés à cet isotope s'étendent sur des distances équivalentes dans les deux cas et l'oxygène y diffuse donc globalement à la même vitesse. La distance de diffusion semble juste légèrement plus faible pour l'alliage HR230, ce qui va dans le sens des valeurs de k_p évaluées au chapitre 3. La forme de la courbe de l'alliage HR230 s'écarte légèrement de celle de l'alliage HR120, mais ce résultat peut tout à fait être lié à la méthode

mise en œuvre comme au caractère circonvolué de la couche d'oxyde sur HR230. L'érosion de la couche d'oxyde par le faisceau de Cs^+ ne se fait pas de façon parfaitement plane, ce qui peut déformer le profil de concentration. Le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans la chromine $D_{O*}^{Cr_2O_3}$ peut être déduit des profils en oxygène en fonction de la distance de pénétration dans la chromine. Nous supposerons l'interface oxyde-air immobile en accord avec nos observations (croissance majoritaire à l'interface métal-oxyde). En conséquence nous pouvons appliquer le modèle de diffusion semi infini aux courbes obtenues et utiliser la solution suivante.

$$N_O(x,t) = N_{O,i} + \left(N_O^{(0)} - N_{O,i}\right) erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{O*}^{Cr_2O_3} t}}\right) \qquad \textbf{Équation 36}$$

ou $N_{O,i}$ est la fraction atomique d'oxygène à l'interface oxyde-gaz. Le tracé de l'argument de $\frac{N_O(x,t) - N_{O,i}}{N_O^{(0)} - N_{O,i}}$ en fonction de x, la distance de pénétration dans la couche d'oxyde, permet d'accéder au coefficient $D_{O*}^{Cr_2O_3}$ (Figure IV-7). Le coefficient d'autodiffusion dans l'oxyde, formé à la surface de l'alliage HR120 est estimé à $2{,}1 \cdot 10^{-13} cm^2 \cdot s^{-1}$.

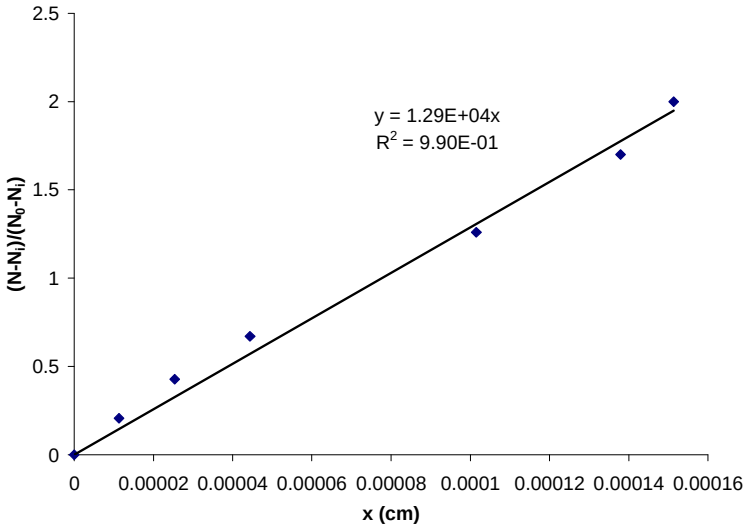


Figure IV-7 : Tracé de $\frac{N_O(x,t) - N_{O,i}}{N_O^{(0)} - N_{O,i}}$ en fonction de x dans le cas de l'alliage HR120

IV.2. Mécanismes de croissance des couches de Cr_2O_3 sous faible P_{O2} sur l'alliage HR120

Afin d'évaluer si les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde sur HR120 sont ou non affectés par la pression d'oxygène environnant la pièce au cours de son oxydation, une étude a été menée sur l'alliage HR120 en présence de tampon métal/oxyde afin de fixer différentes pressions d'oxygène. Les couches d'oxyde ainsi obtenues ont été ensuite étudiées par photoélectrochimie afin d'identifier d'éventuels changements de semi-conductivité.

IV.2.a. *Comportement à haute température sous faible P_{O2}*

L'alliage HR120 a été oxydé sous faible pression d'oxygène en plaçant les échantillons, en ampoule de silice scellée, en présence de tampons métal/oxyde fixant la P_{O2} dans l'enceinte réactionnelle. Les tampons sont choisis de façon à appliquer une faible pression qui reste supérieure à la pression de dissociation de l'oxyde de chrome. Les tampons Fe/FeO, FeO/Fe_3O_4 et Ni/NiO fixent à la température de 1050°C des pressions d'oxygène respectivement de 10^{-14}, 10^{-13} et $10^{-9,5}$ atm.

Les oxydations ont été effectuées à 1050°C et deux temps ont été appliqués : 1 heure et 100 heures. Les observations permettent d'évaluer les évolutions de l'oxyde du point de vue de la vitesse d'oxydation et de la microstructure. Les sections transverses des couches d'oxyde pour 1 et 100h de traitement avec les 3 tampons décrits ci-dessus sont regroupées aux Figure IV-8 et Figure IV-10. Les observations après 100 h sont comparées aux résultats d'un traitement de même durée sous air sec.

Comme sous air, les deux oxydes présents sont Cr_2O_3 et $MnCr_2O_4$. Cependant, les micrographies de la surface montrent que la microstructure de $MnCr_2O_4$ diffère de ce qui est observé après oxydation sous air. En effet, $MnCr_2O_4$ adopte une microstructure en plaquette ou en « whiskers ». Leur densité apparaît plus importante après oxydation en présence de Ni/NiO et FeO/Fe_3O_4 qu'en présence de Fe/FeO. En section, les couches sont denses et homogènes. Leur épaisseur est similaire à celle mesurée sous air : environ 1 µm après 1 heure à 1050°C. La diminution de la pression d'oxygène ne modifie donc pas de façon significative la vitesse de croissance de ces oxydes.
Après 100 heures de traitement (Figure IV-10), la microstructure des oxydes n'a guère évoluée par rapport à ce qui est observé après une heure. Les épaisseurs des couches d'oxyde

restent similaires à ce qui est observé sous air (environ 5,5-6 µm). Cependant, dans le cas du tampon Fe/FeO, l'épaisseur du spinelle s'est accrue au dépend de la chromine. Les analyses EDX révèlent que le spinelle correspond à $FeCr_2O_4$. La pression de vapeur du fer métallique ne doit pas être négligeable dans les conditions opératoires de sorte que ce dernier peut être véhiculé en phase vapeur à la surface de l'échantillon où il participe à la croissance de la couche d'oxyde. Ce constat nous conduit à conclure que la pression d'oxygène nécessaire à l'oxydation du fer pour former $FeCr_2O_4$ est inférieure à celle nécessaire pour former FeO.

La préparation soignée de la surface par polissage ionique permet de révéler la porosité de la couche de chromine. La Figure I.8 présente deux images obtenues avec le détecteur d'électrons secondaires (contraste topographique) de la couche d'oxyde au voisinage de l'interface métal-oxyde dans le cas du tampon Ni-NiO. La faible tension utilisée permet de mettre en exergue les porosités ouvertes de la couche dans cette zone. Ces défauts macroscopiques se localisent (Figure I.9) donc à l'interface métal/oxyde avec le tampon Ni/NiO, se répartissent dans toute la couche de chromine avec le tampon Fe/FeO, et se situent principalement dans la partie supérieure de Cr_2O_3 avec le tampon FeO/Fe_3O_4 alors qu'elles sont peu nombreuses dans la couche obtenue lors d'une oxydation à l'air de même durée. Les observations permettent également de visualiser des porosités à l'interface entre la couche de chromine et la couche de spinelle.

L'oxydation interne reste observée dans tous les cas sous ces faibles pressions d'oxygène.

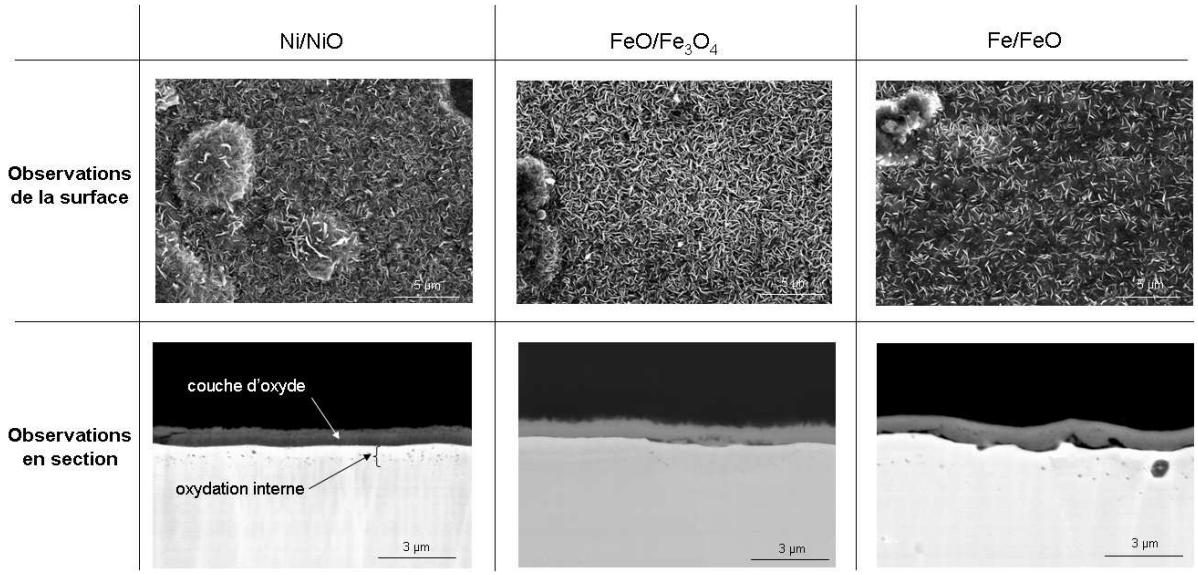


Figure IV-8 : Micrographies MEB de la surface (a) et de la section (b) de la couche d'oxyde qui s'est développée en surface de l'alliage HR120 après oxydation de 1 heure à 1050°C en présence des tampons Ni/NiO, FeO/Fe_3O_4 et Fe/FeO

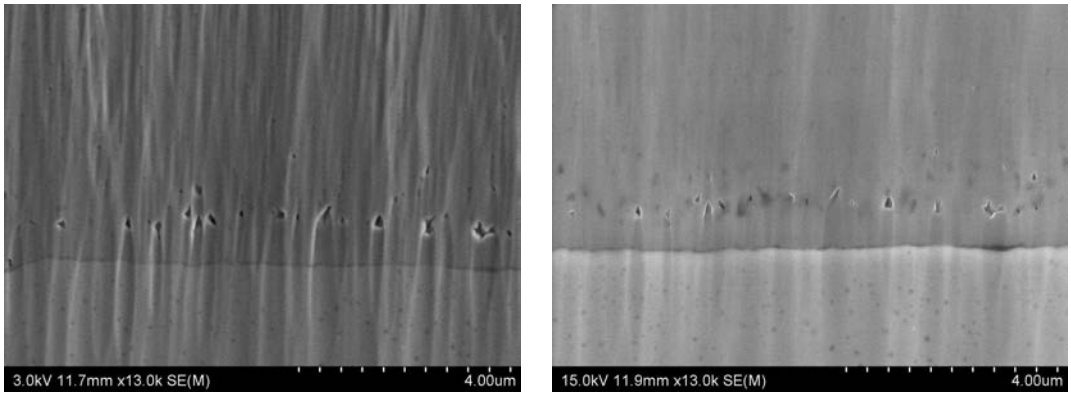


Figure IV-9 : Micrographies MEB de l'interface métal-oxyde pour l'alliage HR120 après 100h d'oxydation à 1050°C en présence du tampon Ni/NiO a) image en électrons secondaires à 3 kV et b) en électrons rsecondaires à 15 kV.

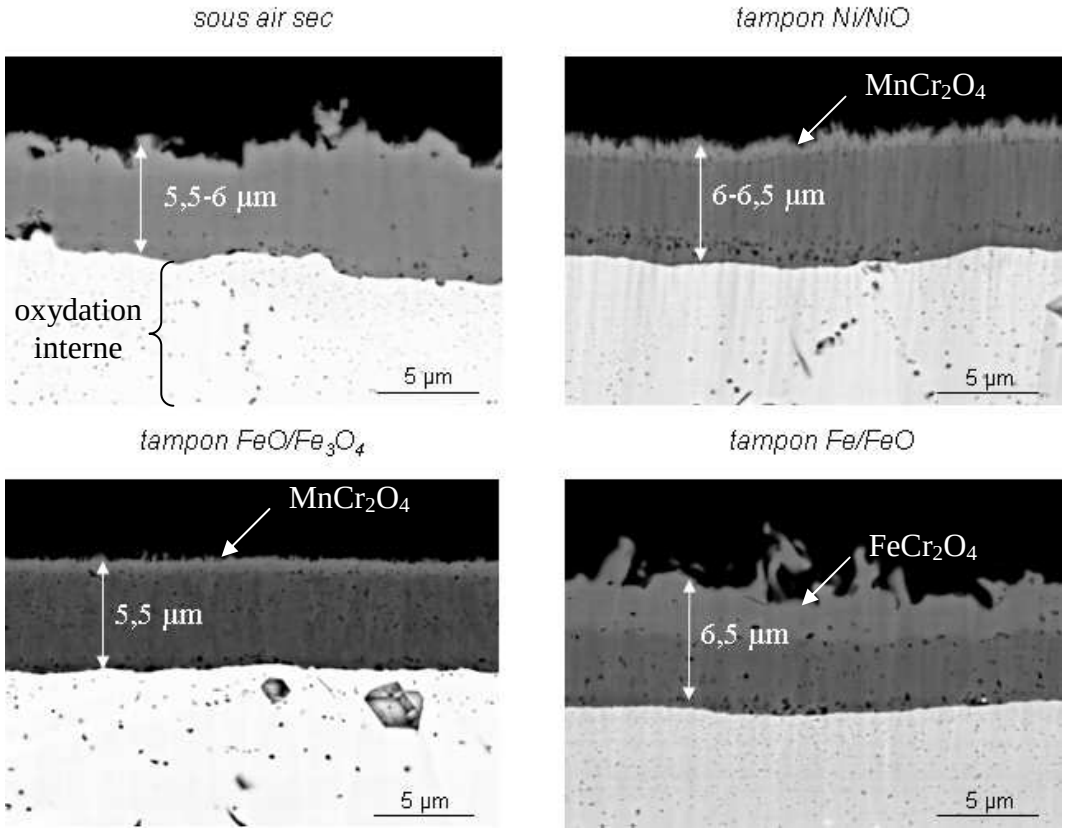


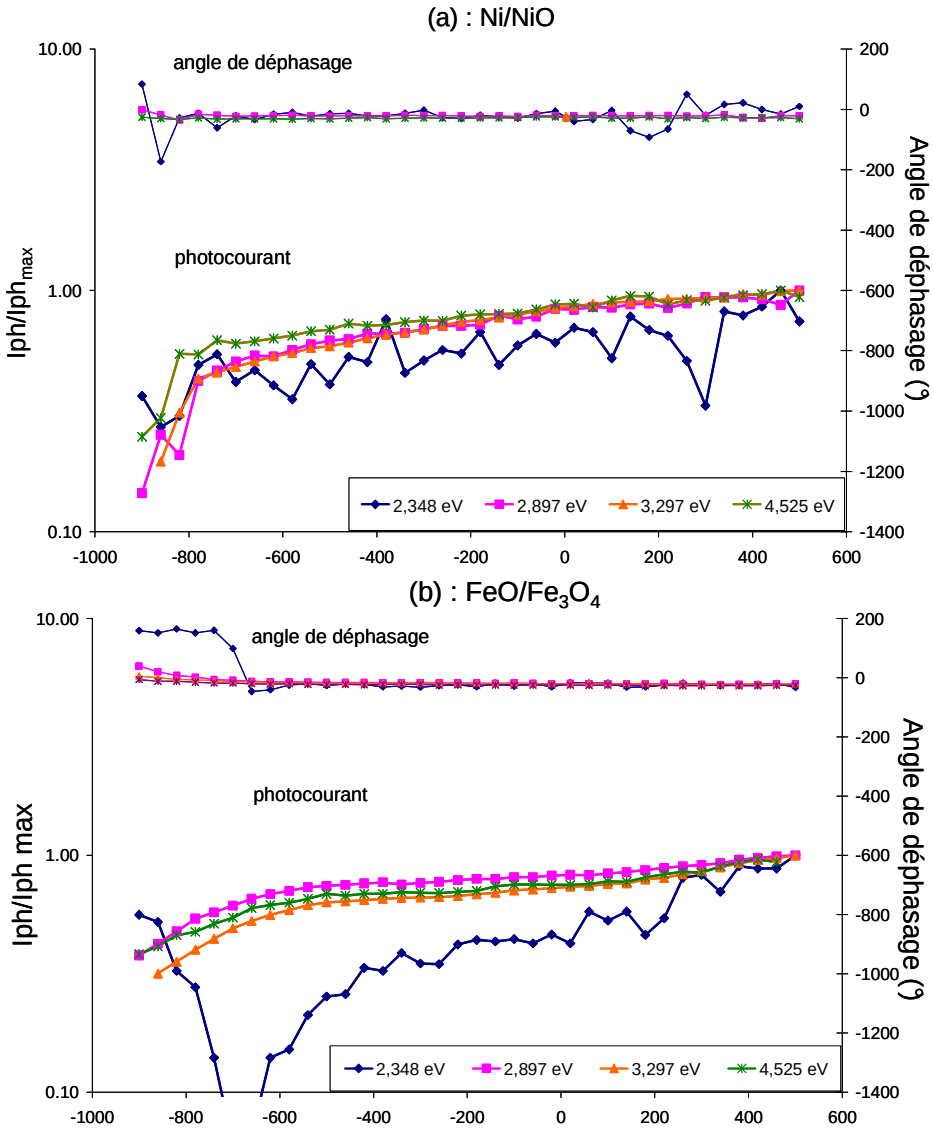
Figure IV-10 : Micrographies MEB de la section de la couche d'oxyde qui s'est développée en surface de l'alliage HR120 après 100h d'oxydation à 1050°C sous air sec et en présence des tampons Ni/NiO, FeO/Fe_3O_4 et Fe/FeO.

IV.2.b. *Caractérisation des couches d'oxyde par mesures photoélectrochimiques*

Des échantillons de l'alliage HR120 ont été oxydés en présence des tampons Fe/FeO, FeO/Fe_3O_4 et Ni/NiO durant 20 minutes avant d'être analysés par photoélectrochimie

Les courbes photocourant-potentiel sont représentées en Figure IV-11 pour les différents tampons étudiés.

Comme précédemment sous air, le photocourant est croissant avec le potentiel, signe de la présence d'oxydes de semiconductivité n, et aucun changement de phase n'est observé sur tout le domaine de polarisation. On notera toutefois une exception pour le tampon FeO/Fe_3O_4 pour une énergie incidente de 2,348eV. Le photocourant est d'abord décroissant pour les potentiels cathodiques puis croissant lorsque le potentiel augmente. La semiconductivité est donc de type p à 2,348 eV entre -900 et -700 mV puis n au-delà de 700 mV. Cette transition est associée à un déphasage de π. Ce type de semiconduction se rapproche de celle d'un isolant (courbe en V) indiquant la présence d'un oxyde proche de la stœchiométrie.



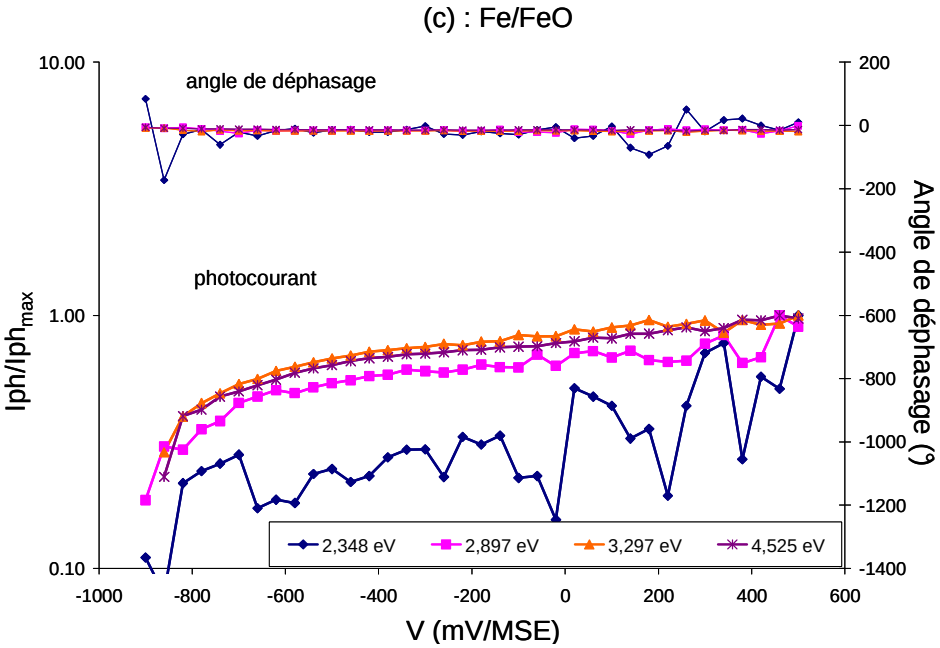


Figure IV-11 : Photocourant en fonction du potentiel à six valeurs d'énergie du rayonnement incident pour l'alliage HR120 oxydé sous faible P_{O2} à 1050°C durant 20 minutes en présence des tampons Ni/NiO (a), FeO/Fe_3O_4 (b) et Fe/FeO (c)

Les transformées linéaires du photocourant $(Iph.E)^{1/2}$ = f(E) sont représentées à la Figure IV-12**.** Les transformées linéaires du photocourant de l'alliage HR120 oxydé 20 minutes sous faibles P_{O2} montrent que, globalement, les valeurs des gaps sont identiques à celles observés sous air. De façon générale, la première réponse est observée autour de 2,5 eV et la seconde aux alentours de 3 eV à l'exception du tampon Fe/FeO où le gap le plus élevé est à la valeur de 2,7 eV. La nature des oxydes formés semble donc inchangée lors d'une oxydation sous faible pression d'oxygène. Comme sous air, un mélange de solution solide $(Fe, Cr)_2O_3$ et de Cr_2O_3 composerait la couche d'oxyde.

Le fer serait donc toujours oxydé malgré que les valeurs de P_{O2} soient plus faibles ou égales à la pression d'équilibre de Fe_3O_4/Fe_2O_3. Dans le cas des tampons Fe/FeO, Ni/NiO et FeO/Fe_3O_4 à -400 mV, les spectres ne présentent pas de changement de semiconductivité. L'échantillon oxydé en présence de FeO/Fe_3O_4 montre le seul cas de changement de semi-conductivité à -780 mV entre la gamme 2-2,7 eV et le reste du spectre.

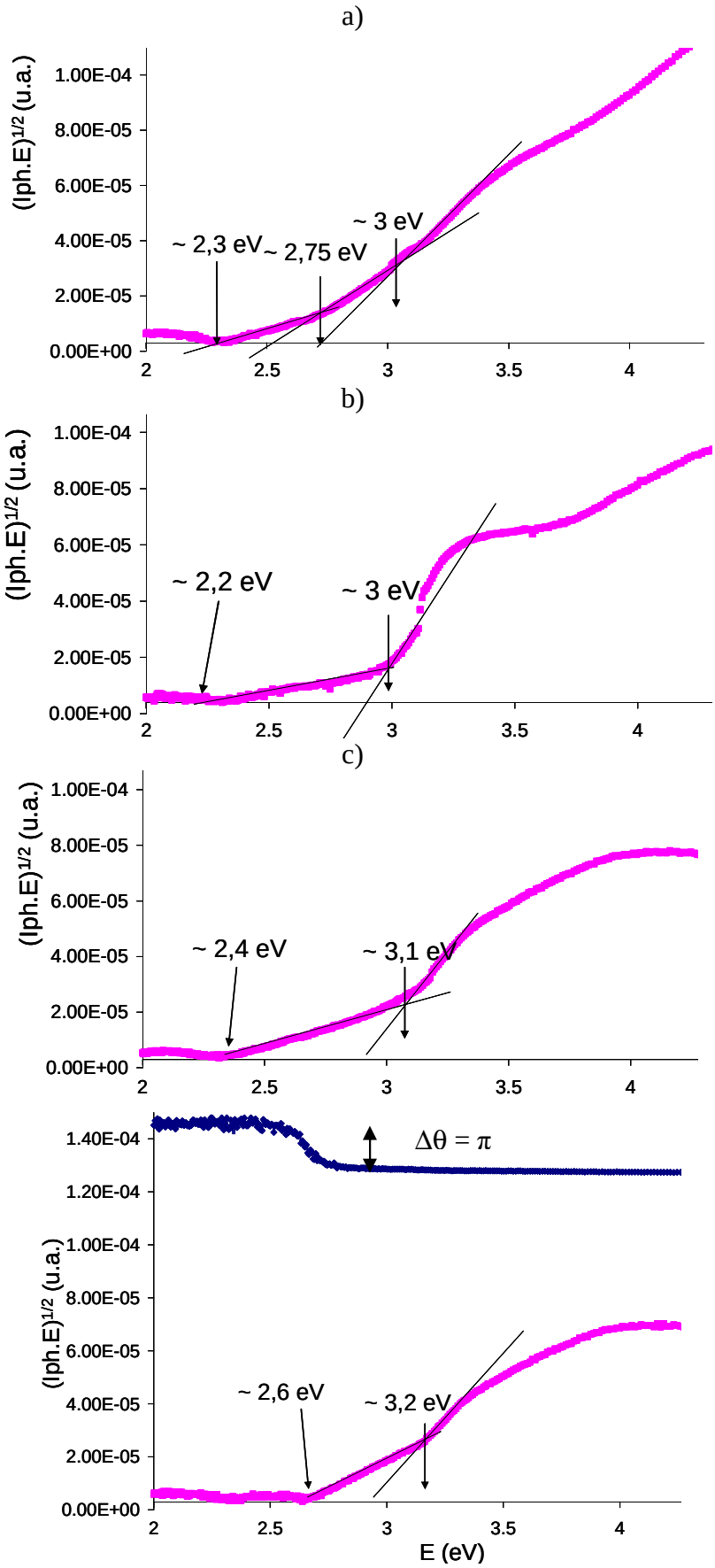


Figure IV-12 : Transformée linéaire du photocourant mesuré a) à -300 mV pour l'échantillon oxydé 20' sous Fe/FeO (P_{O2} = 10^{-15} bar), b) à 0 mV pour l'échantillon oxydé 20' sous Ni/NiO (P_{O2} = 10^{-10} bar), c) aux potentiels de -400 mV et de -780 mV pour l'échantillon oxydé 20' sous FeO/Fe_3O_4 (P_{O2} = 10^{-12} bar)

IV.2.c. *Effet de la préoxydation sous faible P_{O2} sur la cinétique d'oxydation à l'air*

Comme nous l'avons mentionné en introduction à ce chapitre, l'idée de réaliser des oxydations sous faible pression d'oxygène avait pour but de modifier les équilibres de défaut dans les oxydes superficiels et d'influer ainsi sur les cinétiques d'oxydation. Bien qu'aucune différence significative n'ait été observée lors des caractérisations structurales et photoélectrochimiques, des essais d'oxydation à l'air ont été menés sur les échantillons préoxydés sous faible P_{O2}.

Les échantillons de HR120 préoxydés durant 100 heures à 1050°C en présence des différents tampons présentés ci-dessus ont été placés en thermobalance et portés à 1050°C sous air durant 100 heures. Afin de comparer au mieux ces résultats à ceux obtenus à l'air, un échantillon a été oxydé 100 h sous air sec, puis une seconde mesure est effectuée en thermobalance sur 100 h également. Ainsi à l'issue de ces essais, chaque échantillon aura été testé 200 h. Les courbes thermogravimétriques sont directement tracées en fonction de la racine carrée du temps à la Figure IV-13. La représentation commence à t = 100 heures ($\sqrt{t} = 10\,h^{1/2}$) pour tenir compte du temps de préoxydation sur la cinétique d'oxydation.

Les courbes montrent que les échantillons préoxydés sous faible P_{O2} ont tous une prise de masse inférieure à celle de l'alliage préoxydé sous air dont la valeur de k_p (Tableau IV-1) est deux fois supérieure à la valeur moyenne obtenue sur les échantillons bruts (brut). Ces données ont été déduites de la représentation en racine carrée du temps présentée à la Figure IV-13 sur la seconde portion de chaque courbe. Les valeurs de k_p correspondant à l'oxydation des alliages préoxydés sous faible pression d'oxygène restent autour de 2 à $3.10^{-12} g^2.cm^{-4}.s^{-1}$. La valeur la plus faible est obtenue pour l'alliage oxydé sous Fe/FeO où une couche de spinelle $FeCr_2O_4$ s'est développée en surface. Bien que les valeurs des constantes semblent décroître avec la pression d'oxygène appliquée lors du traitement de préoxydation, trop peu de résultats significatifs ont été obtenus pour confirmer cette tendance.

De plus, la valeur de kp obtenue à l'air peut tout à fait s'expliquer si l'on considère que la couche formée lors de la préoxydation de 100 h à l'air s'est détériorée ou desquamée entre les deux étapes. Alors la représentation donnée, à partir de $\sqrt{t} = 10\,h^{1/2}$, fausse la valeur réelle de kp. Ce phénomène peut également apparaître pour les couches développées sous faibles pression d'oxygène.

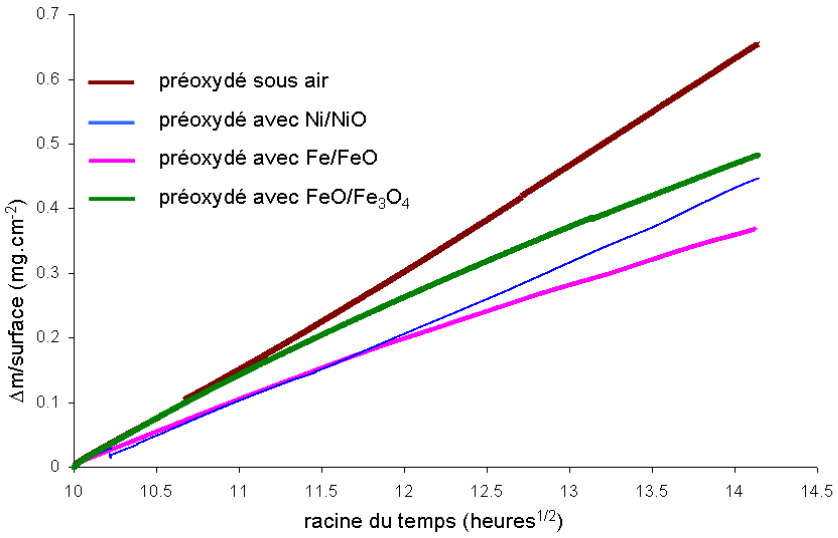


Figure IV-13 : Prise de masse en fonction de la racine carrée du temps (tracée à partir de t = 100 heures) lors de l'oxydation sous air d'échantillons de HR120 préoxydés 100 heures à 1050°C

k_p ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$) sous air à 1050°C du HR120 en fin d'essai de 100 heures	
alliage brut	$3,77.10^{-12}$
préoxydé sous air	$6,96.10^{-12}$
préoxydé sous Ni/NiO	$3,24.10^{-12}$
préoxydé sous Fe/FeO	$1,73.10^{-12}$
préoxydé sous FeO/Fe_3O_4	$2,69.10^{-12}$

Tableau IV-1 : Valeurs des constantes cinétiques paraboliques du HR120 oxydé à 1050°C sous air après différents traitements de préoxydation

Des micrographies après le traitement sous air sont présentées à la Figure IV-14. Après le traitement d'oxydation à l'air, la surface des oxydes des échantillons préoxydés sous faible P_{O2} a été modifiée : la microstructure du spinelle n'est plus aciculaire mais apparaît sous forme de cristaux pyramidaux. L'épaisseur de la couche d'oxyde s'est accrue de 2,7 µm (Figure IV-14-b) ; ce qui, aux erreurs de mesure près correspond à l'épaisseur obtenue à 100 heures multipliée par $\sqrt{2}$. Par conséquent la cinétique n'a pas varié entre l'essai réalisé dans les 100 premières heures sous faible P_{O2} et celle menée à l'air sur la période 100h à 200h. Ainsi, à ce stade le traitement de préoxydation sous faible P_{O2} ne semble pas avoir d'effet sur la vitesse d'oxydation de l'alliage HR120.

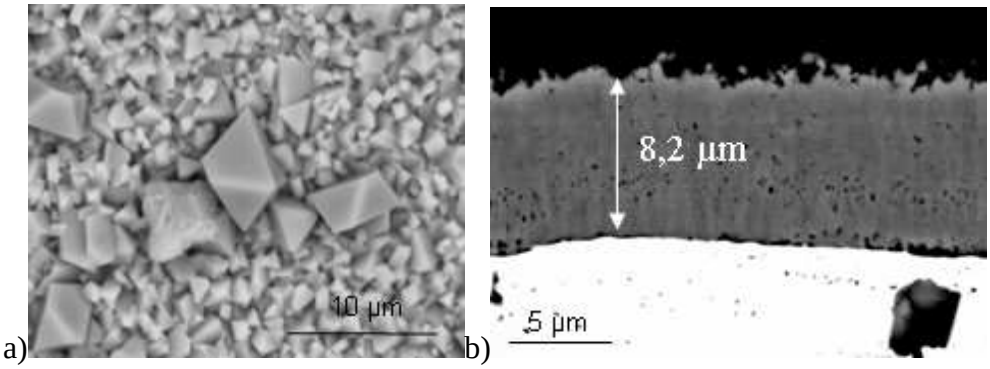


Figure IV-14 : Micrographies a) en surface après 100h d'oxydation sous Fe/FeO suivi de 100h d'oxydation sous air et b) en section après 100h d'oxydation sous FeO/Fe_3O_4 suivi de 100h d'oxydation sous air à 1050°C.

IV.2.d. *Caractérisation du sens de croissance par marquage isotopique (^{18}O)*

L'alliage HR120 a été préoxydé 4 heures à 1050°C sous les 3 tampons cités ci-dessus et sous air. Ils ont ensuite subi le même traitement que les alliages bruts : 4 heures sous ^{16}O suivi de 2 heures sous ^{18}O à 1000°C. Les profils des deux isotopes de l'oxygène sont présentés à la Figure IV-15 pour l'essai sous air.

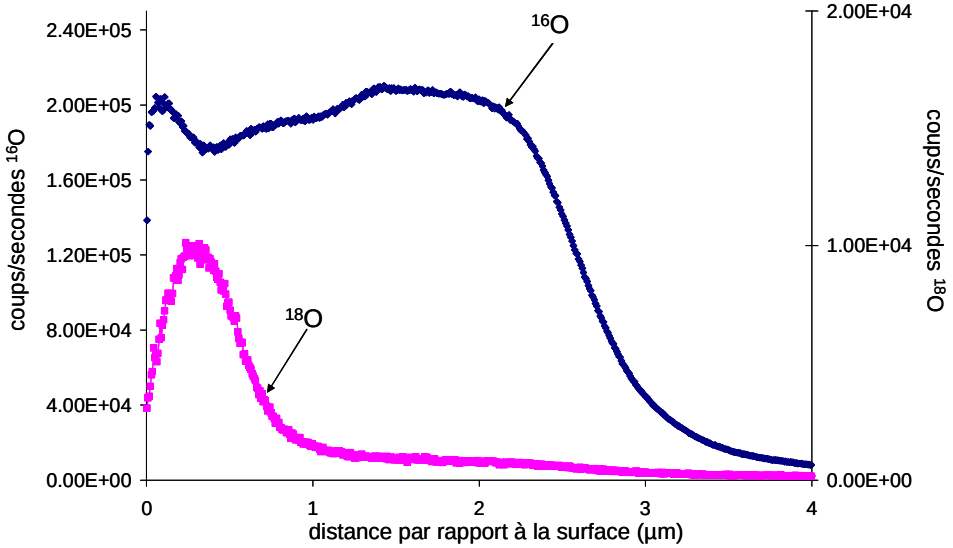


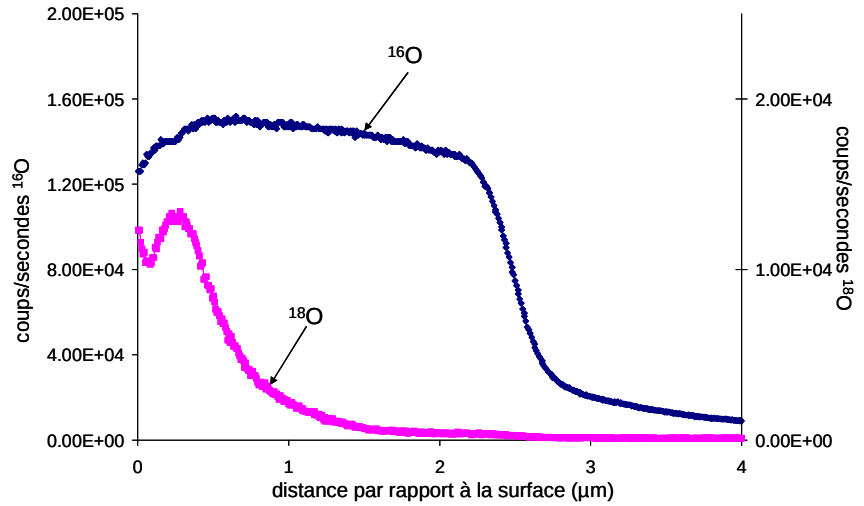
Figure IV-15 : Profils SIMS des espèces ^{18}O et ^{16}O dans l'oxyde en surface de l'alliage HR120 après 4 heures d'oxydation sous air à 1050°C puis 4 heures d'oxydation sous ^{16}O suivi de 2 heures d'oxydation sous ^{18}O à 1000°C

Les résultats montrent que l'oxygène 18, dans le cas de l'échantillon de référence, s'accumule principalement proche de l'interface oxyde/gaz dans la partie de la couche d'oxyde principalement constituée du spinelle $MnCr_2O_4$. La couche de spinelle joue alors le rôle de

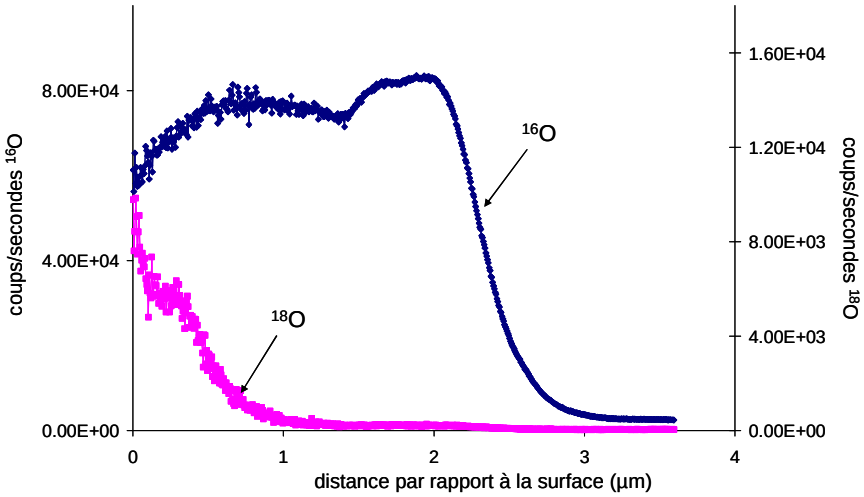
barrière de diffusion et une quantité assez faible est retrouvée dans la chromine. La forme du profil SIMS (assez plat) est difficile à expliquer mais il n'est pas interdit de penser que l'oxyde formé à l'air lors de l'étape de préoxydation se soit fissuré ou se soit partiellement desquamé lors du retour à la température ambiante. Les oxygènes 16 et 18 peuvent alors diffuser en profondeur plus importante à travers la couche que lorsque cet alliage subit seulement une oxydation isotherme.

Les profils des échantillons préoxydés sous faible P_{O2} sont présentés à la Figure IV-16. Dans chacun des cas, les profils en oxygène 18 sont assez semblables. Une nouvelle fois une accumulation est notée au niveau du spinelle. Toutefois à la différence de la préoxydation réalisée sous air, une proportion élevée et un gradient de concentration en oxygène 18 sont systématiquement observés à l'interface oxyde/gaz pour les échantillons préoxydés sous Ni/NiO, FeO/Fe_3O_4 et Fe/FeO. Le gradient de concentration dans le spinelle superficielle est d'autant plus marqué que la pression lors du traitement de préoxydation est faible. Le cas Fe/FeO sera toutefois exclu de la réflexion puisque des spinelles $FeCr_2O_4$ se forment dans les conditions expérimentales du fait de la vaporisation du fer. Enfin un gradient de concentration d'^{18}O classique est observé dans la chromine, signe de la diffusion de l'oxygène dans la couche comme ce qui a été montré précédemment lors des oxydations à l'air.

(a) : Tampon Ni/NiO



(b) : Tampon FeO/Fe_3O_4



(c) : Tampon Fe/FeO

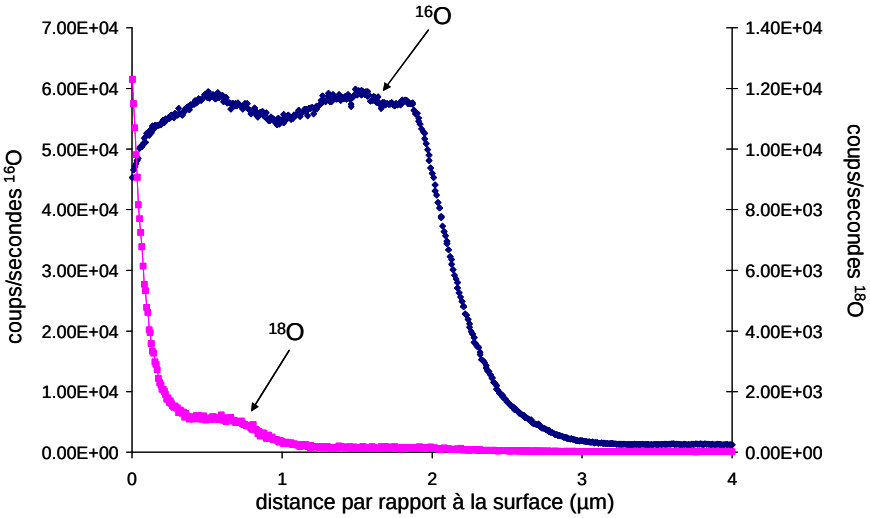


Figure IV-16 : Profils SIMS des éléments ^{18}O et ^{16}O à travers la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage HR120 après 4 heures d'oxydation sous Ni/NiO (a), FeO/Fe_3O_4 (b) et Fe/FeO (c) à 1050°C puis 4 heures d'oxydation sous ^{16}O suivi de 2 heures d'oxydation sous ^{18}O à 1000°C

IV.3. Discussion

La caractérisation par photoélectrochimie et les expériences d'oxydation en présence de marqueurs d'or ou d'oxygène 18 ont permis de préciser les mécanismes à l'origine du développement des oxydes à la fois à l'air et sous faible pression d'oxygène.

IV.3.a. *Croissance des oxydes sous air à la surface des alliages HR120 et HR230*

Les essais présentés au chapitre 3 avaient révélé, qu'à 1050°C et dès les temps courts, que les principaux oxydes qui se développent à la surface des alliages HR120 et HR230 sont la chromine et le spinelle $MnCr_2O_4$ (Figure III.23), des oxydes représentatifs des produits formés également à long terme et responsables de la tenue en oxydation des alliages.

Les mesures par photoélectrochimie ont été réalisées sur des surfaces oxydées pendant 20 minutes à 1050°C de façon à ce que les couches ne soient pas trop épaisses et ne nuisent pas à la qualité des mesures. La photoélectrochimie permet d'identifier la semi-conductivité des différents oxydes superficiels présents. Les mesures réalisées à l'air ont révélé systématiquement une semi-conductivité de type n pour les deux alliages. Deux valeurs de gap ont été obtenues en traçant les transformées linéaires du photocourant en fonction de l'énergie du faisceau incident :

- La première se situe dans l'intervalle 2,2-2,6 eV et serait associée, d'après la littérature [2], à la solution solide $(Fe_xCr_{1-x})_2O_3$.Toutefois Marchetti *et al.* [4] mentionnent que ces valeurs peuvent être également attribuées à $Ni(OH)_2$ ou au spinelle $Ni_{1-y}Fe_{2+y}O_4$. Cette valeur pourrait également correspondre à l'oxyde MnO [5] ou à un hydroxyde, mais à ce stade, d'autres analyses sont nécessaires pour identifier la présence ou non de ces oxydes dans la couche superficielle.
- La seconde valeur toujours observée est située à 3eV. Cette valeur de gap est attribuée à la chromine semiconductrice de type n [3,8].

La présence des spinelles de type $Ni_{1-x}Fe_xCr_2O_4$ (gap à 4,1 eV) est notée dans la littérature [4] pour l'alliage HR230 oxydé sous forte teneur en vapeur d'eau. Toutefois ce spinelle n'a pas été observé dans ce travail.

La signature du spinelle superficielle $MnCr_2O_4$ ou $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ n'est pas identifiée non plus. On notera qu'un constat identique peut être fait au regard des résultats de Marchetti *et al.* [4] menés sur l'alliage HR230. Ces auteurs mentionnent bien la présence de ce spinelle lors des caractérisations de surface mais ne l'identifient pas par mesures photoélectrochimiques.

Si l'on suppose que la vitesse de croissance est limitée par la diffusion en volume à travers l'oxyde le plus stœchiométrique parmi ceux identifiés, à savoir la chromine, alors pour que la chromine soit semi-conductrice de type n, la croissance de la couche ne peut être contrôlée que par la diffusion du chrome interstitiel ($Cr_i^{3\bullet}$) ou par celle de lacune d'oxygène ($V_O^{2\bullet}$). Les équilibres suivants traduisent la formation de ces défauts :

$$\frac{3}{2}O_O^x + Cr_{Cr}^x \Leftrightarrow \frac{3}{4}O_2(g) + Cr_i^{3\bullet} + 3e' \qquad \textbf{Équation 37}$$

$$\frac{3}{2}O_O^x + Cr_{Cr}^x \Leftrightarrow Cr_2O_3 + \frac{3}{2}V_O^{2\bullet} + 3e' \qquad \textbf{Équation 38}$$

Seul le second équilibre permet de rendre compte du sens de croissance, identifié par les oxydations en présence des marqueurs d'or et confirmé par les oxydations en oxygène 18. Les grains d'or se positionnent en effet à l'interface externe et la diffusion de l'oxygène 18 s'opère à travers toute la couche sans accumulation en surface. La croissance interne de la chromine a déjà été rapportée sur les alliages chromino-formeur [6], développant notamment une couche de spinelle de type (Fe ou Ni)Cr_2O_4 à l'extrême surface.

Si la croissance de la chromine était contrôlée par la diffusion des cations interstitiels, l'intégration de l'oxygène au réseau cristallin s'opérerait à l'interface externe. Elle devrait conduire à englober les particules d'or dans la couche, à une teneur quasi-stable en oxygène 18 à la surface externe ainsi qu'à peu de diffusion de l'oxygène 18 dans l'épaisseur de la couche. Ce n'est pas ce qu'ont montré les observations ni les profils de concentration en oxygène des couches formées sous air dans différentes conditions que ce soit pour les alliages HR120 ou HR230.

Ainsi l'édification de la couche de chromine se localise à l'interface métal-oxyde et l'équation 39 traduit alors la formation des défauts majoritaires. Le chrome s'oxyde à l'interface interne, fait croître le réseau de la chromine qui devient lacunaire en oxygène. Un flux de lacune d'oxygène et de porteurs électroniques s'instaure entre l'interface métal-oxyde et l'interface oxyde-air. A cette interface externe, les lacunes s'annihilent selon l'équation 40.

$$2Cr_{alliage} \Leftrightarrow 2Cr_{Cr}^X + 3V_O^{\bullet\bullet} + 6e' \qquad \textbf{Équation 39}$$

$$\frac{1}{2}O_2(g) + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \Leftrightarrow O_o^x \qquad \textbf{Équation 40}$$

La croissance de la chromine devrait donc être assujettie au gradient de concentration en lacune d'oxygène à travers la couche et par voie de conséquence à la pression d'oxygène à l'interface oxyde-air. Toutefois, il n'en est rien et les épaisseurs des couches établies pour un temps donné sous différentes P_{O2} sont toutes parfaitement comparables (Figure III-29 et

Figure IV-10). Ce résultat n'est peut-être pas en contradiction avec le mécanisme évoqué plus haut si la formation du spinelle $MnCr_2O_4$ est prise en compte. En effet, Young [7] propose en effet que la formation de ce spinelle selon l'équation 35, impose une pression d'oxygène à l'interface chromine-spinelle de 10^{-13} atm à 1000°C pour une activité en chrome de 0,2 et en manganèse de 0,001.

$$MnO + Cr_2O_3 = MnCr_2O_4 \qquad \textbf{Équation 41}$$

$$\Delta G° = 51036 + 0{,}2T \ (J.mol^{-1})$$

Ainsi à partir du moment où cet oxyde peut se développer à l'interface oxyde-air, et c'est le cas pour l'alliage HR120 comme pour HR230, le gradient de concentration en lacune d'oxygène dans la couche de chromine est fixée et par voie de conséquence la vitesse de croissance aussi.

La différence entre les faciès d'oxydation de ces deux alliages ne peut donc pas être expliquée par une modification du mécanisme de croissance de la couche, une hypothèse que nous avions émis en introduction à ce chapitre. Toutefois, à ce stade, nous devons citer les travaux récents de Guillou *et al.* [8] menés sur cet alliage à 850°C sous faible pression d'oxygène et en présence de vapeur d'eau. Ces auteurs ont également réalisé des essais par photoélectrochimie sur les couches obtenues dans ces conditions mais ont identifié la présence à la fois des oxydes semi-conducteurs de types p et n dans la couche. Ils en concluent, au regard des valeurs de gap obtenues, que ces contributions sont celles de la chromine respectivement externe et interne. Leurs données sont alors traitées en supposant que les défauts majoritaires sont les lacunes de chrome et le chrome interstitiel. Ils mentionnent toutefois que l'absence de manganèse dans un alliage modèle basé sur la composition de l'alliage HR230 conduit à un oxyde principalement semiconducteur de type p.
Ainsi, une fois encore le spinelle superficiel semble jouer un rôle important sur la nature du défaut si l'on se base, comme ces auteurs, sur un contrôle de la vitesse de croissance par la diffusion des défauts ponctuels en volume dans la chromine.
De plus, si l'on s'intéresse aux résultats de Zurek *et al.* [9] obtenus sur les alliages modèles Ni25Cr et Ni25Cr-Y, l'interface semble chahutée comme celle de l'alliage HR230 dès lors que l'alliage est oxydé sous Ar-20%O_2. Par contre, dès lors que l'alliage contient du manganèse ou que l'oxydation est faite sous faible pression, l'interface devient plane. Ces auteurs montrent par ailleurs, qu'à partir du moment où la croissance est interne, soit en présence de Mn à l'air, l'yttrium n'aurait pas ou peu d'influence sur l'adhérence de la couche superficielle. On serait donc amené à dire au regard des résultats de ces différents auteurs que

l'aspect circonvolué observé pour l'alliage HR230 serait liée à une croissance plutôt externe par diffusion des cations interstitiels ou par lacune cationique de la couche bien que nos résultats ne le mettent pas vraiment en évidence. Nous rappellerons toutefois que la majorité des essais sont menés pour des temps d'oxydation courts, afin d'être capable de mesurer le photocourant, et que l'extrapolation de ces données aux mécanismes s'instaurant aux temps longs est discutable.

Enfin, même si la formation des lacunes semble prédominante, leur diffusion aux joints de grains semble plus facile qu'en volume à ces températures, relativement basses pour la chromine. La valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène évaluée dans ce travail à $2{,}1.10^{-13}$ $cm^2.s^{-1}$ sur la base des profils SIMS de l'oxygène 18 va dans ce sens. Cette valeur est en accord avec celle obtenue par Tsai *et al.* [10] pour la diffusion de l'oxygène aux joints de grains de la chromine (10^{-14} $cm^2.s^{-1}$). Le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers le réseau de chromine est donné comme étant de 5 ordres de grandeurs inférieur à cette valeur [11].

IV.3.b. *Mécanisme de croissance sous faible P_{O2}*

L'observation des couches d'oxyde formées à la surface de l'alliage HR120 après 1 heure et 100 heures d'oxydation à 1050°C sous faible pression d'oxygène (en présence de tampon métal-oxyde) ont montré que la vitesse de croissance de Cr_2O_3 et de $MnCr_2O_4$ est très similaire à celle évaluée sous air. La cinétique d'oxydation de cet alliage est donc globalement indépendante de la P_{O2} pour l'alliage HR120. Ces résultats confirment l'essai thermogravimétrique mené sous argon impur (10^{-6} bar d'O_2) où la constante cinétique reste inchangée par rapport à celle obtenue sous air. L'étude de la semiconductivité confirme que les oxydes restent semiconducteurs de type n. Tous les résultats vont donc dans le sens que le défaut majoritaire reste la lacune anionique.

La diminution de P_{O2} modifie cependant la microstructure du spinelle en surface passant des cristaux octaédriques sous air aux whiskers à faible pression. Ce phénomène a déjà été constaté dans d'autres études [12]. L'accumulation observée d'oxygène 18 à l'interface oxyde-gaz semble indiquer que le spinelle développé sous faible P_{O2} pourrait voir sa semi-conductivité et son sens de croissance changer. Ces résultats corroborent ceux obtenus par Zurek *et al*. [9] qui n'identifient un effet de la pression d'oxygène que lorsque l'alliage contient du manganèse, donc dès lors que le spinelle $MnCr_2O_4$ se forme.

IV.3.c. *Effet de la préoxydation sous faible P_{O2} sur l'oxydation à l'air*

L'effet de la préoxydation sous faible P_{O2} sur la cinétique d'oxydation reste très limité. Ce résultat provient du fait que nous pensions initialement être capables de modifier la nature des défauts majoritaires par l'utilisation de milieu tampon assurant une faible P_{O2}. Toutefois les résultats obtenus ont montré que la couche de spinelle assurait déjà ce rôle. Le manganèse s'oxydant très rapidement, même sous faible pression d'oxygène, malgré sa teneur faible dans l'échantillon, il assure le développement de la couche de spinelle dès les premiers instants. La croissance de la chromine est ensuite contrôlée par la diffusion des lacunes d'oxygène aux joints de grains. Les profils en oxygène 18 dans les couches d'oxydes des échantillons préoxydés montrent une évolution du gradient d'oxygène dans le spinelle $MnCr_2O_4$ ou $FeCr_2O_4$ avec la pression d'oxygène. Après oxydation sous air, l'oxygène 18 se concentre à l'interface $Cr_2O_3/MnCr_2O_4$ indiquant la croissance du spinelle de manière externe. Après oxydation sous faible P_{O2}, un gradient d'oxygène apparait systématiquement dans le spinelle montrant que la diffusion dans ce dernier devient limitante. Le gradient de concentration en oxygène 18 a tendance en effet à s'accentuer lorsque la pression d'oxygène diminue tandis que celui dans la chromine disparaît. Ainsi la couche de spinelle semble jouer le rôle de barrière de diffusion à la pénétration de l'oxygène en profondeur et son efficacité est d'autant plus marquée que la couche est établie sous très faible P_{O2}. Ceci se traduit par une légère diminution de la vitesse d'oxydation et par la présence d'une quantité plus importante de porosité dans les couches établies sous faibles P_{O2}. Celles-ci pourraient résulter de la coalescence de lacunes d'oxygène qui ne peuvent être éliminées à l'interface chromine-spinelle du fait de l'imperméabilité de ce dernier. Ainsi, les essais sous faibles pressions d'O_2 n'ont pas permis d'influer sur le développement de Cr_2O_3 mais principalement sur celui du spinelle superficiel. L'intérêt d'une préoxydation sous faible pression d'oxygène dans le but d'améliorer la résistance à l'oxydation d'alliages contenant du manganèse reste donc limité.

Conclusion

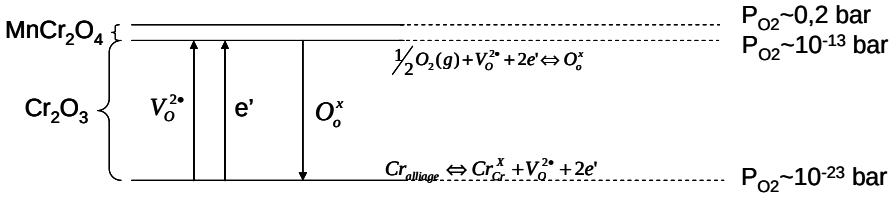
L'emploi des techniques de marquage et de la photoélectrochimie, associée à la caractérisation MEB des couches formées, a permis de statuer sur le type de défaut majoritaire mis en jeu dans le mécanisme d'oxydation des alliages HR120 et HR230. Il s'agit de la lacune d'oxygène dans les deux cas, l'édification de la couche se localisant majoritairement à l'interface métal-oxyde. Ce constat ne va pas dans le sens communément admis, mais résulterait de la présence de la couche de spinelle à l'interface oxyde-gaz qui aurait pour effet

de réduire la pression d'oxygène sous laquelle se développe la chromine. Du fait de ce spinelle, les tentatives de modification du type et/ou du nombre de défauts dans la chromine en imposant lors de l'édification de la couche de faibles pressions d'oxygène, par le biais de tampons rédox choisis, a échoué.

En effet, le défaut majoritaire dans Cr_2O_3 ne change pas et consécutivement la vitesse de croissance de l'oxyde n'est pas affectée de façon significative par ces traitements. Une vitesse d'oxydation légèrement ralentie par rapport à une préoxydation faite sous air a été observée. Cet effet a pu être associé à la modification des spinelles superficiels dans lesquels la diffusion de l'oxygène est d'autant plus difficile que la P_{O2} assurant sa formation est faible.

Enfin globalement, au regard du coefficient de diffusion de l'oxygène obtenu et des données de la littérature [10], la croissance de la chromine serait principalement assurée par la diffusion des lacunes d'oxygène par l'intermédiaire des joints de grains de l'oxyde.

Tableau IV-2 : Tableau de synthèse des conclusions relatives aux résultats presentés dans le chapitre IV

Partie	Conclusions
Résultats de marquage et de photoélectrochimie	- La chromine est de nature semi-conductrice n sur les deux alliages. - les expériences de marquage de l'interface à l'or et à l'oxygène 18 indiquent que la croissance de la chromine se fait de façon interne sur les deux alliages.
Mécanisme de croissance des couches d'oxyde	- Le défaut majoritaire contrôlant la diffusion dans la chromine est la lacune d'oxygène pour les deux alliages. - La présence du spinelle $MnCr_2O_4$ impose une faible pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-13} bar à l'interface externe de la chromine ce qui explique la nature peu commune du défaut. - Représentation schématique du mécanisme : 
Effet de la faible pression d'oxygène	- L'effet de la pression d'oxygène est négligeable sur la croissance de la chromine ce qui est en accord avec l'influence du spinelle sur le mécanisme. - Elle améliore la capacité de protection du spinelle $MnCr_2O_4$. - La préoxydation des alliages sous faible P_{O2} n'a pas d'influence significative sur son comportement, ensuite, sous air.

Réferences bibliographiques

[1] N. KARIMI, F. RIFFARD, F. RABASTE, S. PERRIER, R. CUEFF, C. ISSARTEL, H. BUSCAIL, *Applied Surface Science*, **254**, 2292 (2008).

[2] A. SRISRUAL, S. COINDEAU, A. GALERIE, J.-P. PETIT, Y. WOUTERS, *Corrosion Science*, **51**, 562–568, (2009)

[3] J.-P. PETIT, M. MERMOUX, Y. WOUTERS, A. GALERIE, C. CHEMARIN, *Material Science Forum*, **461**, 681 (2004).

[4] L.MARCHETTI, S.PERRIN, Y.WOUTERS, F.MARTIN AND M.PIJOLAT, *Electrochimicl Acta*, **55**, 5384 (2010)

[5] F. TRAN, P. BLAHA, K. SCHWARZ, P. NOVÁK, *Physical Review B*, **74**, 155108 (2006)

[6] G. C. WOOD, T. HODGKIESS, D.P. WHITTLE, *Corrosion Science*, **6**, 129 (1966)

[7] D.J. YOUNG, "High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals", Elsevier Corrosion Series, Amsterdam, (2008)

[8] S. GUILLOU, C. CABET, C. DESGRANGES, L. MARCHETTI, Y. WOUTERS, *Oxidation of Metals*, **76**, 127 (2011)

[9] J. ZUREK, D.J. YOUNG, E. ESSUMAN, M. HANSEL, H.J. PENKALLA, L. NIEWOLAK and W.J. QUADAKKERS, *Material Science and Engineering A*, **477**, 259 (2008)

[10] S.C. TSAI, A.M. HUNTZ, C. DOLIN, *Material Science and Engineering A*, **212**, 6 (1996)

[11] A.C.S. SABIONI, B. LESAGE, A.M. HUNTZ, J.C. PIVIN, C. MONTY, *Philosophical Magazine A*, **66**, 333 (1992)

[12] J. ZUREK, G.H. MEIER, E. ESSUMAN, M. HANSEL, L. SINGHEISER, W.J. QUADAKKERS, *Journal of Alloys and Compounds*, **467**, 450 (2009)

Chapitre V : Revêtements par pack-cémentation

Introduction

Afin d'accroitre la longévité de l'alliage HR120 maintenu sous air à 1000°C (estimée à 8 ans cf Chap. III), des revêtements protecteurs ont été réalisés par la technique de pack-cémentation.

Deux éléments de base ont fait l'objet de ces dépôts : le chrome et l'aluminium. Les revêtements à base de chrome ont pour objectif de constituer un réservoir superficiel en cet élément de façon à retarder le plus possible la consommation des métaux constitutifs de l'alliage et ainsi retarder la formation des oxydes non protecteurs. Les revêtements d'aluminium ont pour but de favoriser la formation d'une couche d'Al_2O_3 dont la vitesse de croissance est plus lente que celle de Cr_2O_3 (cf. chapitre I).

Des essais d'optimisation de ces revêtements protecteurs ont été également envisagés et réalisés pour tenter de diminuer encore la vitesse de croissance des oxydes protecteurs. Ils ont consisté d'une part en l'introduction du silicium dans les deux types de revêtement, et d'autre part en l'introduction d'étain dans le revêtement d'aluminium pour répondre à la nécessité d'améliorer la résistance de l'alliage à la carburation par Metal Dusting tout en conservant une bonne résistance à l'oxydation.

En résumé, ce chapitre décrit la réalisation de dépôts de chrome et d'aluminium sur l'alliage HR120, les essais d'optimisation par le développement de co-dépôts et les résultats des tests d'oxydation des échantillons revêtus en répondant aux objectifs suivants :

- réaliser une pré-étude des équilibres thermodynamiques existants entre les différents éléments lors de la cémentation afin de définir les meilleures conditions de dépôt ;
- caractériser la microstructure, la composition des revêtements et l'interaction entre l'alliage et les éléments déposés ;
- évaluer les cinétiques d'oxydation du substrat revêtu et, si possible, estimer un gain en termes de durée de vie par rapport au substrat non revêtu ;
- améliorer la tenue à l'oxydation de l'alliage HR120 chromisé et aluminisé par des codépôts Cr-Si et Al-Si et étendre leur résistance au Metal Dusting par le codépôt Sn-Al ;

V.1. Elaboration des revêtements

La technique de packcémentation utilisée au cours de ce travail a fait appel aux deux montages qui sont décrits dans le chapitre II : le réacteur en silice fonctionnant sous vide secondaire et le creuset semi-étanche placé dans un four sous circulation d'argon ; les deux types de montage offrent les possibilités de fonctionner *in-* et *out-of pack*.

On rappellera ici que ce procédé de dépôt en phase vapeur met en œuvre :
- i) un donneur qui est une poudre métallique (Cr, Al, Si, Fe, Mo, ...) dont la composition conditionne la nature chimique des couches déposées sur le substrat ; à la température de traitement, l'équilibre entre le cément et sa vapeur impose les pressions de vapeurs des constituants métalliques qui, elles mêmes, fixent la composition de la première couche du revêtement ;
- ii) un activant qui est un halogénure introduit en faible quantité (F-,Cl-, Br- et I-), qui a pour rôle de former et transporter en phase gazeuse les halogénures métalliques précurseurs du dépôt ;
- iii) un diluant inerte (Al_2O_3, SiO_2) qui permet d'éviter le frittage de la poudre métallique ;
- iv) un modérateur qui permet de fixer les pressions partielles des constituants et éviter d'avoir des épaisseurs de dépôt trop importantes (exemple de Cr dans l'aluminisation).

On rappellera également que la formation d'un revêtement n'est effective que si plusieurs critères sont vérifiés :

- la phase vapeur doit présenter un gradient de composition entre le cément (source) et le substrat (puits) pour que les espèces gazeuses assurant le transport des éléments puissent migrer par diffusion moléculaire,
- la composition du cément doit être telle qu'il y ait un gradient d'activité négatif des éléments à transporter entre cément et composés susceptibles de se former à la surface du substrat,
- dans le cas de la cémentation activée, il doit exister des halogénures des différents composés à transporter,
- les pressions partielles des halogénures des éléments à transporter doivent être du même ordre de grandeur pour permettre leur co-dépôt.

V.1.a. *Calculs prévisionnels*

Lors de la cémentation et particulièrement dans la version « in-pack », il s'instaure un régime de dépôt quasi-stationnaire et des conditions de proche équilibre sont obtenues d'une part entre cément et phase gazeuse, et d'autre part entre substrat et phase gazeuse. Ce type de situation se prête bien au calcul thermodynamique. La composition du gaz est calculée grâce au logiciel HSC 5.1 [1]. Celui-ci utilise les routines de calcul du programme SOLGASMIX [2] pour minimiser la fonction enthalpie libre totale du système tout en tenant compte du bilan de matière. Pour tous les composés binaires intervenant dans cette étude, les données thermodynamiques sont extraites des tables JANAF [3] et BARIN [4].

- Cas de la chromisation

1.a..1. Etat de l'art non exhaustif - Données essentielles

Les dépôts de chrome sur les matériaux à base de fer ont fait l'objet d'un grand nombre d'études (cf chapitre bibliographie), et de notre point de vue, celles de Rapp *et al.* [5,6] et de Dugord *et al.* [7] sont les plus pertinentes au regard de l'analyse thermodynamique de la phase gazeuse.

Le dernier auteur s'est notamment intéressé à la chromisation d'aciers pour lesquels il a utilisé un alliage donneur de composition $Fe_{30}Cr_{70}$ (%massique), activé classiquement par le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) et dilué par Al_2O_3.

Les résultats de son estimation thermodynamique l'ont conduit aux conclusions suivantes.

* Les réactions qui se produisent d'une part entre NH_4Cl et l'alliage donneur $Fe_{30}Cr_{70}$ et d'autre part entre le mélange gazeux ainsi produit et le substrat conduisent à la formation de divers halogénures métalliques gazeux entre 1000°C et 1250°C. Les natures et teneurs respectives de ces halogénures métalliques sont données dans le Tableau V-1.

	Equilibre cément /phase gazeuse	Equilibre substrat /phase gazeuse	
Composé	**Pression partielle (atm) P_i**	**Pression partielle (atm) P_j**	**Variation de pression (atm) ($\Delta P=P_j-P_i$)**
H_2	0,85	0,84	$-0,13.10^{-1}$
HCl	0,13	0,14	$+0,16.10^{-1}$
$CrCl_2$	0,015	$0,55.10^{-5}$	$-0,15.10^{-1}$
$FeCl_2$	0,0041	0,011	$+0,69.10^{-2}$
N_2	0,0035	0,0036	$+0,1.10^{-4}$
$CrCl_3$	0,0001	$0,6.10^{-6}$	$-0,1.10^{-3}$
CH_4	---	$0,25.10^{-2}$	$+0,25.10^{-2}$

Tableau V-1 : Pressions partielles des espèces gazeuses à l'équilibre thermodynamique avec le cément et le substrat. Conditions du calcul : T=1000°C, P=1atm, la phase source $Fe_{30}Cr_{70}$ est en excès par rapport à l'activateur, NH_4Cl, (10^3 moles / 1 mole)

* La dernière colonne ($\Delta P=Pj-Pi$) permet de caractériser le gradient des espèces gazeuses entre cément et substrat.
* Les constituants principaux de la phase gazeuse sont l'hydrogène et le chlorure d'hydrogène
* L'halogénure métallique majoritaire est $CrCl_2$ gazeux. On peut donc en conclure que le transport du chrome du cément vers la surface est assuré par cette espèce.
* Comme le dichlorure de chrome est presque totalement consommé alors que les pressions partielles de dichlorure de fer et de méthane augmentent, il doit donc y avoir un échange Cr/Fe à la surface du substrat qui conduit au départ de carbone et de fer, et au dépôt de chrome. De plus, la diminution de la pression de H_2 (équation 42) au profit de celle de HCl prouve que la réaction de réduction se superpose à la réaction d'échange (équation 43) :

$$CrCl_{2(g)} + H_{2(g)} \leftrightarrow Cr_{(s)} + 2HCl_{(g)} \quad \textbf{Équation 42}$$

$$CrCl_{2(g)} + Fe_{(s)} \longleftrightarrow Cr_{(s)} + FeCl_{2(g)} \quad \textbf{Équation 43}$$

Une analyse thermodynamique plus approfondie liée à la connaissance des activités élémentaires lui permet également de proposer la composition de l'acier susceptible de se recouvrir de fer et de chrome à partir de la phase gazeuse produite par l'alliage donneur $Fe_{30}Cr_{70}$ (Figure V-1).

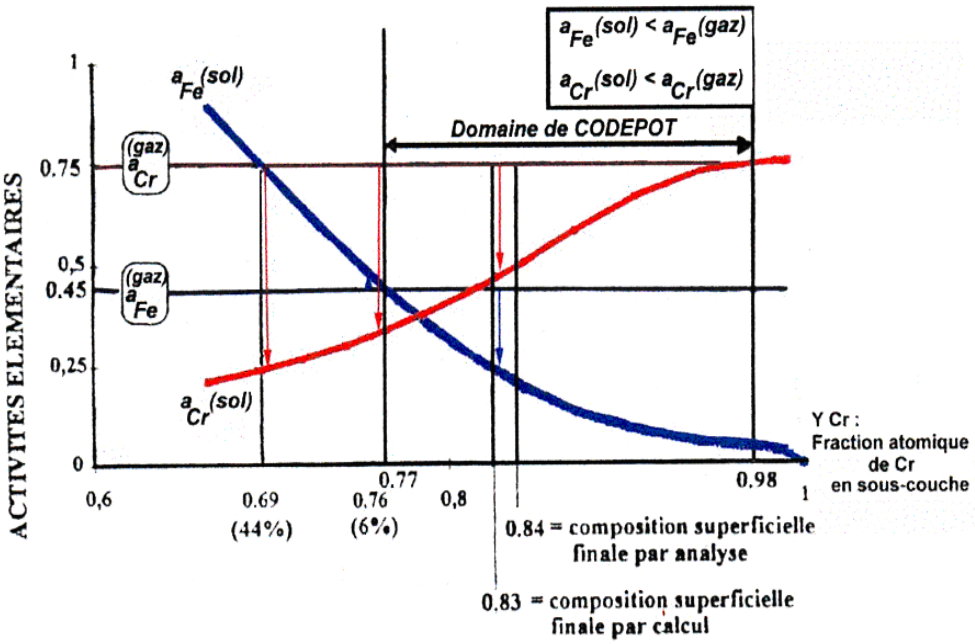


Figure V-1 : Evolution des activités élémentaires et des mécanismes réactionnels. Pour déposer du fer et du chrome il faut que les activités, et donc les pressions partielles des espèces gazeuses soient supérieures à celles des espèces solides [7].

1.a..2. Calculs pour une composition standard

- Comportement des ammoniums halogénés NH_4F et NH_4Cl

Au cours de ce travail, les chlorures et les fluorures ont fait l'objet d'une attention particulière.

En l'occurrence, le calcul thermodynamique de la phase gazeuse générée par la décomposition des composés ammoniés a mis en évidence les particularités suivantes (Figure V-2) :

- la décomposition d'une mole de composé génère du diazote, du dihydrogène et l'acide correspondant, HF ou HCl ;
- une mole de composé génère quatre fois plus de composés gazeux ;
- la réaction de décomposition s'établit de façon prononcée dès 200°C pour NH_4F et 300°C pour NH_4Cl

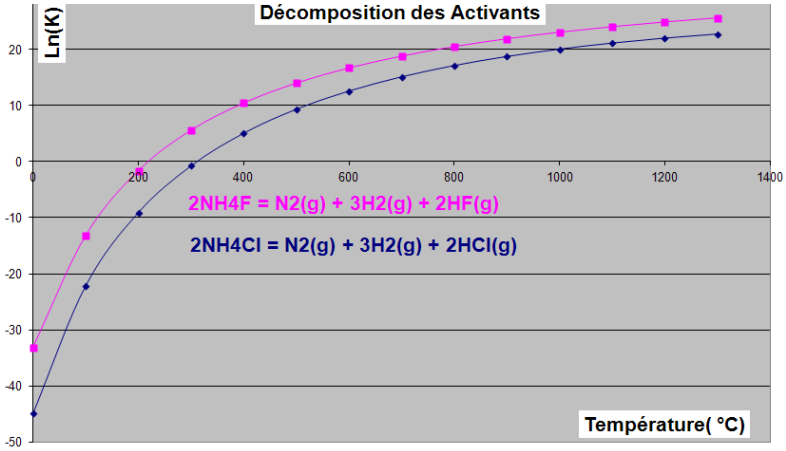


Figure V-2 : Constantes d'équilibre liées aux processus de décomposition des ammoniums fluoré et chloré

Du point de vue du mode d'action de ces composés vis à vis des métaux précurseurs du dépôt, il s'avère que la réaction de formation de $CrCl_2$, composé majoritaire signalé par Dugord et al. [7], présente la même affinité dans le cas des deux halogénures (Figure V-3).

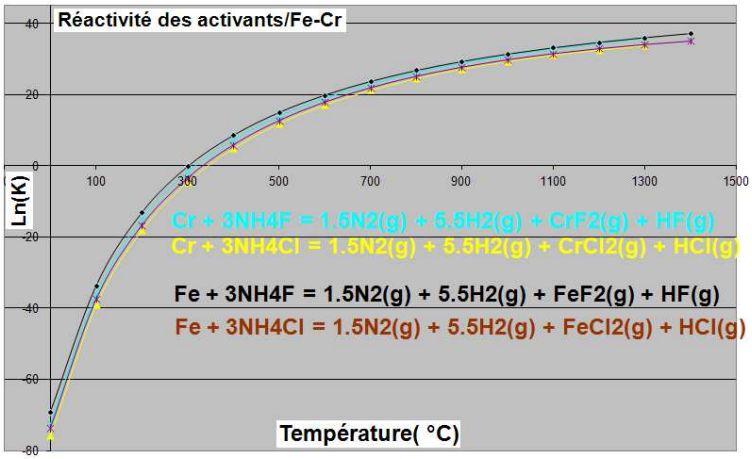


Figure V-3 : Constantes d'équilibre liées aux processus d'interaction des ammoniums chlorés et fluorés avec le chrome et le fer purs

- Réactivités d'autres agents activants

D'autres composés halogénés ont également été considérés du point de vue thermodynamique. Notamment, la composition de la phase gazeuse qu'ils produisent en présence du même mélange de métaux précurseurs, en quantité et en composition, a été calculée (Tableau V-2).

	HSC5.1	HSC5.1	HSC5.1	HSC 2.0	HSC5.1	HSC5.1	HSC5.1	HSC5.1
Moles-1000℃	NaCl	FeCl3	CrCl3	NH4Cl	NH4Cl	NH4F	NaF	CaF2
Ar	$9{,}96.10^{-1}$	$9{,}95.10^{-1}$	$9{,}95.10^{-1}$	$8{,}04.10^{-1}$	$9.13.10^{-1}$	$9.26.10^{-1}$	$9.99.10^{-1}$	0,01
CrX2(g)	$4{,}01.10^{-7}$	$1{,}30.10^{-3}$	$1{,}30.10^{-3}$	$1{,}67.10^{-2}$	$1.34.10^{-3}$	$5.59.10^{-7}$	$6.82.10^{-9}$	///
CrX3(g)	$1{,}61.10^{-8}$	$2{,}97.10^{-3}$	$2{,}97.10^{-3}$	$4{,}10.10^{-5}$	$3.58.10^{-3}$	$5.63.10^{-3}$	$7.51.10^{-6}$	///
CrX4	///	///	///	///	///	$2.22.10^{-6}$	///	///
FeX2(g)	$2{,}22.10^{-7}$	$7{,}22.10^{-4}$	$7{,}22.10^{-4}$	$1{,}65.10^{-3}$	$6.74.10^{-4}$	$3.73.10^{-7}$	///	///
FeX3(g)	///	$5{,}40.10^{-8}$	$5{,}40.10^{-8}$	$1{,}87.10^{-7}$	$4.21.10^{-8}$	$1.26.10^{-6}$	///	///
Fe2X4(g)	///	$5{,}57.10^{-8}$	$5{,}57.10^{-8}$	$7{,}90.10^{-7}$	$2.09.10^{-8}$	///	///	///
H2(g)				$1{,}34.10^{-1}$	$4.82.10^{-2}$	$4.62.10^{-2}$		
HCl(g)				$3{,}99.10^{-2}$	$2.05.10^{-2}$	$1.28.10^{-2}$		
N2(g)				$3{,}94.10^{-4}$	$7.33.10^{-3}$	$4.90.10^{-3}$		
Na2Cl2(g)	$6{,}85.10^{-4}$							
NaCl(g)	$3{,}06.10^{-3}$							
CrN		///	///	$2{,}57.10^{-4}$	$9{,}20.10^{-5}$	$3{,}76.10^{-5}$		
Cr2N		///	///	$5{,}99.10^{-4}$	$1{,}88.10^{-4}$	$7{,}17.10^{-5}$		

Tableau V-2 : Quantités données en presssions partielles d'espèces gazeuses formées à 1000°C à partir d'un mélange de 0 ,12 mole de Cr, de 0,048 mole de Fe et $3{,}21.10^{-4}$ mole d'halogénure X avec X = Cl ou F ; /// : valeur inférieure à 10^{-9} sachant qu'à partir de 10^{-6} la quantité de matière sera négligée

Au vu de ces valeurs, il apparaît que :

- les fluorures et chlorures alcalins et alcalino-terreux sont trop stables, à l'état solide comme à l'état gazeux (cas de NaCl, Na_2Cl_2), pour former des halogénures métalliques précurseurs de dépôts ;
- les fluorures ammoniés forment préférentiellement le tri-fluorure de chrome au détriment des autres composés notamment à base de fer ;
- les composés ammoniés seraient des agents nitrurants potentiels du chrome rendant ce dernier moins disponible pour l'élaboration d'un dépôt ;
- les tri-chlorures de fer et de chrome conduisent à la même composition de phase gazeuse privilégiant la formation des halogénures de chrome par rapport à ceux de fer ($P_{CrClx}/P_{FeClx} = 6$) ;
- l'emploi de la version la plus ancienne du logiciel de calcul HSC 2.0 conduit à des valeurs différentes de celles calculées avec la version HSC 5.1. Les espèces majoritaires de la phase gazeuse se classent de la façon suivante : $P_{CrCl2} > P_{FeCl2} > P_{CrCl3}$ et se rapprochent ainsi des résultats donnés par Dugord [7] et R.A. Rapp [8].

o Comportement des alliages donneur et substrat

La nécessité d'établir un gradient d'activité élémentaire entre l'alliage donneur et le substrat à revêtir, a conduit à s'intéresser aux activités thermodynamiques des éléments dans les alliages binaires de composition générique Fe_xCr_y et dans l'alliage HR120.

Concernant ce dernier, les données renseignées par L. Couture [9] sont reproduites ci-dessous à la Figure V-4.

	1073 K	1173 K	1273K
PO_2 (atm)	$5{,}49.10^{-21}$	$8{,}02.10^{-19}$	$5{,}64.10^{-17}$
a(Cr)	0,7969	0,6701	0,5799
a(Al)	$1{,}19.10^{-8}$	$4{,}02.10^{-8}$	$1{,}13.10^{-7}$
a(Fe)	0,3896	0,3808	0,3757
a(Ni)	0,1838	0,1970	0,2089
a(Si)	$1{,}14.10^{-8}$	$4{,}52.10^{-8}$	$1{,}45.10^{-7}$

Figure V-4 : Données sur les activités du dioxygène et des éléments constitutifs de HR120 calculées par Thermocalc [9] par référence aux éléments purs dans leur état standard

Concernant les alliages binaires Fe_xCr_y, la même estimation a été réalisée au laboratoire et les résultats sont reportés à la Figure V-5.

Figure V-5

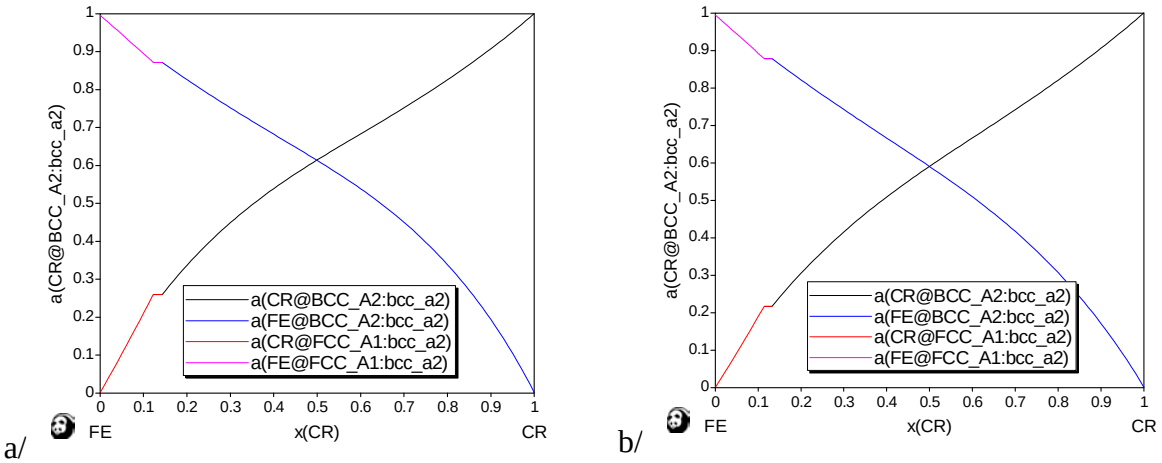


Figure V-5 : Activités du Chrome et du fer dans les alliages binaires calculées par Thermocalc par référence aux éléments purs dans leur état standard. a/ à 1000°C et b/ à 1100°C.

A 1000°C, il s'avère que les activités du chrome dans les alliages particuliers $Fe_{0,5}Cr_{0,5}$ et $Fe_{0,3}Cr_{0,7}$, respectivement égaux à 0,6138 et 0,7513, sont supérieures à 0,5799 valeur atteinte dans l'alliage HR120. De la même façon, les activités du fer dans les mêmes alliages binaires valent respectivement 0,6120 et 0,4489 et sont supérieures à la valeur 0,3757 mesurée dans l'alliage HR120. Ainsi :

- les deux alliages sont des sources potentielles de Cr mais également de fer pour l'alliage HR120. Ils le resteront tant que les activités élémentaires en surface du revêtement en cours d'élaboration resteront inférieures ou égales à celles existant dans les alliages binaires.

- les deux températures 1000 et 1100°C semblent également compatibles avec l'établissement d'un gradient d'activité favorable au dépôt si l'on se fie à la Figure V-6.

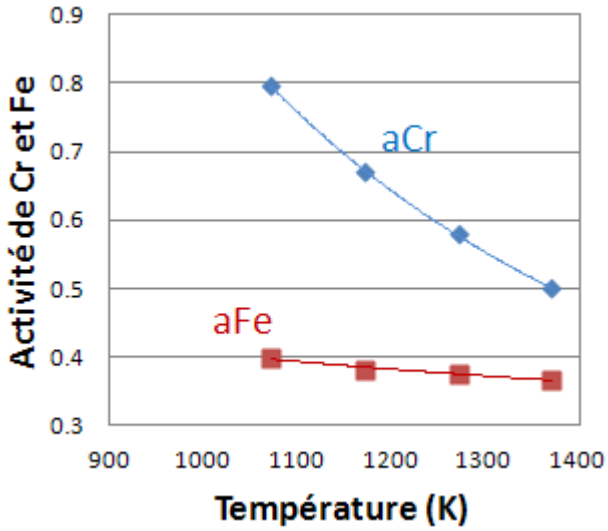


Figure V-6 : variation des activités en chrome et fer dans l'alliage HR120 en fonction de la température. Dans les alliages $Fe_{0,5}Cr_{0,5}$ et $Fe_{0,3}Cr_{0,7}$, les activités du chrome à 1100°C sont respectivement 0,5903 et 0,7415 et celles du fer sont 0,5813 et 0,4157.

- Evaluation approfondie des équilibres thermodynamiques existant aux interfaces masteralloy/gaz précurseurs et gaz précurseurs/substrat.

Cette évaluation a été entreprise pour tenter d'appréhender aux mieux les conditions de dépôt qui seront appliquées aux divers dispositifs expérimentaux utilisés (cf chapitre Matériel et méthodes). Quels qu'ils soient, ceux-ci sont des dispositifs fermés qui nécessitent de prendre en compte la conservation de la matière en plus du nécessaire gradient d'activité.

Pour ce faire, comme cela est annoncé dans la partie introductive de ce chapitre, la première étape du calcul visera à déterminer la composition de la phase gazeuse produite par l'interaction de l'agent activant et de l'alliage binaire source Fe_xCr_y.

La seconde consistera à calculer l'équilibre chimique entre le substrat et la phase gazeuse issue de la première étape du calcul.

✓ Equilibre masteralloy/phase gaz

Une première évaluation a été menée en considérant l'alliage donneur $Fe_{30}Cr_{70}$ et l'activant $CrCl_3$. Les données initiales sont les activités élémentaires et les résultats de l'estimation sont reportés dans le Tableau V-3.

	HSC 5.1			HSC 2.0		
T = 1000°C	Interaction $Cr_{70}Fe_{30}$ – $CrCl_3$	Interaction Gaz - HR120	Δ (P_{HR120}- $P_{Cr70Fe30}$)	Interaction $Cr_{70}Fe_{30}$ – $CrCl_3$	Interaction Gaz - HR120	Δ (P_{HR120}- $P_{Cr70Fe30}$)
Ar (g)	$9{,}95.10^{-01}$	$9{,}87.10^{-01}$	8.10^{-03}	$9{,}95.10^{-01}$	$9{,}87.10^{-01}$	8.10^{-03}
$CrCl_2$ (g)	$2.46.10^{-03}$	$1{,}37.10^{-3}$	$-1{,}09.10^{-03}$	$1{,}9.10^{-02}$	$1{,}87.10^{-02}$	$-0{,}03.10^{-03}$
$CrCl_3$ (g)	$5{,}44.10^{-03}$	$3{,}71.10^{-03}$	$-1{,}73.10^{-03}$	$1{,}67.10^{-05}$	$5{,}67.10^{-05}$	4.10^{-03}
$FeCl_2$ (g)	$1{,}93.10^{-03}$	$1{,}23.10^{-03}$	$-0{,}7.\ 10^{-03}$	$2.77.10^{-03}$	$2.97.10^{-03}$	$0{,}2.10^{-03}$
$CrCl_2$(liq)	$3{,}49.10^{-5}$	$9{,}78.10^{-05}$	$6{,}29.10^{-05}$	0	0	0
			$\Delta Cr_{solide}<0$			$\Delta Cr_{solide}>0$
			$\Delta Fe_{solide}<0$			$\Delta Fe_{solide}<0$

Tableau V-3 : Evaluation à partir d'un alliage donneur caractérisé par a_{Fe} = 0,449 - a_{Cr} = 0,751 et d'un alliage substrat caractérisé par a_{Fe} = 0,3757 - a_{Cr} = 0,5799 - a_{Ni} = 0,2099 – $a_{Si} = 1{,}45 \cdot 10^{-7}$. Les quantités sont données en pressions partielles et en mole pour les espèces condensées

Il s'avère ainsi que :

- les valeurs déterminées par l'ancienne version du logiciel HSC 2.0 sont conformes à celles annoncées par les auteurs de références [7, 8] et permettent de rendre compte de la faisabilité du dépôt ($\Delta Cr_{solide}>0$) ; une réaction d'échange de l'halogénure entre $CrCl_2$ et Fe_{solide} ($\Delta Fe_{solide}<0$; $\Delta_{FeCl2}>0$) associée à une réaction de dismutation ($\Delta_{CrCl3}>0$ et $\Delta_{CrCl2}<0$) pourraient être responsables de ce procédé ;
- ces valeurs ne rendent pas compte de l'existence de $CrCl_2$ liquide ce qui entraine fatalement une estimation erronée de la quantité respective de chaque espèce ; $CrCl_2$ (gazeux) est notamment surestimé ;
- à l'inverse, les valeurs calculées avec la version HSC 5.1 rendent compte de l'existence de $CrCl_2$ liquide mais pas de la possibilité de déposer du chrome ($\Delta Cr_{solide}<0$) ; cette situation résulte probablement d'une mauvaise estimation des activités élémentaires dans l'alliage HR120 liée à la faible précision des données thermodynamiques disponibles relatives au système Fe-Cr-Ni-Si que l'on sait ne pas avoir été modélisé.

A ce stade, il est décidé d'une part d'utiliser la version 5.1 qui dispose forcément d'une base de données récente, et d'autre part de fixer les conditions initiales des calculs sur la réalité expérimentale en considérant les masses de produits réellement introduites plutôt que les activités.

Trois masteralloys sont envisagés : le chrome pur, $Fe_{0,5}Cr_{0,5}$ et $Fe_{0,3}Cr_{0,7}$. Les deux températures compatibles avec le procédé de dépôt 1000 et 1100°C sont considérées. Enfin, le

trichlorure de chrome est choisi en tant qu'agent activant et introduit dans le rapport 1/1580 (nombre de moles Activant/nombre de moles Masteralloy)[2].

Les résultats de cette estimation sont reportés dans le Tableau V-4.

.

	Interaction $CrCl_3$ – cément					
masteralloy	$Cr_{50}Fe_{50}$		$Cr_{70}Fe_{30}$		Cr pur	
température	1000℃	1100℃	1000℃	1100℃	1000℃	1100℃
Ar	$9{,}24.10^{-1}$	$9{,}87.10^{-1}$	$9{,}95.10^{-1}$	$9{,}87.10^{-1}$	$9{,}96.10^{-1}$	$9{,}88.10^{-1}$
$CrCl_2$	$1{,}30.10^{-3}$	$3{,}47.10^{-3}$	$1{,}30.10^{-3}$	$4{,}20.10^{-3}$	$1{,}30.10^{-3}$	$5{,}07.10^{-3}$
$CrCl_3$	$3{,}48.10^{-3}$	$5{,}68.10^{-3}$	$2{,}97.10^{-3}$	$6{,}45.10^{-3}$	$2{,}52.10^{-3}$	$7{,}22.10^{-3}$
$FeCl_2$	$1{,}68.10^{-3}$	$3{,}89.10^{-3}$	$7{,}22.10^{-4}$	$2{,}02.10^{-3}$	0	0
CrCl					$1{,}49.10^{-6}$	
$CrCl_2$ (liq)	$7{,}81.10^{-5}$	//	$9{,}56.10^{-5}$	//	$1{,}10.10^{-4}$	

Tableau V-4 : Quantités données en presssions partielles d'espèces gazeuses formées à partir de l'interaction entre $1{,}07.10^{-4}$ mole de $CrCl_3$ et les trois types d'alliages donneurs ; pour les solides et les liquides, les quantités sont exprimées en moles ; /// : valeur inférieure à 10^{-9} sachant qu'à partir de 10^{-6} la quantité de matière sera négligée

A ce stade, il convient de signaler que :

- quels que soient la température et le masteralloy mis en jeu, la teneur calculée de $CrCl_3$ est supérieure à celle de $CrCl_2$. Ceci semble concordant avec le fait que $\Delta_f G_{CrCl3} < \Delta_f G_{CrCl2}$;
- la quantité de l'ensemble des chlorures de chrome formés par chaque composé source sont du même ordre de grandeur à une température donnée alors que les chlorures de fer produit par l'alliage $Cr_{50}Fe_{50}$ ont une teneur double de celle produite par $Cr_{70}Fe_{30}$.
- à 1000°C, les chlorures métalliques sont stables à l'état liquide et gazeux alors qu'à 1100°C, ils sont exclusivement stables à l'état gazeux.

✓ Equilibre Substrat/phase gaz

L'évaluation envisagée est réalisée en calculant la composition du système constitué initialement de la phase gazeuse déduite du calcul précédent et de 1g d'alliage HR120. La faible quantité d'alliage mise en jeu est destinée à simuler l'interaction entre la partie superficielle du substrat et le gaz. Les fractions atomiques des éléments constitutifs de cet alliage sont : $0{,}38_{Fe}$, $0{,}35_{Ni}$ et $0{,}27_{Cr}$.

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau V-5.

[2] Le choix de ce chlorure sera justifié à la fin de cette partie.

	Interaction Gaz – HR120					
masteralloy	$Cr_{50}Fe_{50}$		$Cr_{70}Fe_{30}$		Cr pur	
température	1000℃	1100℃	1000℃	1100℃	1000℃	1100℃
Ar	$9{,}94.10^{-01}$	$9{,}87.10^{-01}$	$9{,}95.10^{-01}$	$9{,}94.10^{-01}$	$9{,}91.10^{-01}$	$9{,}87.10^{-01}$
$CrCl_2$	$1{,}03.10^{-03}$	$2{,}76.10^{-03}$	$8{,}63.10^{-04}$	$2{,}77.10^{-03}$	$1{,}30.10^{-03}$	$2{,}78.10^{-03}$
$CrCl_3$	$3{,}43.10^{-03}$	$5{,}61.10^{-03}$	$2{,}62.10^{-03}$	$5{,}62.10^{-03}$	$4{,}81.10^{-03}$	$5{,}62.10^{-03}$
$FeCl_2$	$2{,}03.10^{-03}$	$4{,}70.10^{-03}$	$1{,}69.10^{-03}$	$4{,}68.10^{-03}$	$2{,}52.10^{-03}$	$4{,}66.10^{-03}$
$FeCl_3$	$2{,}21.10^{-07}$	$6{,}29.10^{-07}$	$1{,}68.10^{-07}$	$6{,}26.10^{-07}$	$3{,}06.10^{-07}$	$6{,}23.10^{-07}$
Fe_2Cl_4	$4{,}40.10^{-07}$	$6{,}92.10^{-07}$	$3{,}06.10^{-07}$	$6{,}87.10^{-07}$	$6{,}79.10^{-07}$	$6{,}81.10^{-07}$
$NiCl_2$					$1{,}56.10^{-06}$	$5{,}35.10^{-06}$
CrCl					$1{,}49.10^{-06}$	
$CrCl_2$(liq)	0	//	$4{,}92.10^{-05}$	//	$5{,}02.10^{-05}$	//
$FeCl_2$(liq)	0	//	$2{,}41.10^{-07}$	//	$2{,}45.10^{-07}$	//
$NiCl_2$(liq)						
Cr(s)	$4{,}81.10^{-3}$	$4{,}82.10^{-3}$	$4{,}84.10^{-3}$	$4{,}83.10^{-3}$	$4{,}84.10^{-3}$	$4{,}85.10^{-3}$
Fe(s)	$6{,}80.10^{-03}$	$6{,}80.10^{-03}$	$6{,}79.10^{-03}$	$3{,}60.10^{-03}$	$6{,}78.10^{-03}$	$6{,}76.10^{-03}$
Ni(s)	$6{,}30.10^{-03}$	$6{,}30.10^{-03}$	$6{,}30.10^{-03}$	$6{,}30.10^{-03}$	$6{,}30.10^{-03}$	$6{,}30.10^{-03}$

Tableau V-5 : Quantités données en pressions partielles d'espèces gazeuses formées lors de l'interaction entre l'alliage HR120 et la phase gazeuse ; pour les solides et les liquides, les quantités sont exprimées en moles ; /// : valeur inférieure à 10^{-9} sachant qu'à partir de 10^{-6} la quantité de matière sera négligée.

Le Tableau V-6 donne les valeurs de la variation des quantités d'espèces gazeuses entre les interfaces substrat/gaz et cément/gaz. Ces valeurs permettent ainsi de caractériser le gradient des espèces moléculaires indiquant dans le cas des valeurs positives que l'espèce considérée est produite à la surface du substrat.

Il s'avère ainsi que :

- tous les chlorures de chrome, gazeux et liquides, sont consommés à la surface du substrat et sont donc responsables du dépôt, à l'exception de ceux issus de l'interaction de $CrCl_3$ et de Cr pur à 1000°C ;
- tous les chlorures de fer sont produits à la surface du substrat ;
- la quantité de chrome solide tend à augmenter tandis que celle de fer solide tend à diminuer.

A ce stade de l'estimation, il semblerait que les activités des phases gazeuses produites par les différents composés donneurs sont potentiellement chromisantes. Au début du processus, c'est-à-dire tant que du fer est présent à la surface du substrat et donc en contact avec le gaz, les réactions d'échange suivantes devraient être responsables du dépôt de chrome :

$$CrCl_{2(g)} + Fe_{(s)} \longleftrightarrow Cr_{(s)} + FeCl_{2(g)}$$

$$2CrCl_{3(g)} + 3Fe_{(s)} \longleftrightarrow 2Cr_{(s)} + 3FeCl_{2(g)}$$

Toutefois, dans le cas du chrome pur étudié à 1000°C, il semblerait qu'à ces réactions d'échange s'ajoutent les réactions de dismutation suivantes :

$$3CrCl_{2(g)} \longleftrightarrow Cr_{(s)} + 2CrCl_{3(g)}$$

qui permettent d'expliquer la disparition de $CrCl_2$ liquide et solide et l'apparition de $CrCl_3$.

	Gradient de composition de la phase gazeuse					
Masteralloy	$\Delta(P_{HR120}-P_{Cr50Fe50})$		$\Delta (P_{HR120}-P_{Cr70Fe30})$		$\Delta (P_{HR120}-P_{Cr\ pur})$	
Température	1000℃	1100℃	1000℃	1100℃	1000℃	1100℃
Ar	$9,94.10^{-01}$	$9,87.10^{-01}$	$9,95.10^{-01}$	$9,94.10^{-01}$	$9,91.10^{-01}$	$9,87.10^{-01}$
$CrCl_2$	$-2,70.10^{-04}$	$-7,10.10^{-04}$	$-4,37.10^{-04}$	$-1,43.10^{-03}$	$0,00.10^{+00}$	$-2,29.10^{-03}$
$CrCl_3$	$-5,00.10^{-05}$	$-7,00.10^{-05}$	$-3,50.10^{-04}$	$-8,30.10^{-04}$	$2,29.10^{-03}$	$-1,60.10^{-03}$
$FeCl_2$	$3,50.10^{-04}$	$8,10.10^{-04}$	$9,68.10^{-04}$	$2,66.10^{-03}$	$2,52.10^{-03}$	$4,66.10^{-03}$
$FeCl_3$	$7,30.10^{-08}$	$2,09.10^{-07}$	$1,14.10^{-07}$	$4,22.10^{-07}$	$3,06.10^{-07}$	$6,23.10^{-07}$
$Fe2Cl_4$	$1,38.10^{-07}$	$2,18.10^{-07}$	$2,50.10^{-07}$	$5,59.10^{-07}$	$6,79.10^{-07}$	$6,81.10^{-07}$
$NiCl_2$	$0,00.10^{+00}$	$0,00.10^{+00}$	$0,00.10^{+00}$	$0,00.10^{+00}$	$1,56.10^{-06}$	$5,35.10^{-06}$
CrCl	$0,00.10^{+00}$	$0,00.10^{+00}$	$0,00.10^{+00}$	$0,00.10^{+00}$	$0,00.10^{+00}$	$0,00.10^{+00}$
$CrCl_2$(liq)	$-7,81.10^{-05}$		$-4,64.10^{-05}$		$-5,98.10^{-05}$	
$CrCl_3$(liq)	$0,00.10^{+00}$	$0,00.10^{+00}$	$0,00.10^{+00}$	$0,00.10^{+00}$	$5,33.10^{-08}$	$0,00.10^{+00}$
$FeCl_2$(liq)	$-2,54.10^{-07}$		$1,08.10^{-07}$		$2,45.10^{-07}$	
Cr(s)	$3,27.10^{-06}$	$7,90.10^{-06}$	$2,77.10^{-05}$	$2,28.10^{-05}$	$3,81.10^{-05}$	$3,92.10^{-05}$
Fe(s)	$-3,54.10^{-06}$	$-8,24.10^{-06}$	$-1,43.10^{-05}$	$-3,20.10^{-03}$	$-2,57.10^{-05}$	$-4,73.10^{-05}$

Tableau V-6 : Quantités données en pressions partielles d'espèces gazeuses formées lors de l'interaction entre l'alliage HR120 et les différentes phases gazeuses ; pour les solides et les liquides, les quantités sont exprimées en moles ; /// : valeur inférieure à 10^{-9} sachant qu'à partir de 10^{-6} la quantité de matière sera négligée.

Enfin, une dernière étape de calcul est réalisée afin d'évaluer les interactions entre les phases gazeuses calculées à partir des divers céments et un gramme d'alliage hypothétique (0,6Cr-0,2Fe-0,2Ni). Ces conditions visent à simuler l'augmentation de l'activité en Cr dans la partie superficielle du substrat liée à la croissance du revêtement. Les résultats sont donnés dans le Tableau V-7.

	Interaction Gaz – HR120 revêtu					
masteralloy	$Cr_{50}Fe_{50}$		$Cr_{70}Fe_{30}$		Cr pur	
température	1000℃	1100℃	1000℃	1100℃	1000℃	1100℃
Ar	$9{,}95.10^{-01}$	$9{,}87.10^{-01}$	$9{,}95.10^{-01}$	$9{,}87.10^{-01}$	$9{,}95.10^{-01}$	$9{,}87.10^{-01}$
$CrCl_2$	$1{,}30.10^{-03}$	$4{,}15.10^{-03}$	$1{,}28.10^{-03}$	$4{,}51.10^{-03}$	$1{,}30.10^{-03}$	$4{,}16.10^{-03}$
$CrCl_3$	$3{,}19.10^{-03}$	$6{,}78.10^{-03}$	$3{,}10.10^{-03}$	$6{,}79.10^{-03}$	$3{,}19.10^{-03}$	$6{,}79.10^{-03}$
$FeCl_2$	$5{,}64.10^{-04}$	$1{,}56.10^{-03}$	$5{,}52.10^{-04}$	$1{,}56.10^{-03}$	$5{,}60.10^{-04}$	$1{,}55.10^{-03}$
NiCl2					$3{,}54.10^{-07}$	$1{,}82.10^{-06}$
$CrCl_2$(liq)	$1{,}58.10^{-05}$		$9{,}40.10^{-05}$		$9{,}48.10^{-05}$	
Cr	$1{,}15.10^{-02}$	$1{,}15.10^{-02}$	$1{,}15.10^{-02}$	$1{,}15.10^{-02}$	$1{,}15.10^{-02}$	$1{,}16.10^{-02}$
Fe(s)	$3{,}59.10^{-03}$	$3{,}60.10^{-03}$	$3{,}58.10^{-03}$	$3{,}59.10^{-03}$	$3{,}55.10^{-03}$	$3{,}57.10^{-03}$
Ni(s)	$3{,}41.10^{-03}$	$3{,}41.10^{-03}$	$3{,}41.10^{-03}$	$3{,}41.10^{-03}$	$3{,}41.10^{-03}$	$3{,}41.10^{-03}$

Tableau V-7 : Quantités données en pressions partielles d'espèces gazeuses formées lors de l'interaction entre un pseudo-alliage HR120 revêtu (0,6Cr-0,2Fe-0,2Ni) et les différentes phases gazeuses ; pour les solides et les liquides, les quantités sont exprimées en moles ; /// : valeur inférieure à 10^{-9} sachant qu'à partir de 10^{-6} la quantité de matière sera négligée.

Le gradient d'activité des espèces moléculaires peut être estimé à partir des valeurs reportées dans le Tableau V-8.

	Gradient de composition de la phase gazeuse					
masteralloy	$\Delta(P_{HR120REV}-P_{Cr50Fe50})$		$\Delta\ (P_{HR120REV}-P_{Cr70Fe30})$		$\Delta\ (P_{HR120REV}-P_{Cr\ pur})$	
température	1000℃	1100℃	1000℃	1100℃	1000℃	1100℃
Ar	$9{,}94.10^{-01}$	$9{,}87.10^{-01}$	$9{,}95.10^{-01}$	$9{,}94.10^{-01}$	$9{,}91.10^{-01}$	$9{,}87.10^{-01}$
$CrCl_2$	$0{,}00.10^{+00}$	$6{,}80.10^{-04}$	$-2{,}00.10^{-05}$	$3{,}10.10^{-04}$	$0{,}00.10^{+00}$	$-9{,}10.10^{-04}$
$CrCl_3$	$-2{,}90.10^{-04}$	$1{,}10.10^{-03}$	$1{,}30.10^{-04}$	$3{,}40.10^{-04}$	$6{,}70.10^{-04}$	$-4{,}30.10^{-04}$
$FeCl_2$	$-1{,}12.10^{-03}$	$-2{,}33.10^{-03}$	$-1{,}70.10^{-04}$	$-4{,}60.10^{-04}$	$5{,}60.10^{-40}$	$1{,}55.10^{-03}$
$FeCl_3$	$-1{,}03.10^{-07}$	$-2{,}51.10^{-07}$	$-1{,}01.10^{-08}$	$-3{,}60.10^{-08}$	$4{,}49.10^{-08}$	$1{,}66.10^{-07}$
Fe_2Cl_4	$-2{,}68.10^{-07}$	$-3{,}97.10^{-07}$	$-2{,}31.10^{-08}$	$-5{,}22.10^{-08}$	$3{,}35.10^{-08}$	$7{,}48.10^{-08}$
NiCl2	$0{,}00.10^{+00}$	$0{,}00.10^{+00}$	$0{,}00.10^{+00}$	$0{,}00.10^{+00}$	$3{,}54.10^{-07}$	$1{,}82.10^{-06}$
CrCl	$0{,}00.10^{+00}$	$0{,}00.10^{+00}$	$0{,}00.10^{+00}$	$0{,}00.10^{+00}$	$-1{,}49.10^{-06}$	$0{,}00.10^{+00}$
$CrCl_2$(liq)	$-6{,}23.10^{-05}$		$-1{,}64.10^{-06}$		$-1{,}52.10^{-05}$	$0{,}00.10^{+00}$
Cr	$-1{,}28.10^{-05}$	$-1{,}81.10^{-05}$	$-6{,}00.10^{-07}$	$-3{,}10.10^{-06}$	$9{,}80.10^{-06}$	$1{,}34.10^{-05}$
Fe(s)	$1{,}12.10^{-05}$	$2{,}36.10^{-05}$	$1{,}64.10^{-06}$	$4{,}74.10^{-06}$	$-3{,}35.10^{-05}$	$-1{,}56.10^{-05}$
Ni(s)	$0{,}00.10^{+00}$	$0{,}00.10^{+00}$	$0{,}00.10^{+00}$	$0{,}00.10^{+00}$	$-1{,}00.10^{-08}$	$-3{,}00.10^{-08}$

Tableau V-8 : Quantités données en pressions partielles d'espèces gazeuses formées lors de l'interaction entre l'alliage HR120 et les différentes phases gazeuses ; pour les solides et les liquides, les quantités sont exprimées en moles ; /// : valeur inférieure à 10^{-9} sachant qu'à partir de 10^{-6} la quantité de matière sera négligée.

Ainsi, il s'avère que :

- l'atmosphère issue du chrome pur a la plus forte activité en précurseurs métalliques. Elle peut s'équilibrer avec le substrat par dépôt de chrome solide à partir des chlorures

de chrome gazeux et formation de chlorure de fer. Il faut donc imaginer l'existence d'une réaction d'échange des atomes d'halogène entre les deux métaux, Cr et Fe.

- Pour les deux autres atmosphères, les chlorures de fer ont une activité supérieure à celle du fer dans le pseudo-alliage HR120 revêtu et les valeurs calculées indiquent qu'il devrait y avoir dépôt de fer solide à la surface de cet alliage.
- Pour le chrome la situation est claire à la température de 1000°C. En ce qui concerne la réactivité de la phase gazeuse issue de $Fe_{0,5}Cr_{0,5}$: l'activité de Cr à la surface de l'alliage est supérieure à celle existant dans la phase gazeuse, ce qui mène au départ de Cr du substrat. Pour la phase gazeuse issue de $Fe_{0,3}Cr_{0,7}$: l'activité de Cr à la surface de l'alliage est inférieure et il devrait donc y avoir dépôt de chrome. La diminution de la quantité de $CrCl_2$ (liquide et gaz) et l'augmentation de celle de $CrCl_3$ tendent à montrer que la réaction de dépôt se produirait par dismutation.
- A 1100°C la situation est moins nette car les effets conjugués des variations d'activité et de la température ne sont pas maîtrisés. En effet, comme le signale G. Leprince [10] dans le cas de l'aluminisation, la réaction de dépôt prédominante peut varier suivant la température pour un même système chimique. En l'occurrence, elle passe de la réduction par l'hydrogène des chlorures d'aluminium à la dismutation de ces derniers.

1.a..3. Calculs pour une composition optimisée par introduction de silicium

Les calculs entrepris dans cette section ont pour objectif de définir les conditions d'équilibre entre le substrat HR120 et un système donneur de chrome et de silicium. L'introduction de ce dernier dans les alliages chromino-formeurs devrait permettre d'améliorer leur résistance à l'oxydation au vu des travaux de A.M. Huntz *et al.* [11] et F. Zamoum *et al.* [12]. Le rôle bénéfique associé au silicium serait lié :

- soit à un effet dopant modifiant les équilibres de défauts dans la couche de chromine,
- soit à la formation d'une couche de silice sous celle de chromine (cf chapitre 3),
    - Co-dépôt de chrome et de silicium.

Le recours aux alliages binaires Cr-Si s'impose tout naturellement si le co-dépôt des deux éléments est envisagé. En se référant aux activités calculées à 1000°C [13] (Figure V-7), il apparaît que l'activité du silicium est trois fois supérieure à celle du chrome dans un alliage CrSi.

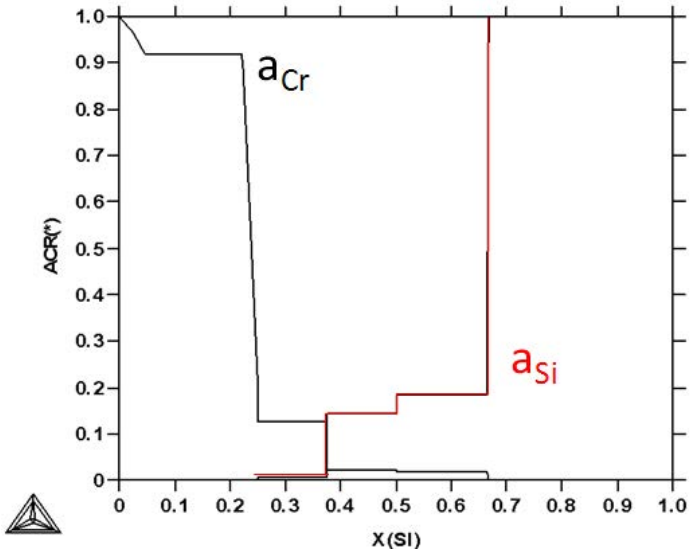


Figure V-7 : activités élémentaires dans le système Cr-Si mesurées à 1273K [13]

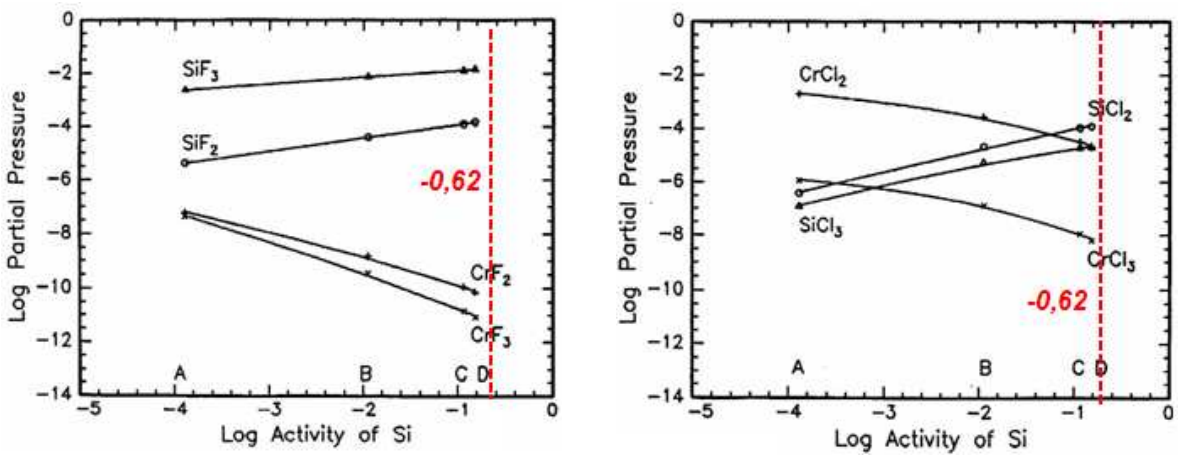
Les calculs thermodynamiques réalisés à partir d'un système constitué de 0,112 mole de CrSi activé par $1{,}07.10^{-4}$ mole de $CrCl_3$ montrent ainsi que ce système devrait être majoritairement siliciurant (Tableau V-9).

Alliage donneur CrSi (0,112 mole) activé par $CrCl_3$ ($1{,}07.10^{-4}$ mole)						
	$SiCl_4$	$SiCl_3$	$SiCl_2$	$CrCl_3$	$CrCl_2$	CrCl
Gaz (Bar)	$7{,}76.10^{-3}$	$3{,}51.10^{-6}$	$4{,}31.10^{-4}$	$2{,}18.10^{-6}$	$1{,}77.10^{-6}$	$3{,}19.10^{-9}$
Liquide (mole)				$4{,}78.10^{-7}$	$1{,}36.10^{-3}$	
	CrSi	Cr	Si	$CrSi_2$	Cr_3Si	Cr_5Si_3
Solide (mole)	0,544	$3{,}36.10^{-3}$	$9{,}08.10^{-2}$	0,212	$1.84.10^{-3}$	0,149

Tableau V-9 : Calcul de la composition de la phase gazeuse issue de l'équilibre entre CrSi et $CrCl_3$ à 1000°C.

- Dépôt exclusif de silicium

Si le dépôt exclusif de silicium est recherché, il est nécessaire de faire appel à un alliage source d'activité supérieure en silicium tel que $CrSi_2$ ou Si pur, soit de modifier la nature de l'agent activant. Les calculs thermodynamiques réalisés par R.A. Rapp [6] indiquent qu'il est possible d'utiliser des fluorures (Figure V-8).



a) b)

Figure V-8 : Composition de la phase gazeuse calculée à partir de divers mélanges Cr-Si activés à 1050°C a) soit par des fluorures, b) soit par des chlorures. L'alliage CrSi où log(a_{Si}) = -0,62 est exclusivement siliciurant s'il est activé par des fluorures.

- Cas de l'aluminisation

1.a..1. Données essentielles - Etat de l'art

Le traitement d'aluminisation est pratiqué intensivement dans le domaine de l'aéronautique pour protéger les aubes de turbine. Sa version « out-of- pack » en est le standard breveté par la SNECMA et connu sous le nom de traitement APVS : Aluminisation Phase Vapeur Snecma [14]. Dans les conditions « haute activé », reposant sur la mise en œuvre de l'aluminium pur, ou « basse activité », faisant intervenir un alliage chrome-aluminum, l'agent activant classiquement utilisé est le chlorure d'aluminium. L'atmosphère de traitement est un gaz neutre (Ar ou N_2) contenant une teneur plus ou moins importante de di-hydrogène (5%vol) et la réaction chimique conduisant au dépôt d'aluminium serait la réduction des halogénures d'aluminium par le di-hydrogène. Le traitement de recuit suivant l'étape de dépôt conduit à la formation superficielle de NiAl. La littérature relative à ce procédé ne signale pas la formation de nitrure métallique [15].

1.a..2. Calculs pour une composition standard

L'emploi de $CrCl_3$ en tant qu'agent activant dans le traitement d'aluminisation n'est pas répandu. Aussi, les calculs réalisés dans ce travail visent à caractériser le procédé dans ses versions haute et basse activités en déterminant la composition de la phase gazeuse issue des équilibres alliages-$CrCl_3$. De même, le nickel est peu usité en tant qu'élément modérateur de l'activité de l'aluminium. Dans le présent travail, il est envisagé dans ce rôle par le biais de l'alliage Ni_2Al_3 et intervient par conséquent dans les estimations thermodynamiques.

- Comportement des alliages donneurs

Deux composés donneurs sont envisagés : l'aluminium pur et Ni_2Al_3. Les températures de 650 °C et 950°C sont considérées :

- la première est la limite supérieure à laquelle le traitement de haute activité peut se pratiquer sans atteindre la fusion de l'aluminium,
- la seconde correspond à la valeur maximum atteinte par le dispositif expérimental disponible au laboratoire.

Les phases vapeurs calculées sont introduites dans la deuxième étape de calcul visant à déterminer l'équilibre de l'atmosphère avec un substrat. Seul le nickel est considéré comme substrat dans la mesure où les bases de données thermodynamiques utilisées ne contiennent aucune information sur les composés binaires de fer et d'aluminium (Fe_2Al_5, Fe_3Al et FeAl).

Les résultats de cette estimation sont reportés dans le Tableau V-10 :

Interaction $CrCl_3$ – cément Al				Interaction $CrCl_3$ – cément Ni_2Al_3		
Estimation à 650°C	Gaz en équilibre avec Al	Gaz en équilibre avec Ni		Gaz en équilibre avec Ni_2Al_3	Gaz en équilibre avec Ni	Estimation à 950°C
	Pi(Bar)	Pj (Bar)	ΔP= Pj-Pi	Pi(Bar)	Pj (Bar)	ΔP= Pj-Pi
Ar(g)	$9{,}89.10^{-01}$	$9{,}89.10^{-01}$	0	$9{,}85.10^{-01}$	9,85.10-01	0
AlCl(g)	$1{,}01.10^{-04}$	$8{,}76.10^{-13}$	$-1{,}01.10^{-04}$	$7{,}12.10^{-03}$	$2{,}44.10^{-09}$	$-7{,}12.10^{-03}$
$AlCl_2$(g)	$3{,}23.10^{-07}$	$3{,}02.10^{-11}$	$-3{,}23.10^{-07}$	$5{,}28.10^{-05}$	$3{,}51.10^{-08}$	$-5{,}27.10^{-05}$
$AlCl_3$(g)	$1{,}05.10^{-02}$	$1{,}05.10^{-02}$	$3{,}72.10^{-05}$	$8{,}13.10^{-03}$	$1{,}05.10^{-02}$	$2{,}37.10^{-03}$
Al_2Cl_6(g)	$5{,}36.10^{-05}$	$5{,}40.10^{-05}$	$3{,}82.10^{-07}$	$2{,}97.10^{-07}$	$4{,}95.10^{-07}$	$1{,}99.10^{-7}$

Tableau V-10 : Composition des phases vapeur générées par l'interaction de $1{,}07.10^{-4}$ mole de $CrCl_3$ et 2 g de Al pur et 2 g de Ni_2Al_3.

Ils montrent clairement que :

- les deux composés donneurs génèrent une phase vapeur dont le constituant majoritaire est le trichlorure d'aluminium ;
- son interaction avec le nickel conduit à une diminution de la quantité des sous-halogénures AlCl et $AlCl_2$ et parallèlement à l'augmentation de celles de $AlCl_3$ et Al_2Cl_6. Il existe bien un gradient d'activité de la phase gazeuse aux deux interfaces avec les solides ;
- Ni_2Al_3 atténue effectivement l'activité de l'aluminium en diminuant globalement la teneur des halogénures d'aluminium ;
- la quantité de Ni solide diminue également tandis que celles de Ni_3Al et de NiAl augmentent.

Les réactions de dismutation suivantes doivent donc être responsables du dépôt d'aluminium :

$$3AlCl_{(g)} \longleftrightarrow 2Al_{(s)} + AlCl_{3(g)} \qquad 6AlCl_{(g)} \longleftrightarrow 4Al_{(s)} + Al_2Cl_{6(g)}$$
$$3AlCl_{2(g)} \longleftrightarrow Al_{(s)} + Al_2Cl_{6(g)} \qquad 3AlCl_{2(g)} \longleftrightarrow Al_{(s)} + 2AlCl_{3(g)}$$

- Influence des agents activants ammoniés

Les chlorures et fluorures d'ammonium ont également fait l'objet d'une évaluation thermodynamique dans le cas de l'aluminisation. Les résultats obtenus montrent les mêmes tendances que celles relevées dans le cas de la chromisation. On signalera toutefois que :

- la réactivité du fluorure d'ammonium vis-à-vis de l'aluminium est supérieure à celle mesurée dans le cas du chrome au point que l'affinité de la réaction de formation du fluorure d'aluminium est positive dès la température ambiante (Figure V-9) ;
- les deux agents ammoniés produisent une atmosphère propice à l'aluminisation (Figure V-10) ;

Les autres espèces gazeuses et condensées présentes dans le système à 650°C sont données dans le Tableau V-11 . Il apparaît alors que :

- le di-hydrogène doit probablement être le principal agent réducteur des fluorures et chlorures d'aluminium ;
- la formation de AlN est notable sans qu'elle ne corresponde à une réalité expérimentale avérée.

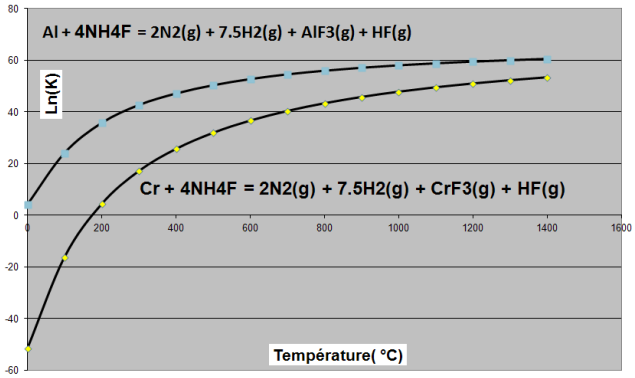
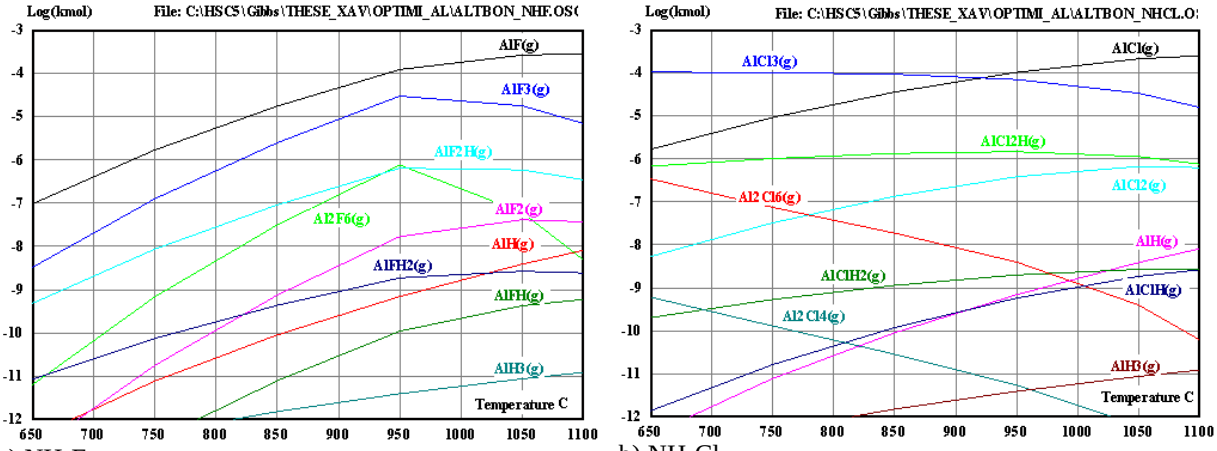


Figure V-9 : Constantes d'équilibre liées aux processus d'interaction des ammoniums fluorés avec l'aluminium pur et le chrome pur, données à titre de comparaison. L'affinité de l'aluminium pour les fluorures est supérieure à celle du chrome.



a) NH_4F b) NH_4Cl

Figure V-10 : Composition de la phase gazeuse issue de l'interaction de 2g d'aluminium avec $3{,}21.10^{-4}$ mole équivalent X^- (X = F ou Cl)

X= F ou Cl	H2(g)	HX(g)	AlX3(liq)	AlN(sol)
NH4F	$6.42.10^{-4}$	/	$1.07.10^{-4}$	$3{,}21.10^{-4}$
NH4Cl	$6.42.10^{-4}$	$2.52.10^{-8}$	/	$3{,}21.10^{-4}$

Tableau V-11 : Autres composés présents dans le système constitué du fluorure d'ammonium et d'aluminium à 650°C.

- Calculs pour une composition optimisée par introduction de silicium et d'étain.

Pour les conditions environnementales agressives particulières induisant la peste des matériaux (*atmosphères carburantes et températures comprises entre 400 à 600°C*), l'étain est réputé améliorer les performances protectrices des couches d'oxydes [16] comme c'est le cas du silicium en présence d'air (cf ci-dessus). En effet, l'étain ne présente pas d'affinité particulière pour le graphite : il ne dissout pas de carbone en solution solide et ne forme pas de carbure. De plus, quand il est associé au nickel sous forme de Ni_3Sn_2, il ne facilite pas la germination du graphite car le composé Ni_3Sn_2 ne présente pas de relation d'épitaxie avec le graphite contrairement au nickel pur [16].

Par conséquent, les calculs entrepris visent à caractériser les atmosphères d'une part silico-aluminisante et d'autre part stanno-aluminisante.

A. Cas de la siliciuration

Les calculs entrepris mettent en œuvre deux mélanges aluminium-silicium, respectivement (0,5Al-0,5Si) et (0,9Al-0,1Si), mis au contact soit de fluorures d'ammonium, soit de chlorures d'ammonium ou de chrome (Figure V-11).

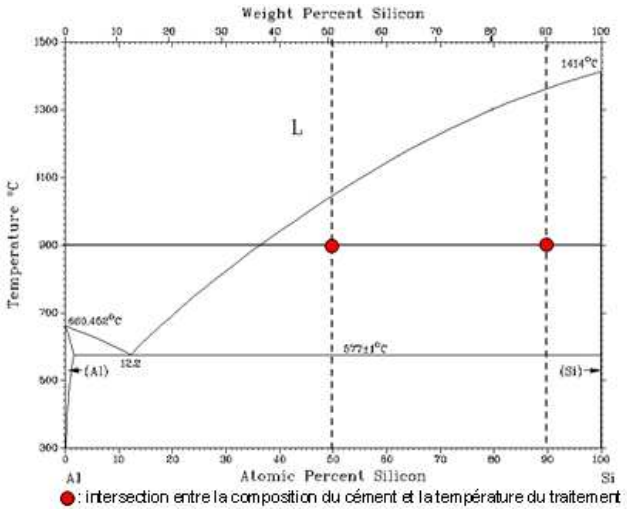
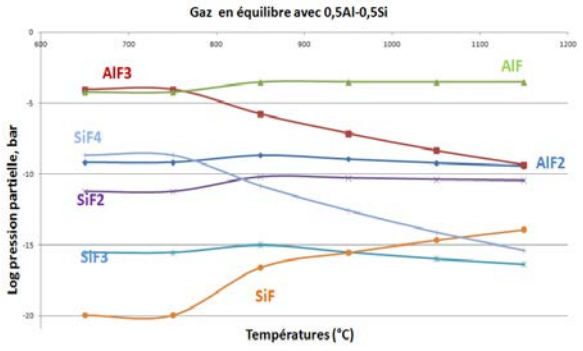


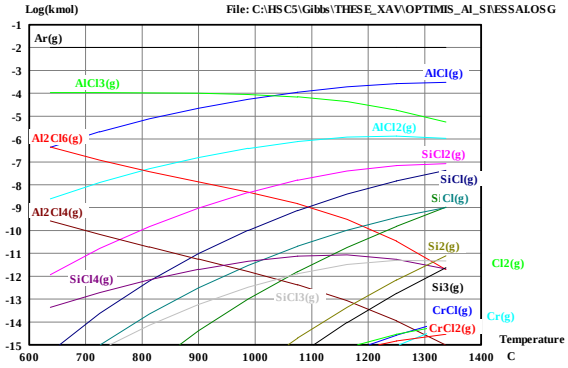
Figure V-11 : diagramme de phases binaire Al-Si [18]

Les résultats obtenus indiquent que :

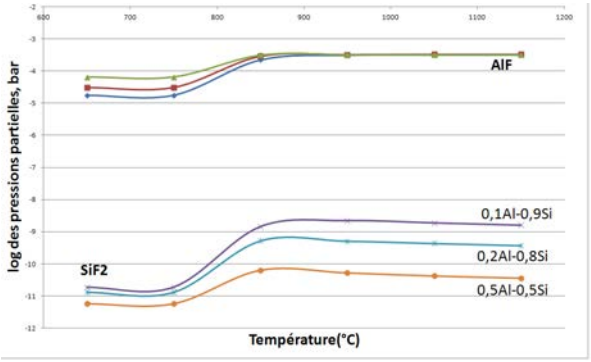
- quel que soit l'agent activant envisagé, les quantités d'halogénures d'aluminium sont de loin très supérieures à celles des composés du silicium ; ceci est particulièrement très marqué dans le cas des fluorures (Figure V-12) ;
- les quantités d'halogénures hydrogénés restent inférieures à celles des halogénures de Al et Si ; concernant le silicium, cette conclusion n'est pas en accord avec les résultats annoncés par Z.D. Xiang *et al.* [17] qui tendent à montrer que pour les compositions à haute teneur en silicium (98,5% massique) le co-dépôt de Si et Al peut-être envisagé grâce aux halogénures hydrogénés.



a/



b/



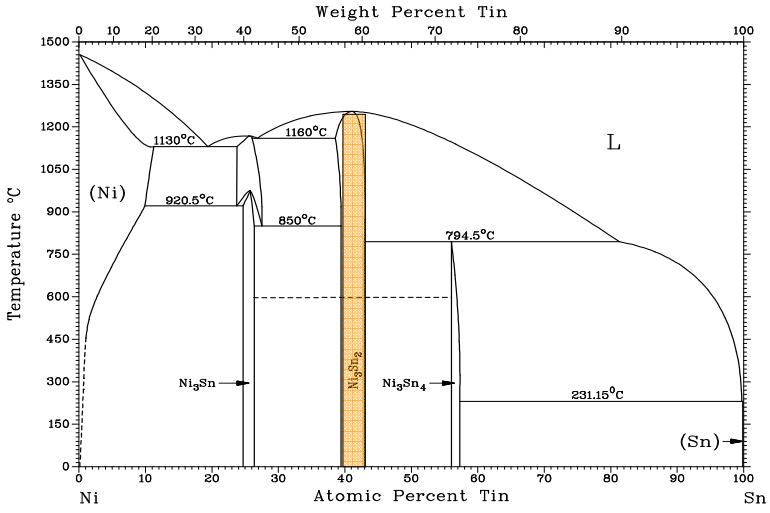
c/

Figure V-12 : Composition des phases gazeuses issues des équilibres existant entre un mélange équimolaire de Al et Si, et $3{,}21.10^{-4}$ mole de a/NH_4F , b/ NH_4Cl ; c/ la variation de la composition du mélange Al-Si ne permet pas d'imaginer la réalisation d'un co-dépôt.

B. Cas de l'étamage

La procédure de calcul classique est reproduite :

- la première étape permet de déterminer la composition du gaz issu de l'équilibre entre Ni_3Sn_4 et $CrCl_3$. Son activité en étain devrait permettre le dépôt du solide Ni_3Sn_2 dont l'activité en étain est inférieure à celle de Ni_3Sn_4, en accord avec le diagramme de phases Ni-Sn proposée à la Figurer V-13.
- la deuxième étape donne le résultat de l'interaction entre ce gaz et HR120 ($0,38_{Fe}$, $0,35_{Ni}$ et $0,27_{Cr}$).



Figurer V-13 : Diagramme de phases binaire Ni-Sn [18].

Les résultats obtenus sont illustrés par la Figure V-14. Ils montrent que :

- les chlorures d'étain et l'étain sont les espèces gazeuses majoritaires. Le rapport des pressions partielles P_{SnCl2}/ P_{NiCl2} est de l'ordre de 10^6 à 800°C. Cette atmosphère est donc potentiellement « étamante ».
- l'interaction de ce mélange gazeux avec la composition simulant HR120 conduit à l'apparition de chlorures de fer et de chrome résultant probablement de la réaction d'échange suivante :

$$SnCl_{2(g)} + (Fe, Ni, Cr)_{(s)} \longleftrightarrow Ni_3Sn_{(s)} + Ni_3Sn_{2(s)} + CrCl_{2(g)} + FeCl_{2(g)}$$

- l'évolution de la composition des phases solides indique que les concentrations de Ni_3Sn et de Ni_3Sn_2 tendent à augmenter tandis que celles de Fe, Cr et Ni tendent à diminuer.

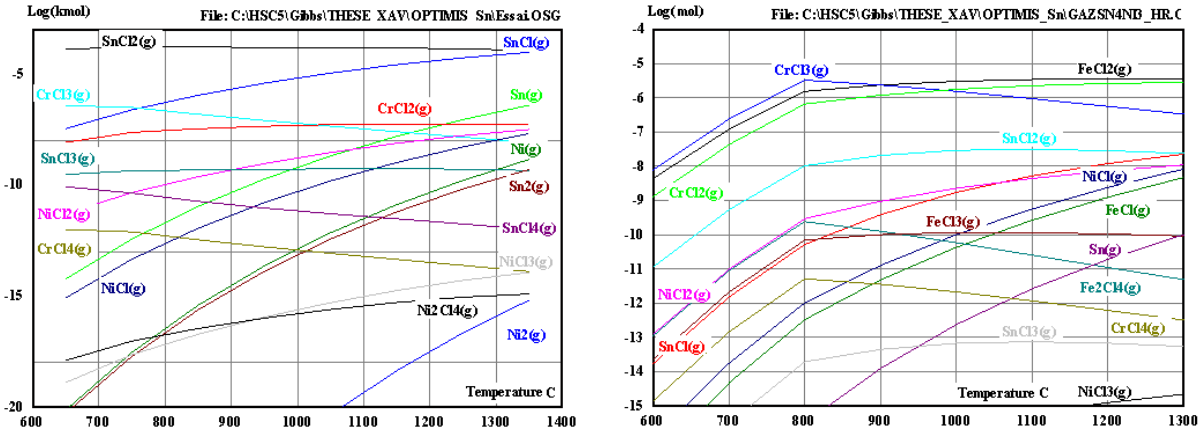


Figure V-14 : Composition des phases gazeuses en équilibre avec a/ Ni_3Sn_2 et b/ HR120.

• Conclusion-bilan conduisant aux choix des conditions expérimentales de dépôt

L'ensemble de ces prévisions thermodynamiques ont permis d'aborder de façon rationnelle le procédé de dépôt en définissant au préalable les conditions expérimentales appropriées. Celles-ci concernent le choix de ou des agents activants, des alliages donneurs et de la température. Le Tableau V-12, présenté à la fin de ce bilan, synthétise les conditions d'application des dépôts par pack-cémentation dont les résultats sont développés dans la partie suivante.

✓ Choix de l'agent activant

Il s'est porté sur l'utilisation des fluorures et chlorures non alcalins et non alcalino-terreux. D'une façon générale, les sels d'ammonium ont été écartés de façon à éviter :

- l'éventuelle formation de nitrure de chrome ou d'aluminium,
- l'éventuelle formation et action des molécules hydrohalogénées,
- les surpressions éventuelles au sein du réacteur en silice qui ne supporte pas plus de 2 bar.

Dans des situations particulières, les fluorures ont été utilisés pour mettre à profit leur sélectivité dans la formation des molécules. Notamment, leur emploi a été envisagé dans le cas des dépôts simultanés de Si et Cr à teneurs contrôlées.

✓ Choix de la composition de l'alliage donneur

Dans le cas de la chromisation, il s'est porté sur l'emploi de l'alliage $Fe_{30}Cr_{70}$ qui s'avère chromisant vis-à-vis de l'alliage HR120 en étant activé par $CrCl_3$. Le dopage par le silicium d'un revêtement de chrome a fait appel à des composés de type Cr_xSi_y d'activité variable en

silicium et utilisés dans un mélange ($Fe_{30}Cr_{70}$ + Cr_xSi_y). Les composés de forte activité en Si ont été activés par $CrCl_3$ tandis que ceux de plus faible activité ont été activés par NH_4F : l'objectif étant de limiter la teneur en silicium dans le revêtement.

Une deuxième option consistant à élaborer un revêtement de siliciure de chrome a été également envisagée. Dans ce cas, les composés intermétalliques purs Cr_xSi_y ont été mis en œuvre dans une activation par NH_4F.

Dans le cas de l'aluminisation, l'aluminium pur et l'alliage Ni_2Al_3 ont été mis en œuvre et activés par $CrCl_3$. L'optimisation de tels revêtements par introduction de silicium en faible teneur a mené à l'utilisation de deux mélanges $Al_{0,5}Si_{0,5}$ et $Al_{0,1}Si_{0,9}$ constitués de silicium pur et d'un liquide enrichi en aluminium à 900°C. L'activation par $CrCl_3$ anhydre, de faible efficacité au regard de la littérature, est justifiée par le recherche de faibles teneurs en dopant.

Enfin, l'optimisation par introduction d'étain a été recherchée par la mise en œuvre de Ni_3Sn_4 et d'une activation par $CrCl_3$. Les essais de revêtement ont été réalisés sur un substrat HR120 revêtu de nickel afin d'éviter la vaporisation des éléments constitutifs de l'alliage.

- ✓ Choix de la technique de dépôt

Les charges de poudres « cémentantes » ou « packs » sont constituées systématiquement d'un diluant inerte : Al_2O_3 en général et SiO_2 dans le cas de la siliciuration.

Deux réacteurs fonctionnant en milieu fermé ont été utilisés (cf chap matériels et méthodes). Le premier en silice ne supporte pas des pressions supérieures à 2 bar. Aussi, une charge de poudre « cémentante » contenant $1{,}07.10^{-4}$ mole de $CrCl_3$ est introduite, puis le réacteur est vidé jusqu'à 10^{-6} bar à la température ambiante avant d'être scellé. A la température de traitement le réacteur fonctionne sous une pression totale de 1 bar.

Le deuxième réacteur est une cornue métallique en alliage réfractaire supportant de plus hautes pressions. Toutefois, les conditions sont réglées de telle sorte que le dispositif fonctionne sous 1 bar imposé par un balayage d'argon.

Tableau V-12 : Synthèse des conditions de réalisation des dépôts d'après les calculs thermodynamiques

			Donneur	Activant	Température	Temps	Remarques
Chromisation	Standard		$Fe_{30}Cr_{70}$	$CrCl_3$	1000°C	16h	Dépôt sur HR120
					1100°C	16h	
	Optimisée	Co-dépôt	$0,5Fe_{30}Cr_{70}$ + $0,5Cr_3Si$	$CrCl_3$	1100°C	16h	
			CrSi, Cr_3Si et $Cr_{90}Si_{10}$	NH_4F	1100°C	16h	
		2 étapes	$Fe_{30}Cr_{70}$	$CrCl_3$	1100°C	16h	Dépôt sur HR120
			Cr_3Si, Cr_5Si_3 et CrSi	NH_4F	1100°C	1h	Dépôt sur HR120 revêtu Cr
Aluminisation	Standard		Al	$CrCl_3$	650°C	5h	Dépôt sur HR120
			Ni_2Al_3	$CrCl_3$	950°C	20h	
	optimisée	Co-dépôt	$Al_{0,1}Si_{0,9}$	$CrCl_3$	900°C	8h	
			$Al_{0,5}Si_{0,5}$	$CrCl_3$	900°C	8h	
		2 étapes	Ni_3Sn_4	$CrCl_3$	800°C	24h	Dépôt sur HR120 nickelé
			Ni_2Al_3	$CrCl_3$	950°C	16h	Dépôt sur HR120 revêtu (Ni+Sn)

V.1.b. *Caractérisations compositionnelle et microstructurale des revêtements*

• Revêtement « standard » de chrome

La section métallographique du revêtement élaboré en condition in-pack à 1000°C est présentée à la Figure V-15. Le contact avec la poudre de cément provoque le frittage de celui-ci sur le substrat et l'inclusion de grains de diluant inerte dans le revêtement. Ceci indique que le dépôt croit majoritairement par diffusion externe des éléments constitutifs de l'alliage.

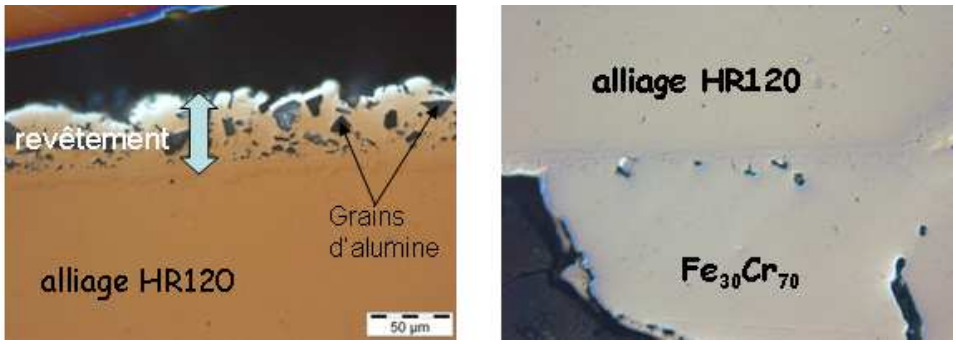


Figure V-15 : micrographies optiques de l'alliage HR120 après chromisation in pack à 1000°C pendant 16h à partir du cément « 75 wt.%$Cr_{70}Fe_{30}$ + 25wt.% Al_2O_3 + 17 mg $CrCl_3$ »

Un procédé « out of pack » a donc été mis en place pour éviter la présence des inclusions de SiO_2. La morphologie du revêtement ainsi élaboré est présentée Figure V-16.

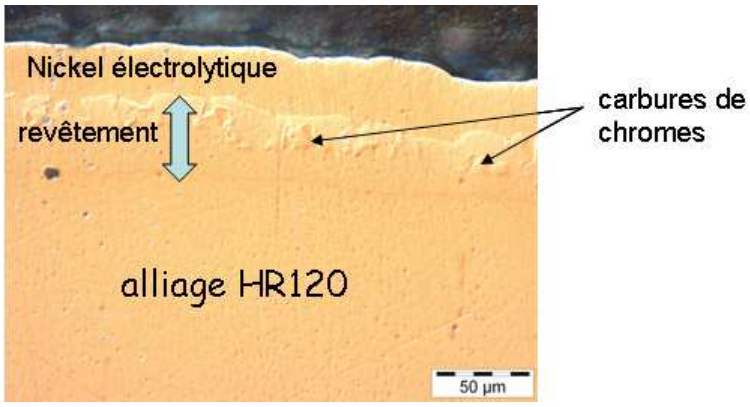


Figure V-16 : micrographie optique de l'alliage HR120 après chromisation out of pack par « 75 wt.%$Cr_{70}Fe_{30}$ + 17 mg $CrCl_3$ » à 1000°C pendant 16h

Le revêtement est dense, ne contient pas de fissures, et est composé d'une seule phase dans laquelle sont inclus des précipités de dureté importante. Les analyses révèlent qu'il s'agit de carbures de chrome certainement de composition : Cr_7C_3 et/ou $Cr_{23}C_6$.

L'augmentation de la température de dépôt à 1100°C s'accompagne de la disparation des carbures et le revêtement devient monophasé et parfaitement homogène (Figure V-17).

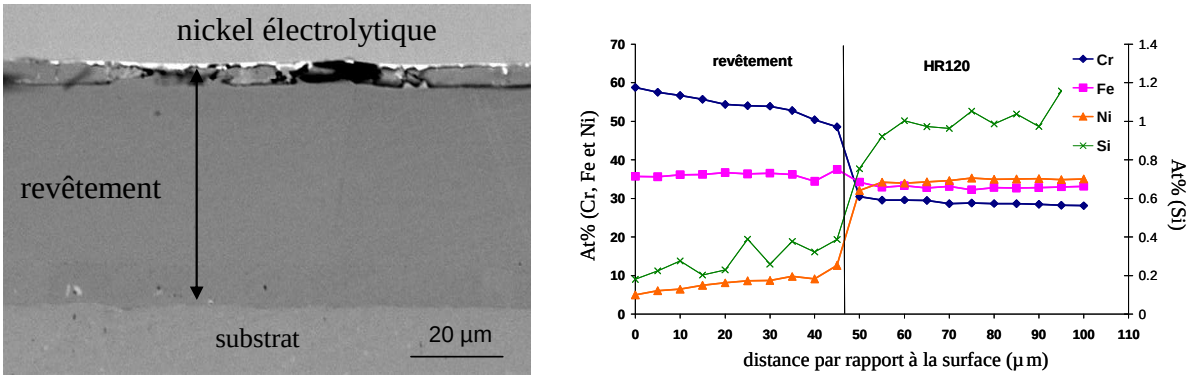


Figure V-17 : micrographie MEB et profil de concentration du revêtement obtenu après chromisation de l'alliage HR120 durant 16h à 1100°C

Le profil de concentration élémentaire confirme que le revêtement est homogène et monophasé. Il est composé de la phase α-(Fe, Cr, Ni) ayant une teneur en chrome allant de 50 à 60%, une teneur en fer de 35% équivalente à la teneur de l'alliage, 5 à 10% de nickel et 0,3% de silicium. Cette composition est conforme aux données thermodynamiques contenues dans la coupe isotherme à 1100°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni (Figure V-18) : l'évolution de composition dans l'épaisseur du revêtement est identique à celle de la solution solide α (cubique centrée) et celle de HR120 est située à la limite du domaine γ (cubique face centrée). Ainsi, le chemin de diffusion représenté sur le diagramme est proche de la linéarité.

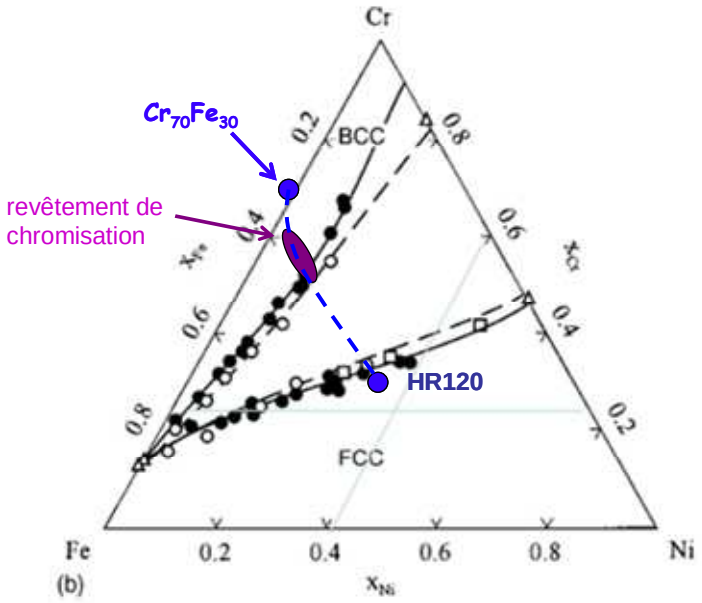


Figure V-18 : coupe isotherme à 1100°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni avec la composition de l'alliage HR120 et du revêtement de chromisation à 1100°C [19]

La mesure des prises de masse après traitement des substrats a permis de déterminer la cinétique de croissance du dépôt à 1000°C et 1100°C (Figure V-19) : elle est de type parabolique confirmant ainsi que le processus est limité par la diffusion en phase solide [20 , 21].

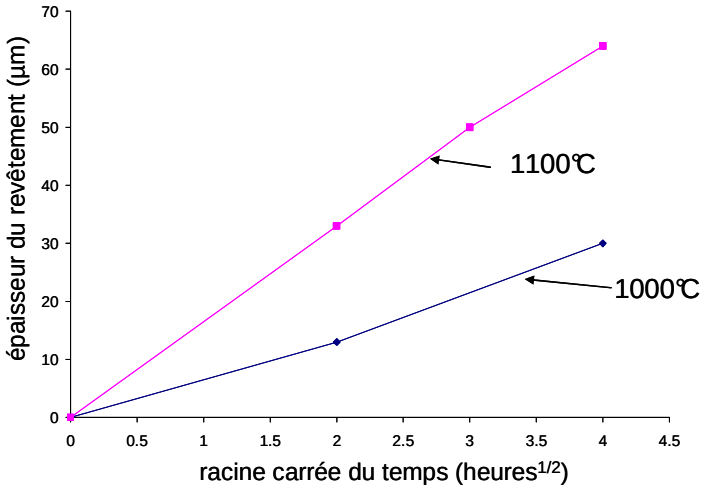


Figure V-19 : évolution de l'épaisseur du revêtement de chromisation sur l'alliage HR120 à 1000 et 1100°C

La masse déposée durant le dépôt effectué durant 16 heures à 1100°C (35 mg/cm^2) étant supérieure à la quantité de chrome contenue dans le revêtement (25 mg/cm^2) si on considère ρ_{rev}=7,4 g/cm^2), les résultats confirment qu'il n'y a pas de départ de fer de l'alliage mais co-dépôt de chrome et de fer en accord avec les calculs thermodynamiques réalisés.

• Revêtement de chromisation optimisé par ajout de silicium

1.b..1. Dépôt de Cr et de faibles quantités de Si

✓ 1 étape : alliage donneur ($0,5Fe_{30}Cr_{70}$ + $0,5Cr_3Si$) activé par $CrCl_3$ à 1100°C

Le procédé « out of pack » reposant sur l'utilisation d'un grillage en acier inoxydable pour séparer le cément de l'échantillon a été mis en œuvre. Le résultat, après dépôt à 1100°C, est est illustré par la Figure V-20.

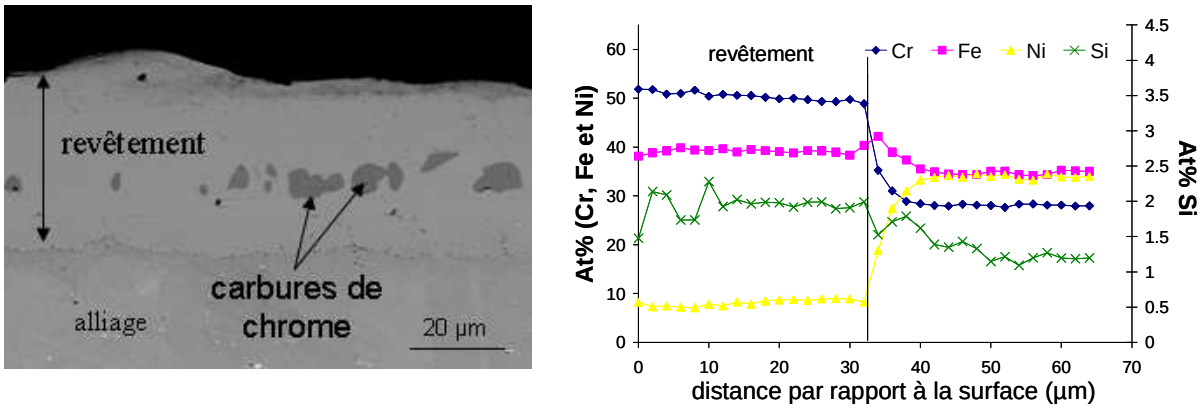


Figure V-20 : micrographie MEB de la section du revêtement et profil de concentration obtenu après chromisation/siliciuration par « $Cr_{70}Fe_{30}$ + Cr_3Si + $CrCl_3$ » de l'alliage HR120 durant 16h à 1100°C

Le profil de concentration confirme que l'augmentation de la teneur en silicium de ce revêtement (2 at.%) par rapport à celle du dépôt standard (0,5 at.%).

✓ Deux étapes à 1100°C : alliage donneur $Fe_{30}Cr_{70}$ activé par $CrCl_3$ pendant 16h // alliage donneur Cr_xSi_y activé par NH_4F pendant 1h

Les trois intermétalliques CrSi, Cr_5Si_3 et Cr_3Si ont été mis en œuvre. Les deux premiers, contenant respectivement 50 et 37,5 at% de silicium, conduisent à un remaniement du revêtement de chrome par formation de siliciures. Le troisième composé permet d'obtenir l'enrichissement en silicium escompté. Seule la description du revêtement issu de Cr_3Si est donnée à la Figure V-21, la description des deux autres revêtements étant reportée en Annexe 6.

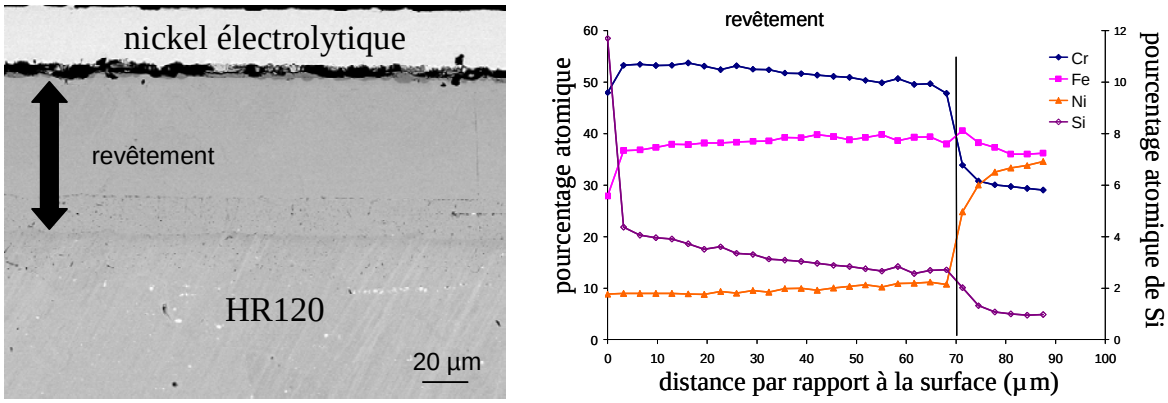


Figure V-21 : Micrographie MEB et composition du revêtement obtenu après chromisation par « $Cr_{70}Fe_{30}$ + $CrCl_3$ » durant 16h à 1100°C puis siliciuration par « Cr_3Si + SiO_2 + NH_4F » durant 1h à 1100°C.

Après siliciuration par le masteralloy Cr_3Si, le revêtement n'est pas modifié en apparence par rapport à la solution CrFe précédemment déposé. Cependant, le silicium a tout de même diffusé dans la solution solide à hauteur de 2 à 4 at.%. Le résultat est donc similaire à ce qui est obtenu avec les masteralloy « $Cr_{70}Fe_{30}$ + Cr_3Si » et l'activant $CrCl_3$ avec cependant une proportion en silicium plus importante.

1.b..1. Co-dépôt de Cr et de forte quantité de Si

L'activant NH_4F est utilisé en présence des trois alliages donneurs binaires $Cr_{90}Si_{10}$, Cr_3Si et CrSi dans le but de favoriser le dépôt de siliciures à 1100°C pendant 16 heures de traitement. La caractérisation et l'analyse des matériaux obtenus ont dévoilé que les fortes pressions de vapeurs des halogénures de silicium associées à la diffusion rapide du silicium dans le substrat ferreux (coefficient de diffusion du silicium dans le fer : $(D^{Fe}_{Si}/D^{Fe}_{Cr}) = 100$ [22]) conduisent à des revêtements épais et finalement à des matériaux substrat/revêtement poreux qui ne peuvent pas être retenus pour l'application envisagée. Leur description est donnée en Annexe 5.

- Revêtements « standard » d'aluminisation

Les essais de revêtements ont été appliqués dans un creuset d'alumine semi-étanche placé dans un four sous un bar d'argon. La Figure V-16 décrit les faciès et la composition des revêtements obtenus après 3 heures de traitement en conditions dites de haute activité (650°C et donneur Al pur) et ceux obtenus après 20 heures de traitement en conditions dites de basse activité (950°C et donneur Ni_2Al_3).

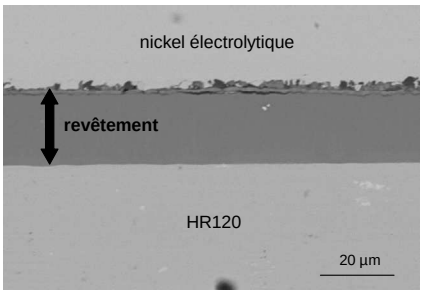
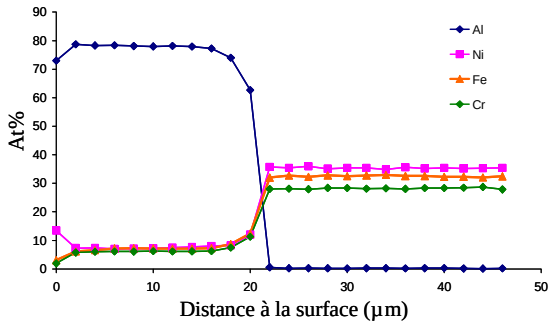
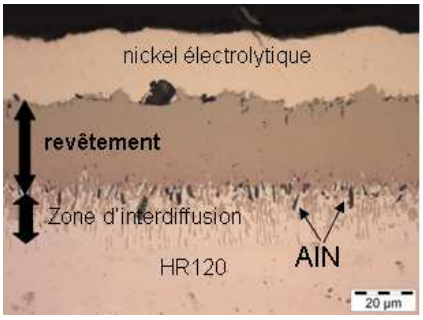
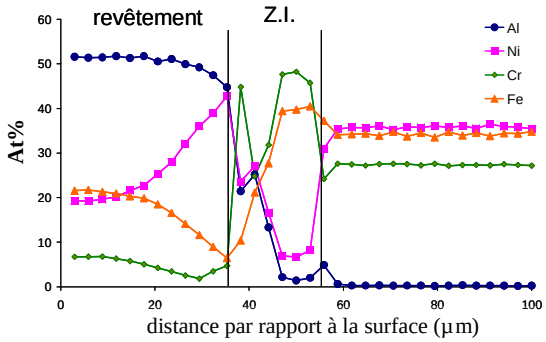
donneur	a)	b)
Al pur 3h 650°C		
Ni_2Al_3 20h 950°C		

Figure V-22 : Micrographie MEB (a) et profil de concentration (b) du revêtement d'aluminisation après 3 heures de traitement à 650°C et 20h de traitement à 950°C

Les faciès montrent que les deux types d'aluminisations conduisent à des revêtements denses, adhérents et monophasés. Les compositions et les analyses DRX montrent que le dépôt d'aluminium sur HR120 aboutit à des aluminures de nickel incorporant les autres éléments (fer, chrome) en solution solide : le procédé de « haute activité » produit la phase –type Al_3Ni substituée par Fe et Cr et le procédé de basse activité conduit à la phase-typeβ-(NiAl) également substituée par Fe et Cr.

Le profil de concentration du revêtement « basse activité » indique la présence d'une zone d'interdiffusion et la formation de nitrures (précipités sombres) entre cette zone et le revêtement.

Des essais complémentaires ont montré que lors d'un traitement effectué sous vide (en ampoules de silice) les nitrures se développent également prouvant que l'azote constitutif des nitrures provient de l'alliage (teneur nominale 0,02 wt.%) et non du milieu gazeux.

- Revêtements d'aluminisation optimisés par ajouts de silicium et d'étain

1.b..1. Codépôt Al/Si

Les caractérisations des dépôts d'aluminium enrichis par de faibles quantités de silicum (donneurs $Al_{50}Si_{50}$ et $Al_{10}Si_{90}$ activés par $CrCl_3$) sont présentées en Figure V-23 et en Figure V-24.

a) b)

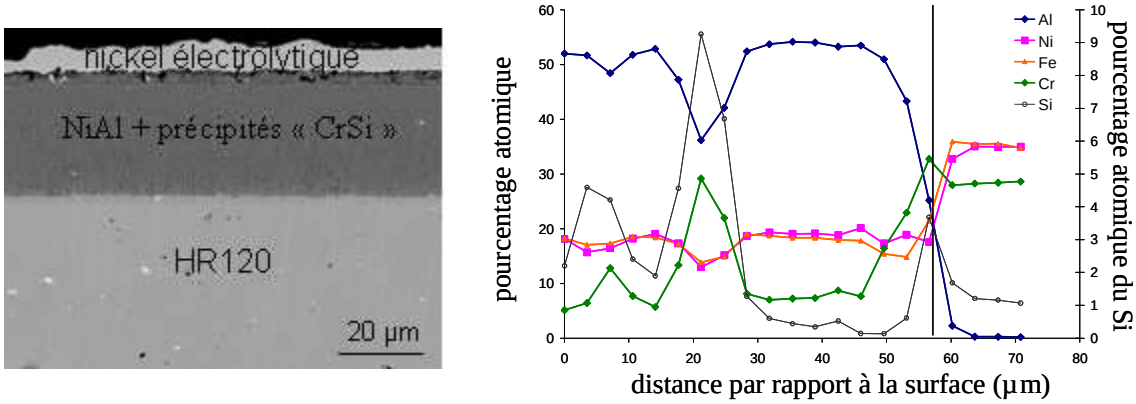


Figure V-23 : Section métallographique (a) et profil de concentration (b) du revêtement d'aluminisation issu de l'alliage donneur $Al_{10}Si_{90}$ durant 8 heures à 900°C

a) b)

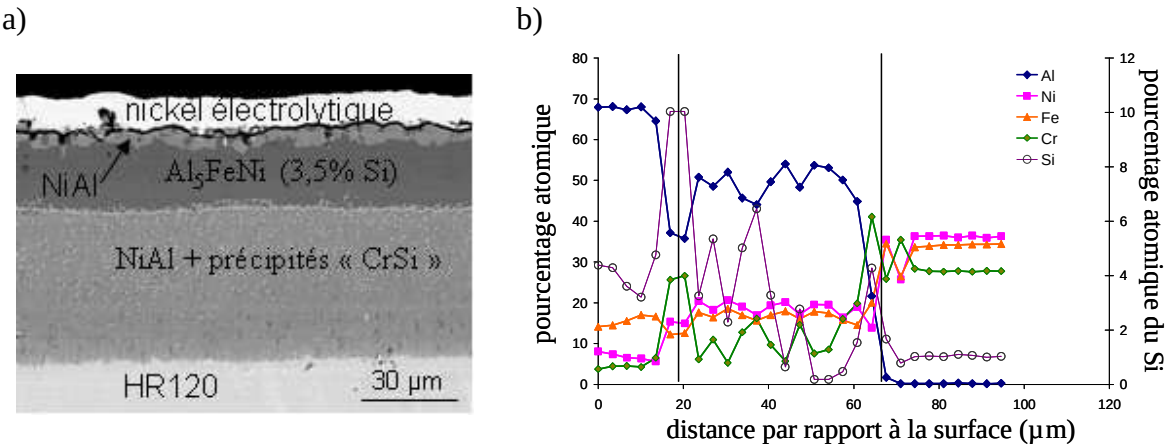


Figure V-24 : Section micrographique (a) et profil de concentration (b) du revêtement d'aluminisation issu de l'alliage donneur $Al_{50}Si_{50}$ durant 8 heures à 900°C

Le revêtement obtenu à partir du masteralloy $Al_{10}Si_{90}$ a une épaisseur d'environ 45 µm et est composé d'une matrice de type NiAl légèrement enrichie en silicium qui inclut des précipités constitués de chrome et silicium et dont la composition exacte n'a pu être mesurée avec précision du fait de leur taille faible.

Le revêtement obtenu à partir du masteralloy $Al_{50}Si_{50}$ est formé de deux couches. La première contient environ 70 at.% d'aluminium et 4 at.% de silicium. Sa structure cristallographique est de type Fe_2Al_5 (analyse DRX). La seconde couche est similaire au revêtement obtenu à partir de l'alliage donneur $Al_{10}Si_{90}$.

1.b..2. Codépôt Al/Sn

Le dépôt des deux éléments est réalisé en deux étapes. La première relative au dépôt d'étain est réalisée à partir de l'alliage donneur Ni_3Sn_4 et le résultat obtenu est conforme aux prédictions thermodynamiques : a) le dépôt sur nickel pur conduit bien à la formation de la phase recherchée Ni_3Sn_2 ; b) le dépôt direct sur l'alliage HR120 conduit à un revêtement poreux lié à la vaporisation des éléments du substrat (Figure V-25). Aussi, il s'avère nécessaire de pré-revêtir de nickel l'alliage HR120 avant le dépôt d'étain : le nickel jouant le rôle de barrière de diffusion.

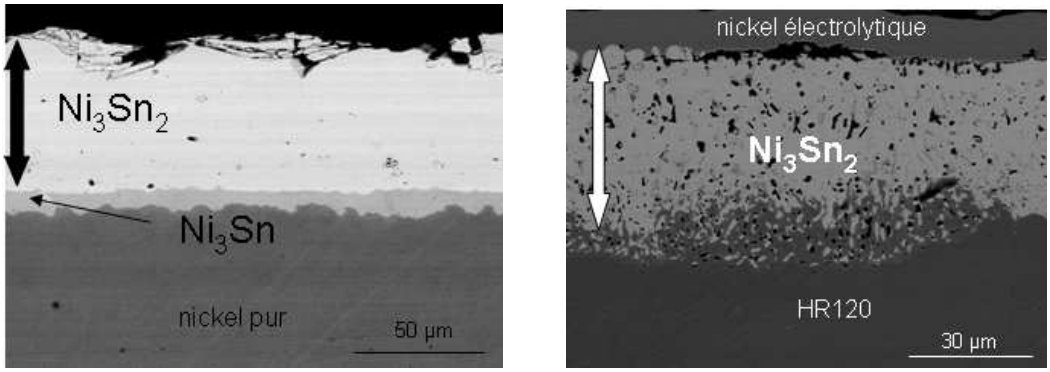


Figure V-25 : micrographie du revêtement d'étain réalisé à partir de l'alliage donneur Sn_4Ni_3 à 800°C durant 24 heures sur nickel pur (à gauche) et sur l'alliage HR120 (à droite)

La deuxième étape consiste au dépôt d'aluminium par le procédé « basse activité » (Ni_2Al_3 (40 wt.%) + Al_2O_3 (60 wt.%) + $CrCl_3$) réalisé à 950°C pendant 16 heures. Le résultat sur nickel pur est décrit en Figure V-26

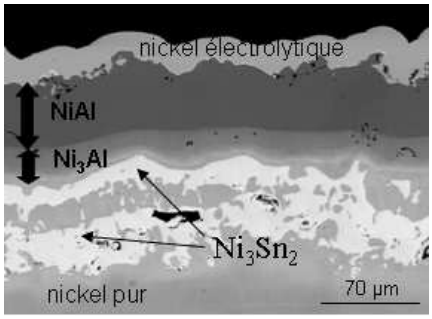


Figure V-26 : micrographie du revêtement d'aluminisation basse activité après prédépôt d'étain sur nickel pur

Ainsi, une double couche de NiAl et de Ni_3Al se développe en surface de Ni tandis que l'étain reste en sous couche sous la forme Ni_3Sn_2.

Dans le cas de HR120 pré-nickelé (Figure V-8), le revêtement est dense et la succession de ses phases constitutives est identique à celle décrite ci-dessus dans le cas de Ni pur. De plus, aucune zone d'interdiffusion n'est observée.

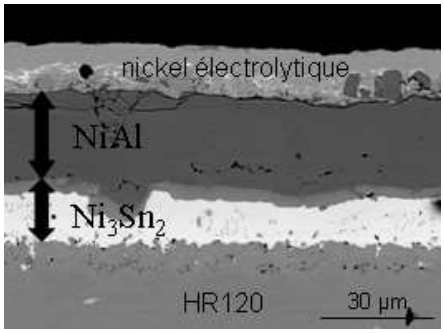


Figure V-27 : micrographie du revêtement d'aluminisation basse activité après prédépôt d'étain par Sn_4Ni_3 et $Cr_{70}Fe_{30}$ sur HR120 sur les surfaces suffisamment nickelées

V.2. Caractérisation du comportement à l'oxydation haute température

V.2.a. *Essais d'oxydation sous air des échantillons chromisés*

Des tests d'oxydation sous air à 1050°C ont été réalisés en thermobalance sur l'alliage HR120 chromisé de façon standard et chromo-siliciuré par de faible teneur en silicium. Les thermogrammes sont reportés en La prise de masse est représentée directement en fonction de la racine carrée du temps pour évaluer l'éventuel caractère parabolique des courbes.

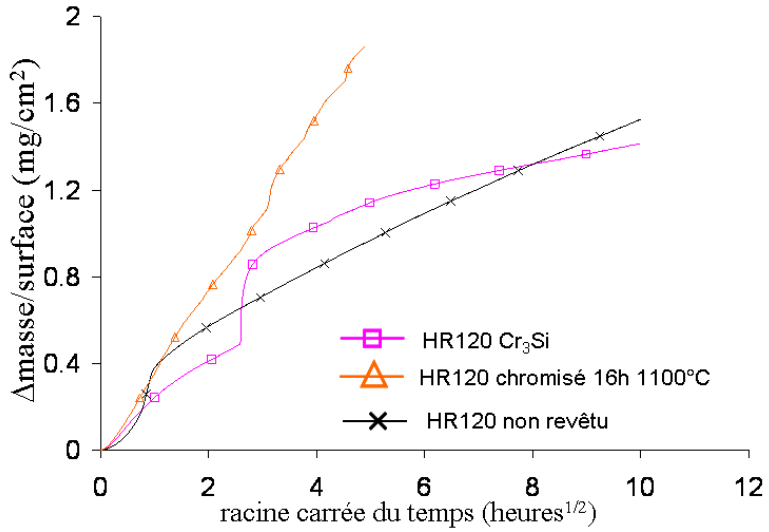
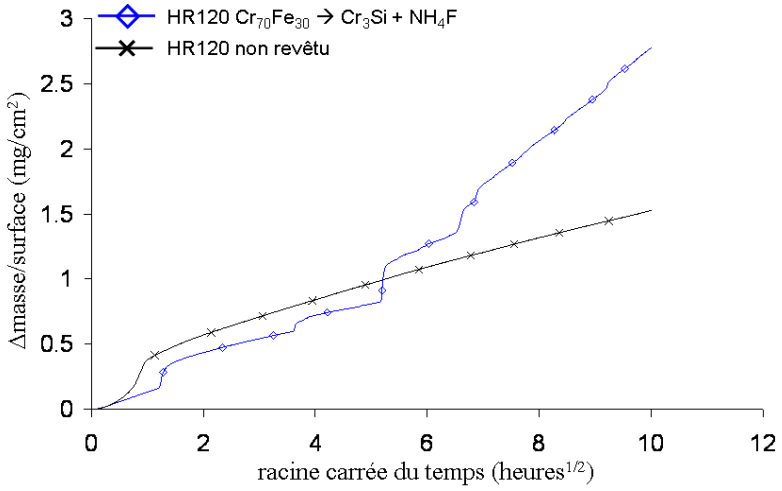
Traitements de chromisation ou chromo-siliciuration	Courbes thermogravimétriques
« $Cr_{70}Fe_{30}$ +$CrCl_3$ » 1100°C 16h et « Cr_3Si + $Cr_{70}Fe_{30}$ +$CrCl_3$ » 1050°C 16h	
« $Cr_{70}Fe_{30}$ +$CrCl_3$ » 1100°C 16h suivi de « Cr_xSi_y +SiO_2 + NH_4F » 1100°C 1h	

Figure V-28 : thermogrammes relatifs au test d'oxydation à 1050°C sous air de l'alliage HR120 chromosiliciuré comparées à celui de l'alliage nu et chromisé

Après 24 heures d'oxydation à 1050°C, les courbes révèlent que les échantillons de HR120 chromisés s'oxydent plus vite que l'échantillon sans revêtements. L'oxyde en surface de l'échantillon chromisé 16 heures croit de façon parabolique sur les 24 premières heures mais avec des constantes cinétiques plus élevées que le substrat. Concernant, l'échantillon chromisé par Cr_3Si en présence de chlorure, la une prise de masse sur 100 heures est plus faible que celle de l'échantillon non revêtu, même s'il existe une rupture de pente caractéristique de la rupture de la couche protective d'oxyde en cours d'essai.

Le thermogramme du revêtement obtenu par un traitement en deux étapes montre globalement une vitesse d'oxydation semblable à celle de l'échantillon non revêtu sur les 30

premières heures d'oxydation. Ensuite, les constantes cinétiques augmentent fortement. La courbe montre également des ruptures de la couche d'oxyde en cours d'essai caractérisées par des ruptures de pente (sauts) dans les courbes de prise de masse.

Les faciès des revêtements et des couches d'oxyde après ces essais d'oxydation sous air à 1050°C sont présentés en Figure V-29 dans le cas de la chromisation standard, en Figure V-30 dans le cas du co-dépôt optimisé par 2 at.% de silicium et en Figure V-31 pour le dépôt en deux étapes.

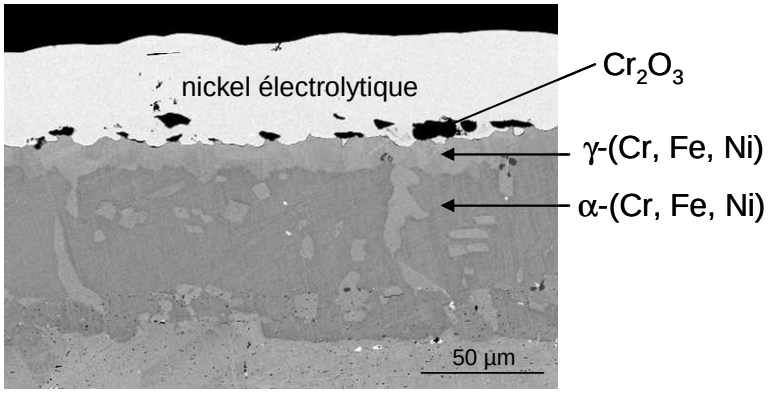


Figure V-29 : micrographie en section de l'échantillon de l'alliage HR120 chromisé 16 heures et oxydé 24 heures à 1050°C

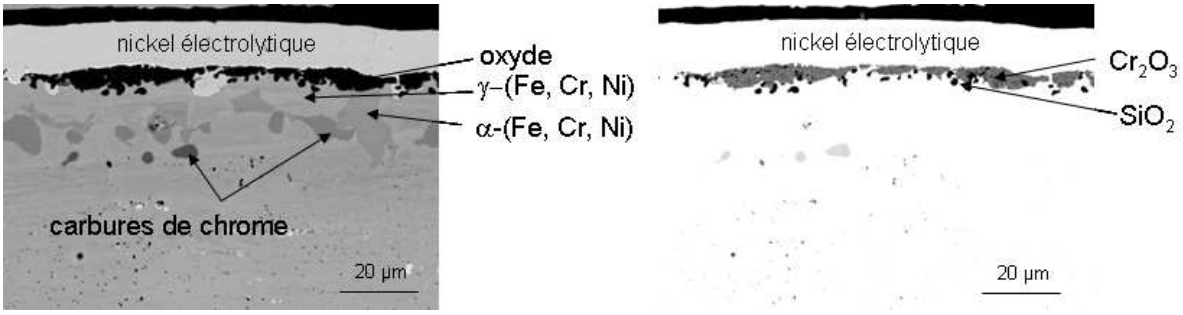


Figure V-30 : micrographie MEB de la section du revêtement obtenu après 16h de chromisation/siliciuration par « $Cr_{70}Fe_{30}$ + Cr_3Si + $CrCl_3$ » de l'alliage HR120 oxydé à 1050°C sous air durant 100 heures

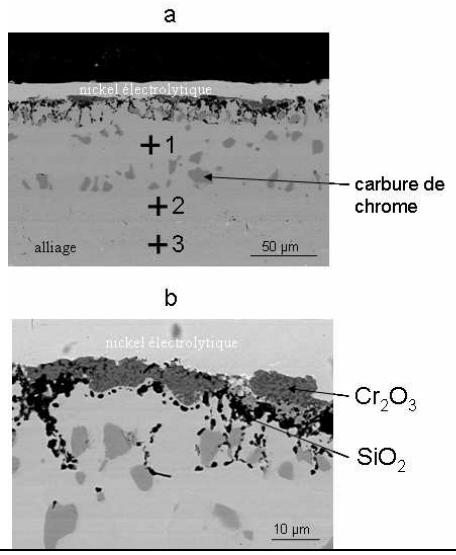
Traitement *temps d'oxydation*	Micrographie	composition chimique des phases
Cr_3Si *100h 1050°C*		Compositions dans le revêtement (% atomique) Elements / Point 1 / Point 2 / Point 3 Cr 48% 46% 33% Fe 41% 37% 38% Ni 8% 15% 27% Si 3% 2% 2%

Figure V-31 : micrographies MEB et composition chimique du revêtement obtenu après chromisation à 1100°C durant 16h, siliciuration durant 1h à 1100°C par Cr_3Si puis oxydation à l'air à 1050°C

La couche d'oxyde qui s'est développée à la surface du revêtement de chrome standard s'est presque entièrement desquamée au refroidissement (Figure V-29). L'analyse de la poudre d'oxyde par DRX indique qu'il s'agit intégralement de Cr_2O_3.

Après oxydation, la phase α-(Cr, Fe, Ni) est toujours présente mais la déchromisation a entrainé l'apparition de la phase γ dans le revêtement. Elle est particulièrement visible dans les joints de grains. L'oxydation interne du silicium et de l'aluminium en SiO_2 et Al_2O_3 apparait sous la couche résiduelle de la phase α.

En Figure V-30, les observations en section des revêtements de chrome enrichis par 2% de silicium montrent la présence de silice sous la forme de grains « discontinus » sous la couche de Cr_2O_3. Après 100 heures, ce dépôt ne comporte plus que quelques zones disjointes de phase α et des carbures de chrome.

Le revêtement obtenu après chromisation puis siliciuration par Cr_3Si (Figure V-35) a permis la croissance des deux oxydes SiO_2 et Cr_2O_3. La chromine est le seul oxyde continu en surface car SiO_2 n'est continu que de façon localisée et croit en interne jusqu'à 10 µm de profondeur. Le revêtement reste globalement similaire à ce qui est observé avant oxydation. Il conserve la structure cubique centrée de la phase α dans l'ensemble du revêtement, à l'exception de zones

de précipitation de carbures de chrome. La teneur en chrome a diminué d'une dizaine de pourcents, la teneur en silicium est restée stable à environ 3%[3].

V.2.b. *Essais d'oxydation sous air des échantillons aluminisés*

- Essais d'oxydation isothermes et sur temps courts

Les alliages HR120 aluminisés « haute activité » durant 5 h à 650°C et « basse activité » durant 20 h à 950°C, ont été testés en conditions d'oxydation à l'air entre 850 et 1050°C sur une durée de 24 h. La Figure V-32 décrit les résultats de prises de masse en fonction de la racine carrée du temps.

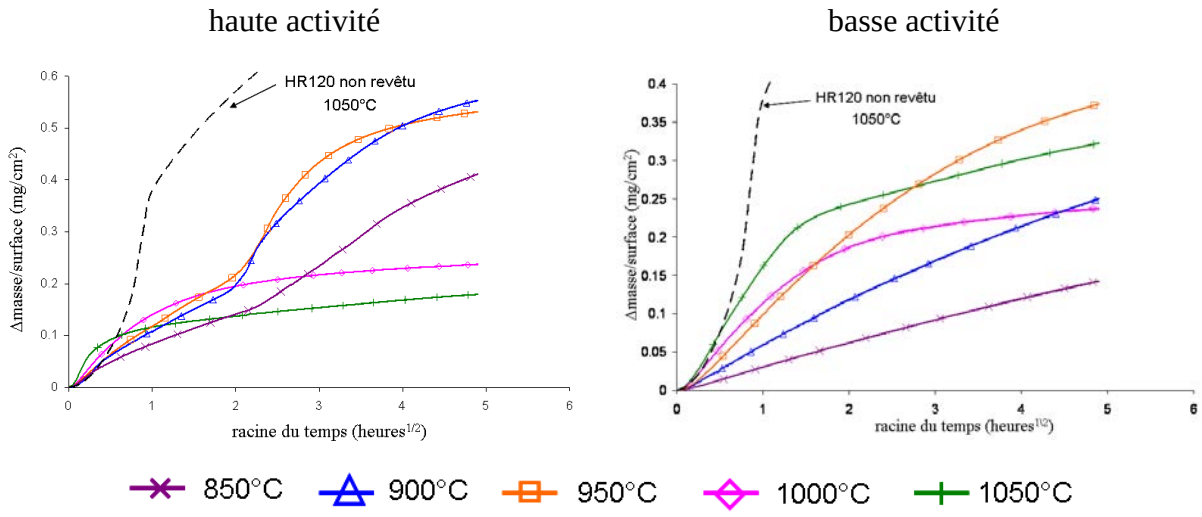


Figure V-32 : courbes thermogravimétriques d'oxydation entre 850 et 1050°C durant 24 heures sous air de l'alliage HR120 aluminisé en conditions haute et basse activité

Dans leur ensemble, les vitesses d'oxydation de l'alliage HR120 aluminisé sont nettement plus faibles que celles de l'alliage non revêtu comme le montre la position de la courbe d'oxydation de l'alliage à 1050°C.

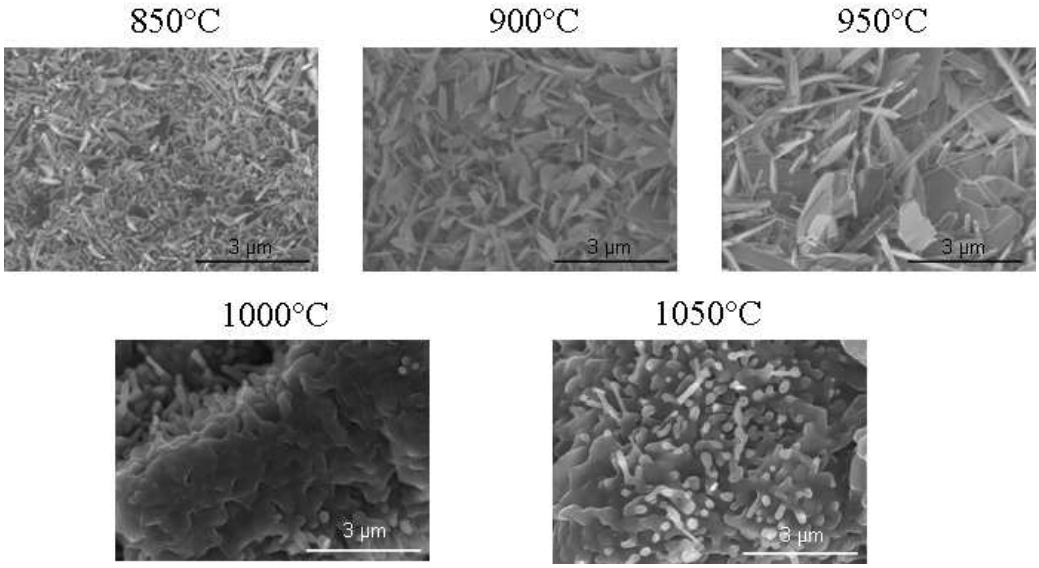
Les thermogrammes indiquent que l'on peut caractériser le comportement de l'alliage HR120 aluminisé en fonction de deux gammes de températures. A 1000 et 1050°C, pour les deux types d'aluminisation, après une prise de masse initiale relativement élevée, une cinétique parabolique est observée avec une valeur de constante cinétique faible. De 850 à 950°C, les courbes ne sont pas linéaires en fonction de la racine carrée du temps mais s'incurvent. Dans le cas du revêtement « basse activité », les courbes s'incurvent de façon d'autant plus

[3] La description des faciès d'oxydation des revêtements obtenus en deux étapes à partir de Cr_5Si_3 et CrCi est donnée en Annexe 6

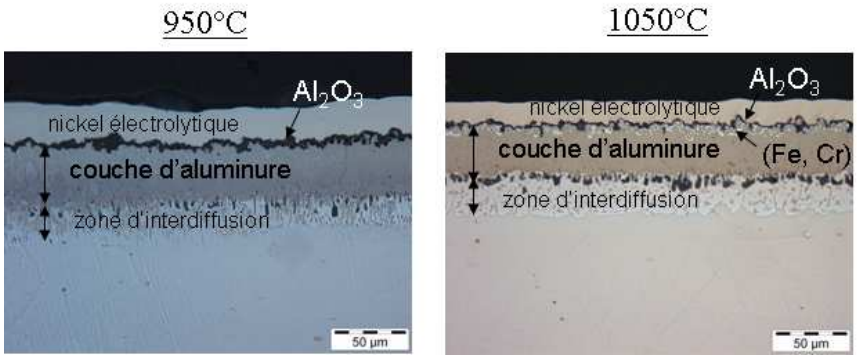
importante que la température est élevée. Dans le cas du revêtement « haute activité », une étape d'oxydation à cinétique parabolique s'établit durant les 4 premières heures, puis la prise de masse augmente jusqu'à une quinzaine d'heures avant de diminuer à nouveau.

Les caractérisations au MEB (en surface puis en section) et par DRX ont été effectuées après les tests thermogravimétriques. Elles sont rassemblées en Figure V-33 dans le cas du dépôt de basse activité et en Figure V-34 dans le cas du dépôt de haute activité. De plus, un échantillon revêtu « haute activité » et oxydé 3 heures sous air à 950°C a été caractérisé de façon similaire afin d'interpréter le « sursaut » observé sur les courbes.

a/ Observations MEB en surface



b/ Observation MEB en section



c/ Caractérisation par DRX

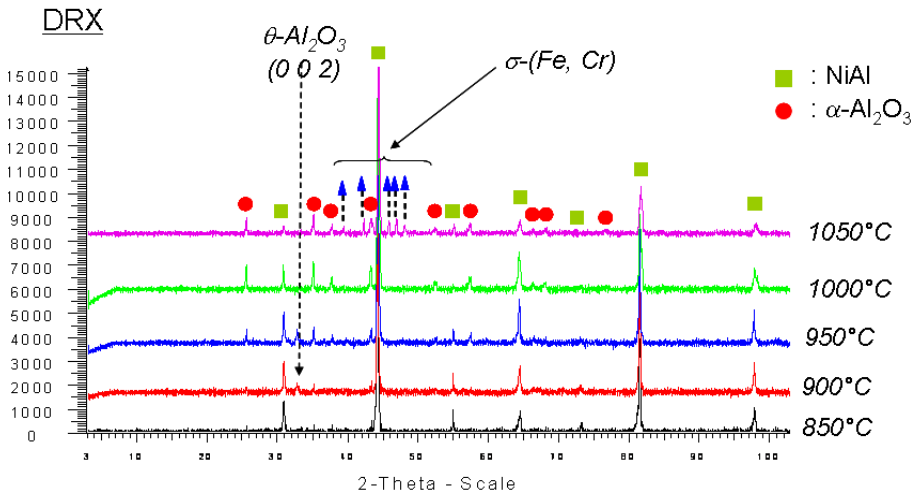
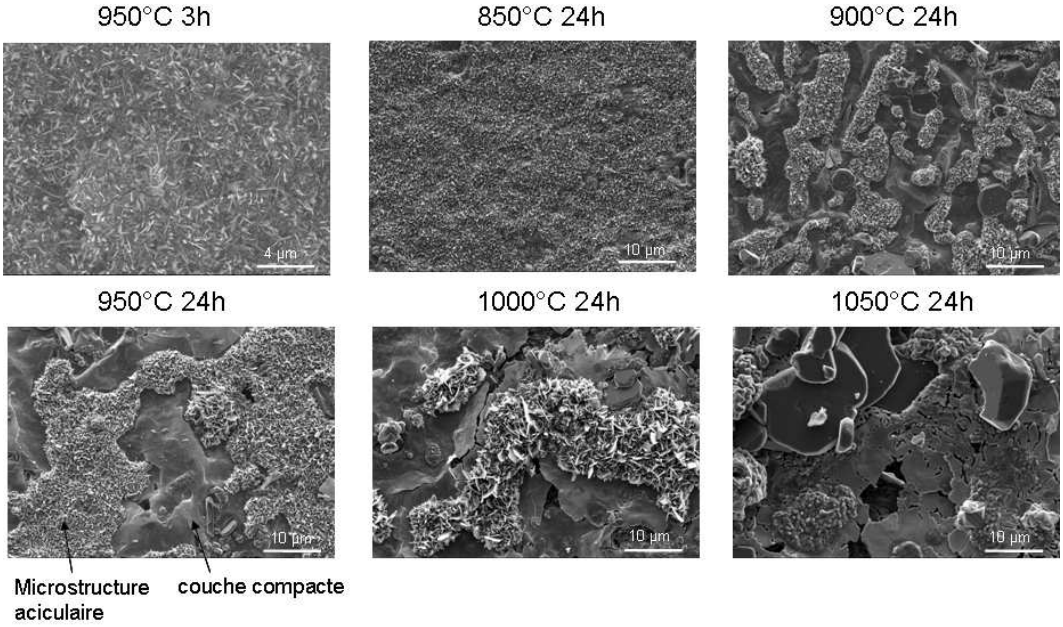
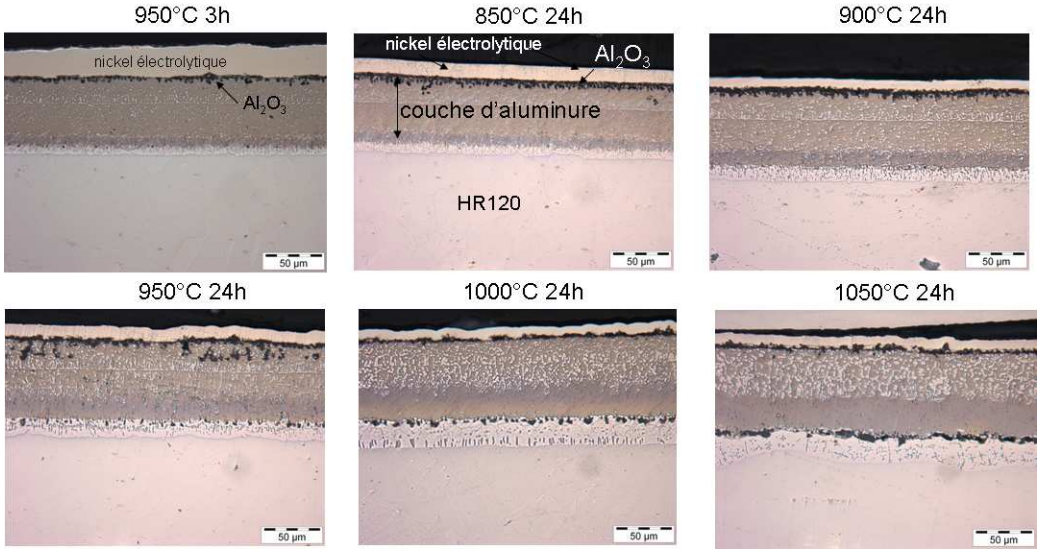


Figure V-33 : Caractérisation des échantillons de HR120 aluminisés basse activité puis oxydés 24 heures sous air à 850, 900, 950, 1000 et 1050°C avec a/ l'observation par MEB en surface b/ l'observation par MEB en section et c/ l'analyse par DRX

a/ Observations MEB en surface



b/ Observation MEB en section



c/ Caractérisation par DRX

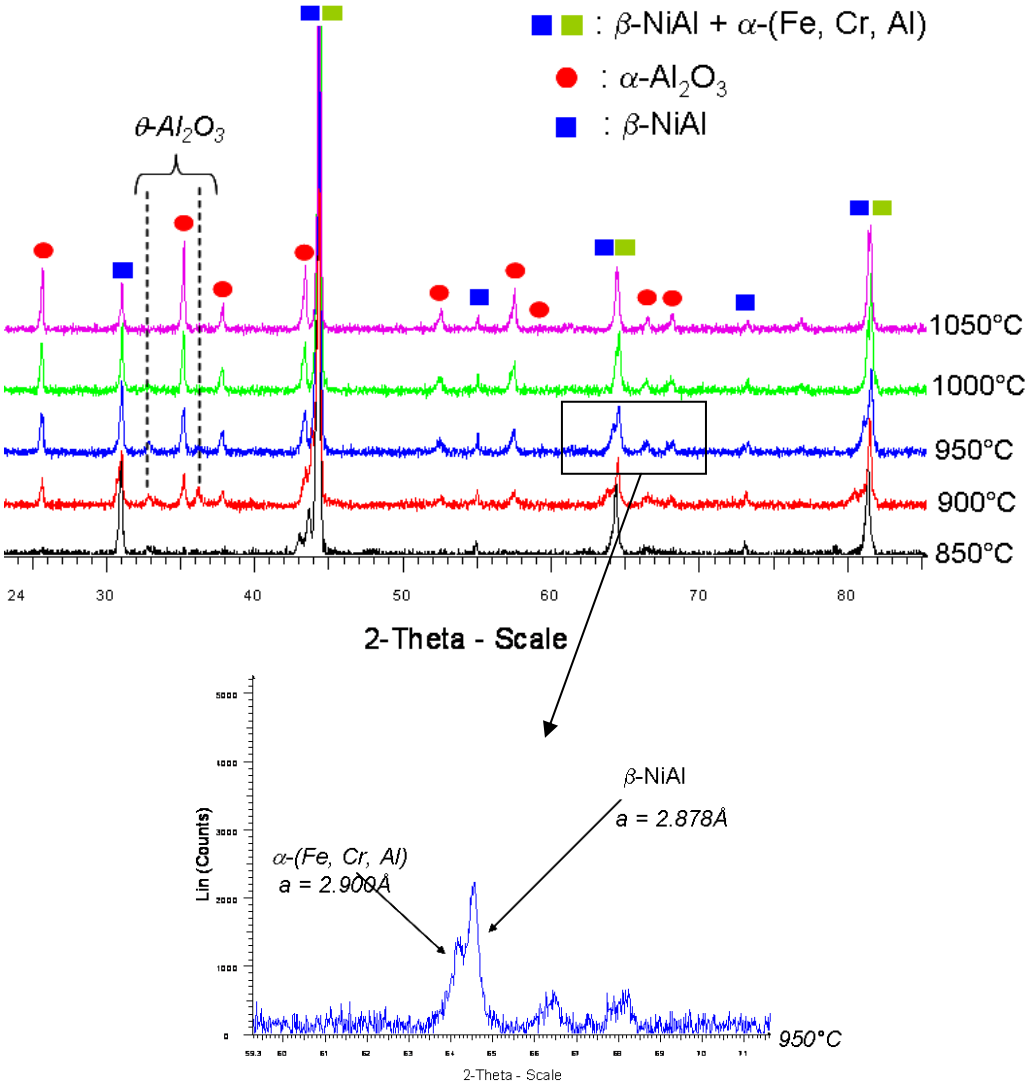


Figure V-34 : Caractérisation des échantillons de HR120 aluminisés haute activité puis oxydés 24 heures sous air à 850, 900, 950, 1000 et 1050°C avec a/ l'observation par MEB en surface b/ l'observation par MEB en section et c/ l'analyse par DRX

Les analyses compositionnelles élémentaires et par DRX permettent d'affirmer que l'alumine est l'unique oxyde qui croit en surface des échantillons durant l'oxydation.

Pour les échantillons revêtus en basse activité, les observations en surface (Figure V-33a) montrent un aspect homogène avec une couche d'alumine couvrant l'intégralité de la surface. Elles révèlent également la microstructure aciculaire en surface caractéristique d'une alumine qui croit thermiquement [23]. La taille des « whiskers » augmentent avec la température puis ils tendent à disparaitre à 1000 et 1050°C. Les spectres DRX (Figure V-33c) indiquent que la couche d'oxyde est composée d'alumine sous les formes θ et α à 900 et 950°C et uniquement sous la forme α à 1000°C et 1050°C.

La microstructure du revêtement (Figure V-33b) évolue peu durant les 24 heures d'oxydation. Entre 850 et 1000°C, il n'y a pas de phase supplémentaire qui apparait au niveau du revêtement, à l'exception de la couche d'alumine en surface. A 1050°C, une seconde phase précipite sous la couche d'oxyde avec une composition de 40% de fer, 40% de chrome et les 10% restants se répartissant entre le nickel et l'aluminium. L'analyse DRX (Figure V-33c) indique qu'il s'agit d'une phase de type σ-(Fe, Cr).

Pour les échantillons revêtus à haute activité, les observations en surface (Figure V-34a) dévoilent deux aspects de la couche d'alumine : une microstructure aciculaire et un aspect de couche compacte. La microstructure aciculaire apparait sur toute la surface à 850°C mais, à partir de 900°C, elle est mêlée à la couche compacte qui est localisée au niveau inférieur. Cette dernière représente une part de plus en plus importante de la surface avec l'augmentation de la température d'oxydation. Après 3 heures d'oxydation à 950°C, seule la microstructure aciculaire est visible. L'analyse DRX (Figure V-34c) révèlent que la nature des alumines est la même que pour le revêtement « basse activité ».

Les micrographies des revêtements après oxydation (Figure V-34b) montrent que les aluminures ne sont pas homogènes mais qu'ils contiennent des précipités. Les analyses EDS indiquent que la matrice de type NiAl est substituée par Fe et Cr et les analyses à la microsonde de Castaing des précipités conduisent à la composition $Cr_4Fe_{2,8}Al_{2,8}Ni_{0,4}$. Ces derniers sont de structure cristallographique α-(Fe, Cr, Al) comme le montre le dédoublement des pics de la phase NiAl correspondant à une phase de mode de réseau I.

La répartition des précipités diffère avec la température :

- de 850 à 950°C, ils matérialisent une limite entre le premier tiers et le reste du revêtement ;
- ils se concentrent dans les deux premiers tiers du revêtement à partir de 1000°C.

Dans le même temps, la zone d'interdiffusion évolue également avec la température : son épaisseur augmente avec la température, des nitrures d'aluminium (AlN) apparaissent à partir de 950°C au dessus de cette zone.

Les micrographies de l'échantillon oxydé pendant 3 heures à 950°C montrent son recouvrement superficiel par une couche uniforme de Al_2O_3 tandis que le revêtement est composé de la phase (Ni, Cr, Fe)Al dans laquelle on observe la présence de précipités. Après 24 heures, l'alumine ne forme plus seulement un liseré superficiel mais elle est aussi présente au sein de la couche d'aluminure. On constate, également, que le revêtement s'est épaissis et que le nombre de précipités est plus important.

De l'ensemble des observations et analyses, on peut donc déduire que le sursaut observé sur les courbes thermogravimétriques provient de l'évolution structurale du revêtement caractérisée par la précipitation lente de la phase α-(Fe, Cr, Al) par diffusion externe et dont la croissance contraint l'alumine superficielle et provoque sa fissuration.

- Essais d'oxydation en conditions sévères

Dans cette partie, les conditions sévères considérées dans le chapitre 3 pour les alliages bruts sont appliquées à l'alliage HR120 aluminisé afin de vérifier que les bonnes performances des revêtements d'aluminium sont maintenues au long terme et/ou en conditions cycliques.

.

Oxydation isotherme à 1000°C sur temps longs

Des essais sous air ont été réalisés durant 1500 et 2500 heures à 1000°C sur les échantillons revêtus haute et basse activités en aluminium. Les micrographies du revêtement après les tests et les profils de concentration sont rassemblés en Figure V-35.

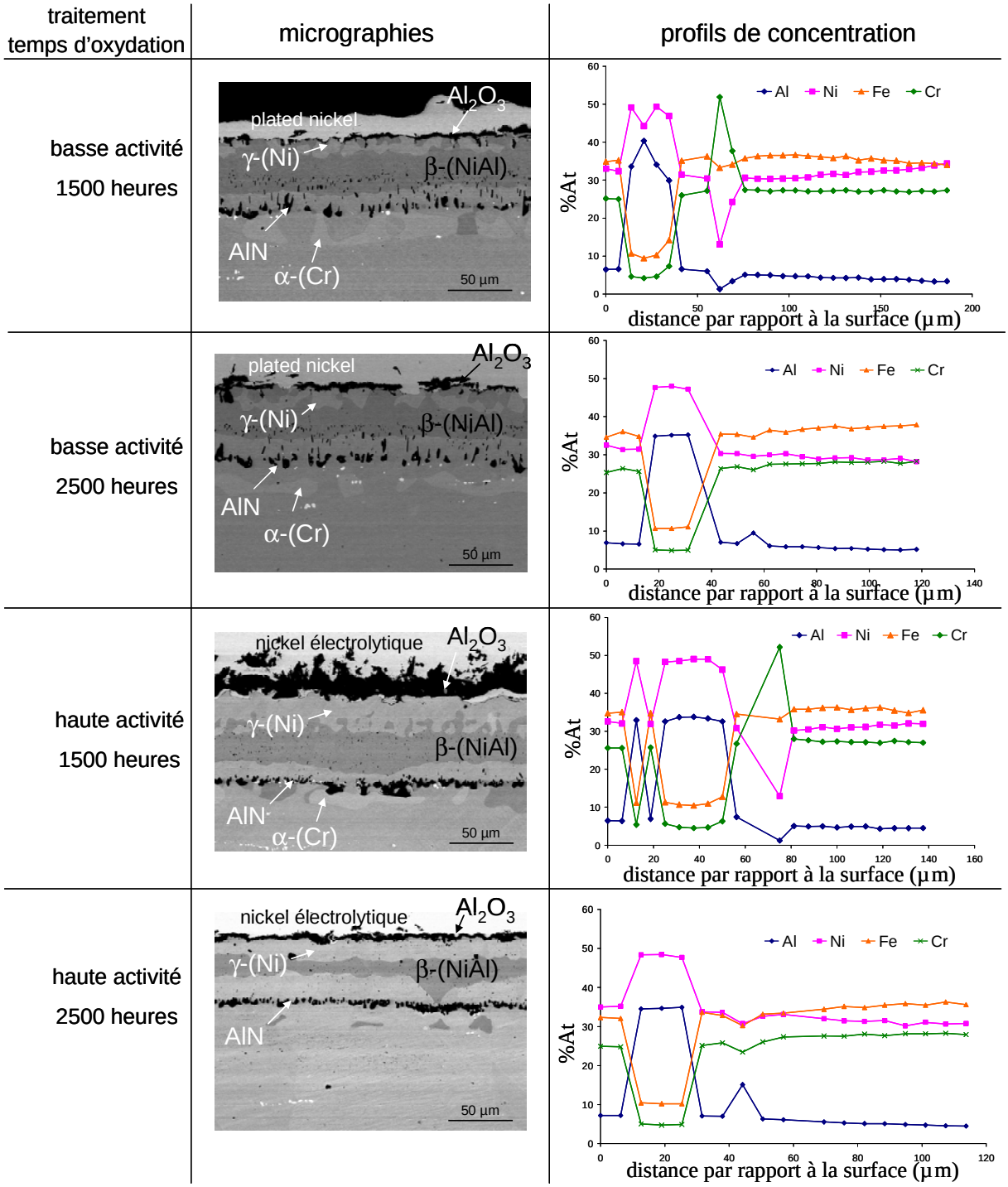


Figure V-35 : micrographies en section et profils de concentration de l'alliage HR120 aluminisé basse et haute activité, oxydé 1500 heures et 2500 heures à 1000°C

Ainsi, après 1500 heures d'oxydation, l'alumine est l'unique oxyde superficiel. Son épaisseur est variable mais va globalement de 2 à 5 µm. Sous l'oxyde, une phase non continue s'est formée dans le revêtement : elle est de type structurale γ, de composition proche de celle de l'alliage mais contenant 6-7 at.% d'aluminium. En dessous, la phase NiAl est encore présente sur une épaisseur de 30 à 35 µm sachant que l'épaisseur initiale était de 50 µm (délimitée par les nitrures). La phase (Fe, Cr) de la zone d'interdiffusion a globalement disparue. Le profil

de diffusion de l'aluminium dans l'alliage va de 6 at.% du bas de la couche NiAl à environ 2 at.% au centre de l'échantillon (250 µm de profondeur).
Les compositions des phases du revêtement basse activité et de l'oxyde n'évoluent pas entre 1500 et 2500 heures d'oxydation. Cependant, on peut noter que la couche d'alumine s'est épaissie d'environ 2 µm et que la zone continue de NiAl s'est sensiblement amincie à 20/25 µm d'épaisseur en moyenne.
Globalement, le revêtement haute activité se comporte comme celui de basse activité. La formation de l'alumine provoque l'apparition de la phase γ enrichie en aluminium dans le haut du revêtement mais cette fois-ci de façon continue. La phase NiAl reste présente sur 30 µm d'épaisseur après 1500 heures mais seulement sur 10 à 15 µm après 2500 heures. Le gradient d'aluminium va globalement de 7 à 8 at.% sous le revêtement à 2 at.% dans l'alliage.
On peut noter l'étonnante forte épaisseur de l'alumine d'environ 20 µm après 1500 heures alors qu'après 2500 heures, elle est restée de l'ordre de 5 à 7 µm. Il semble que durant le test de 1500 heures, l'oxyde ait montré des défauts d'adhérence qui ont accéléré l'oxydation.

Sur 2500 heures, à 1000°C, les deux revêtements ont montré qu'ils restaient alumino-formeurs. On peut évaluer s'il en est de même en appliquant des contraintes thermiques.

Oxydation cyclique à 1000°C

Les conditions de cyclage sont rappelées ici. Il s'agit de maintiens de 1 heure à haute température suivi d'une trempe à l'air et d'un maintien de 10 minutes à la température ambiante. Les essais ont été réalisés sur une durée de 2000 heures. Les courbes de variation de masse sont reportées en Figure V-36.

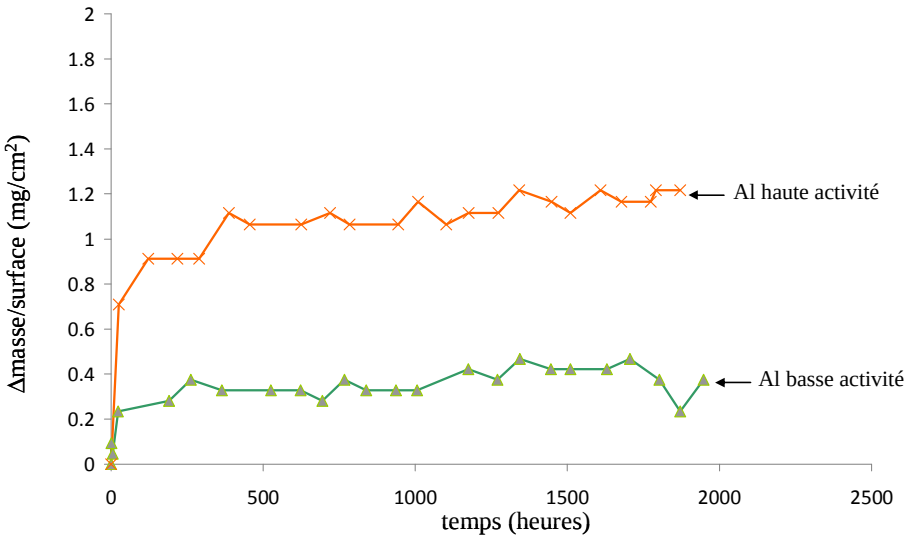


Figure V-36 : courbes de variation de masse en fonction du temps durant l'oxydation cyclique à 1000°C sous air de différents échantillons de HR120 aluminisés

Les courbes montrent deux stades dans la variation de masse durant l'essai : une prise de masse importante et rapide dans les premières heures de cyclage puis une phase stationnaire de prise de masse lente jusqu'à 2000 heures. Les échantillons n'ont pas montré de perte de masse globale. Cependant, le revêtement haute activité prend trois fois plus de masse durant les premiers cycles que le revêtement basse activité.

Le détail de l'évolution des revêtements est présenté en Figure V-37 et Figure V-38.

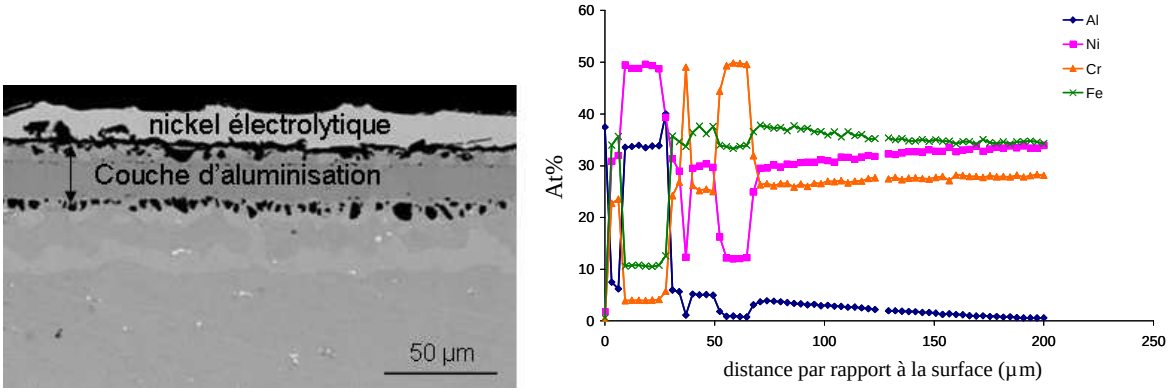


Figure V-37 : micrographie en section et profil de concentration après aluminisation basse activité et oxydation cyclique à 1000°C durant 2000 heures sous air sec

Après 2000 heures de cyclage, le revêtement basse activité conserve sa nature alumino-formeuse. Comme lors de l'oxydation isotherme, la phase γ se forme en surface sous la forme de blocs disjoints. La couche de NiAl est restée présente avec une épaisseur équivalente à

l'initiale. Au niveau de la couche d'alumine, on peut percevoir des morceaux de couche desquamée mais, globalement, l'épaisseur est restée faible et égale à 5 µm environ.

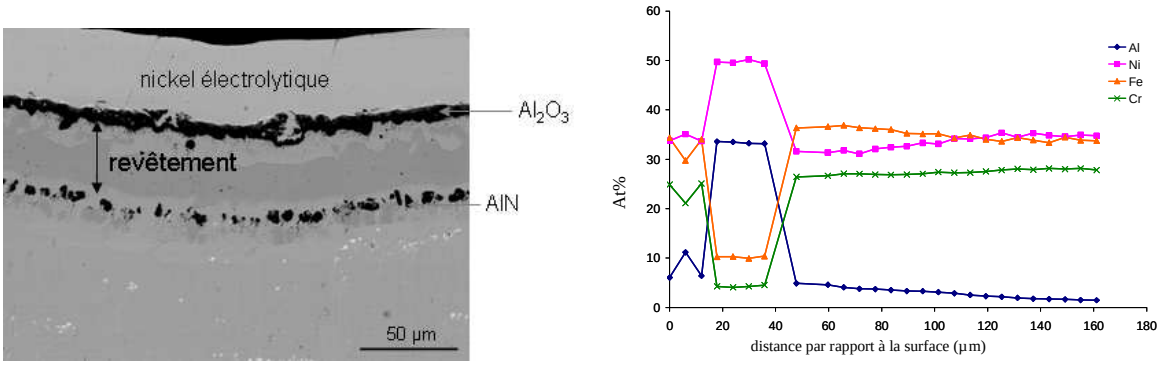


Figure V-38 : micrographie en section et profil de concentration après aluminisation haute activité et oxydation cyclique à 1000°C durant 2000 heures sous air sec

Concernant le revêtement haute activité, la consommation de la phase NiAl, par le haut du revêtement (oxydation) et par le bas (diffusion) se fait de façon plus rapide qu'en basse activité. En effet, la proportion de phase γ représente environ 1/3 du revêtement initial de $NiAl_3$ et l'épaisseur de la couche d'oxyde atteint 10 µm.

Le revêtement d'aluminium basse activité montre une durée de vie assez élevée. Il est donc intéressant de connaitre sa limite de résistance dans ces conditions drastiques. L'alliage revêtu NiAl a donc été testé jusqu'à ce qu'un changement de régime d'oxydation soit observé (Figure V-39 et Figure V-40).

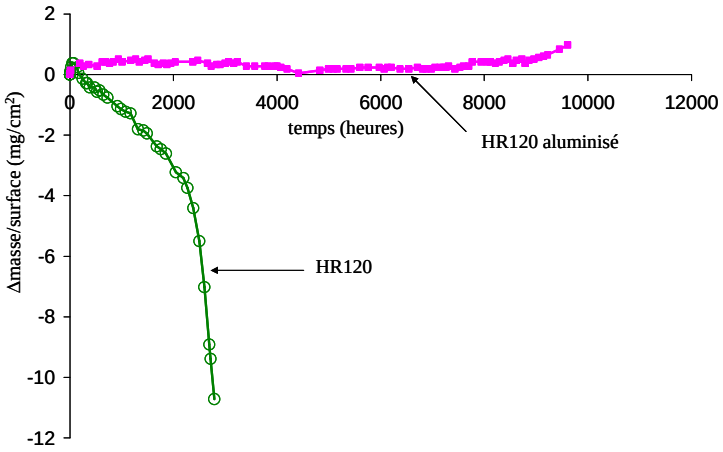


Figure V-39 : courbes de variation de masse en fonction du temps durant l'oxydation cyclique à 1000°C sous air du HR120 non revêtu et aluminisé basse activité

L'échantillon revêtu a résisté à ces conditions cycliques durant 9600 heures environ. A ce stade, l'alliage commence à retrouver un caractère chromino-formeur comme le montre

l'augmentation de la prise de masse en fin d'essai et la présence de chromine sur la micrographie de la Figure V-40.

Sa comparaison à l'alliage HR120 non revêtu met clairement en évidence le bénéfice apporté par le revêtement NiAl sur la résistance de la couche d'oxyde aux chocs thermiques.

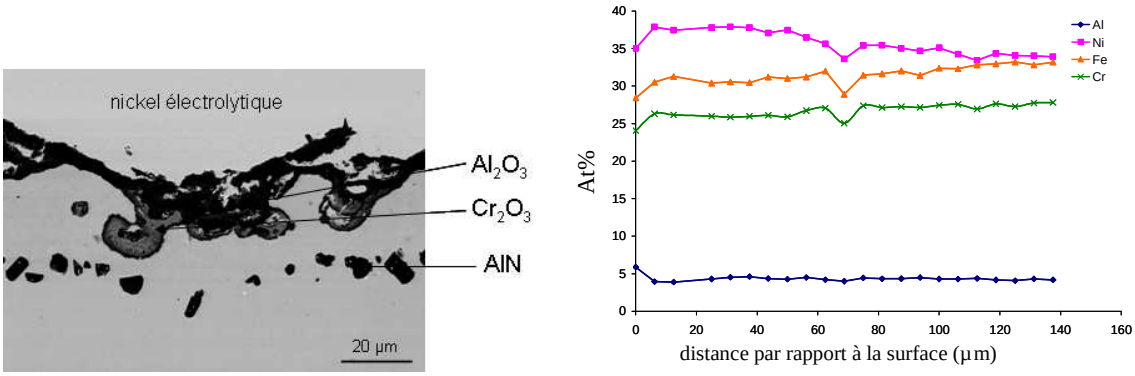


Figure V-40 : micrographie en section et profil de concentration après aluminisation basse activité et oxydation cyclique à 1000°C durant 9600 heures sous air sec

La micrographie et le profil élémentaire caractéristique du revêtement indiquent que la composition s'est quasiment homogénéisée sous la couche d'alumine. La phase NiAl a totalement disparu au profit de la phase γ. L'aluminium s'est répartie dans l'échantillon de 500 µm d'épaisseur à une teneur de 4 à 5 at.%.

- Essais d'oxydation sous air des échantillons revêtus par Al/Si[4]

Les échantillons aluminisés/siliciurés par les mélanges Al_xSi_y ont été oxydés sous air à 1050°C durant 100 heures. Les courbes de prises de masse sont représentées en Figure V-41.

[4] Les échantillons étamés puis aluminisés n'ont fait l'objet de traitement d'oxydation car les épaisseurs des diverses couches et les teneurs en Sn ne sont pas optimisées

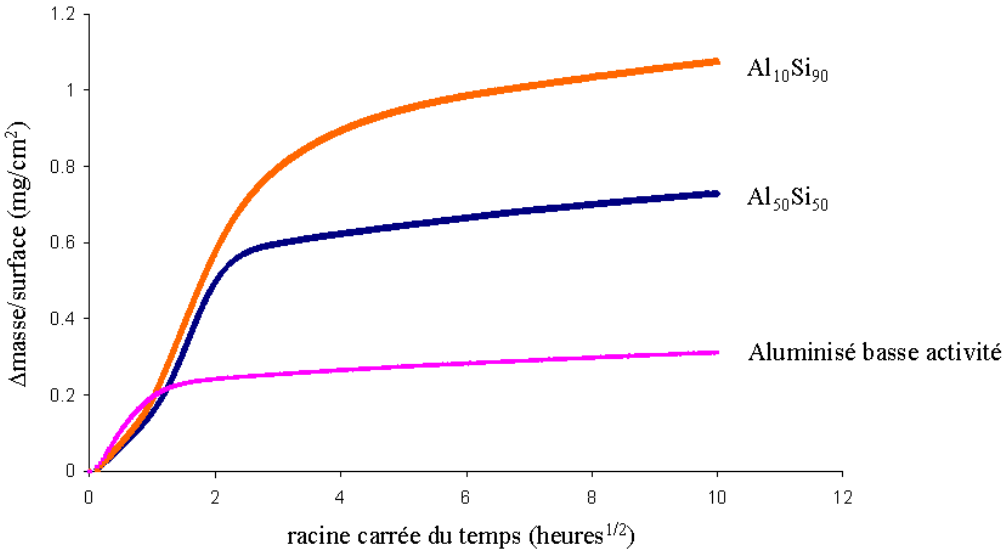


Figure V-41 : courbes thermogravimétriques d'oxydation à 1050°C durant 100 heures sous air sec de l'alliage HR120 aluminisé par des masteralloy de type Al_xSi_y

On constate que les échantillons revêtus par $Al_{10}Si_{90}$ et $Al_{50}Si_{50}$ ont pris beaucoup plus de masse que l'échantillon aluminisé basse activité. Cette différence s'est faite dans les 3 à 4 premières heures d'oxydation lors de la période de croissance de l'alumine de transition. Ensuite, les vitesses d'oxydation des échantillons restent semblables en période stationnaire.

L'aspect des revêtements après oxydation est montré en Figure V-42.

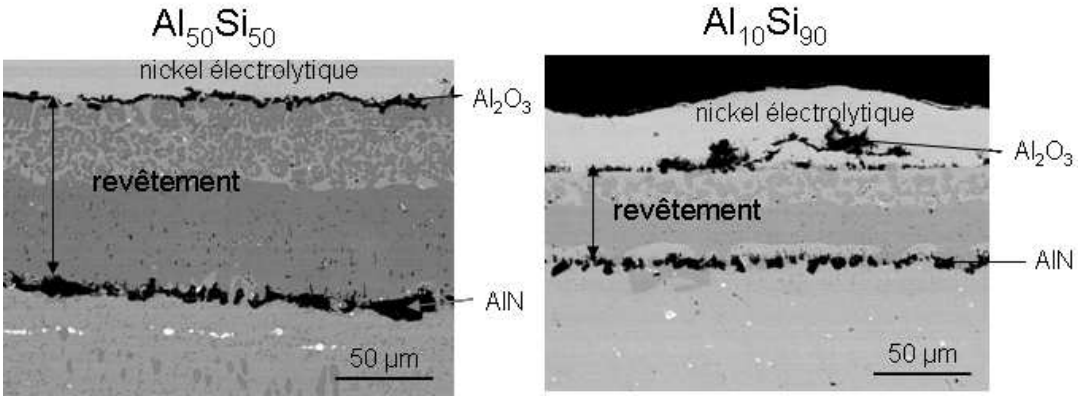


Figure V-42 : sections metallographiques de l'alliage HR120 après aluminisation par le masteralloy $Al_{50}Si_{50}$ et $Al_{10}Si_{90}$ et oxydation 100 heures à 1050°C

Les revêtements ont tous évolué de façon similaire durant l'oxydation. Les revêtements de Al_5FeNi et de NiAl sont devenus une seule couche de NiAl contenant la phase γ-Ni discontinue sur la première moitié du revêtement. Cette microstructure après oxydation est très similaire à celle obtenue par les aluminisations « standard ».

V.3. Discussion

Les précédentes parties de ce chapitre rassemblent l'ensemble des travaux relatifs au développement de revêtements protecteurs par pack-cémentation sur l'alliage HR120. Il y est décrit les résultats de dépôt de chrome et d'aluminium, d'optimisation de ces dépôts standards par la réalisation de codépôts Cr-Si, Al-Si et Sn-Al ainsi que les essais d'oxydation menés sur l'alliage HR120 revêtu. Cette partie est consacrée à la discussion de ces résultats.

V.3.a. *Revêtements à base de chrome*

Les conditions standard de dépôt, effectué à partir d'un alliage donneur $Cr_{70}Fe_{30}$, ont permis la formation d'une solution solide α-(Cr, Fe, Ni) dont la composition est conforme à l'équilibre entre phases existant dans le système Fe-Cr-Ni.

Avec une teneur superficielle de 60% en chrome (Figure V-17), on observe une détérioration de la résistance en oxydation comme cela est signalé dans la littérature pour les alliages dont la teneur en chrome est supérieure à 30 at.% [24, 25, 26]. Les mauvaises performances de ces alliages riches en chrome sont associées à une croissance trop rapide de la chromine qui s'avère soumise à des contraintes de croissance rendant cette couche d'oxyde peu adhérente. Une succession de cycles croissance/desquamation caractérise l'oxydation de ces revêtements (Figure V-28).

Aussi, l'alliage HR120 semble optimisé du point de vue de la teneur en chrome. Toutefois, l'existence d'un réservoir de chrome localisé à la surface des pièces reste une option intéressante si l'adhérence de la couche d'oxyde est améliorée. Dans cette optique, un ajout de silicium accompagné de celui d'un élément actif peut être envisagé [27, 28]. Dans le temps imparti, seul le codépôt chrome/silicium a été réalisé. Le silicium est ajouté délibérément en quantité faible pour éviter que la formation de SiO_2 en grande quantité n'ait un effet délétère sur l'action des catalyseurs déposés ultérieurement à la surface. Les calculs thermodynamiques ont montré la faisabilité de ce revêtement. L'ajout contrôlé a pu être réalisé par l'emploi d'une part de donneurs à forte activité en silicium et peu activés par $CrCl_3$, et d'autre part d'un donneur à faible activité en silicium mais activé par NH_4F. Dans les deux cas, l'objectif a été atteint. Les performances en oxydation ont pu être évaluées. Les résultats montrent qu'une couche de SiO_2 continue n'est pas obtenue mais que parallèlement la constante cinétique est diminuée, un résultat en accord avec ce qui avait été imaginé [29, 30, 31]. De plus, des desquamations de la couche d'oxyde sont clairement mises en évidence comme c'est le cas d'autres alliages enrichis en silicium [29] mais dépourvus d'éléments

actifs. Aussi, l'étape ultérieure serait d'introduire des éléments actifs par pack-cémentation [32] ou en deux étapes faisant intervenir l'implantation ionique par exemple [33].

V.3.b. *Revêtements à base d'aluminium*

Le traitement standard a pu être réalisé avec toutefois l'apport de quelques variantes basées sur les résultats des calculs prédictifs. En effet, ceux-ci tendent à montrer que les halogénures ammoniés classiquement utilisés se décomposent en diazote et en acide de l'halogène correspondant. Bien que la littérature ne signale pas la formation de nitrure associée à un effet délétère sur le comportement mécanique ou en oxydation, il a semblé nécessaire de nous prémunir de leur formation. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser l'agent activant $CrCl_3$.

Les résultats ont montré que l'aluminisation basse activité de l'alliage nickel-fer-chrome HR120 conduit à la croissance de β-NiAl comme aluminure stable dans la gamme de température 850-1050°C. Ainsi, malgré la présence en grande quantité de chrome et de fer, on retrouve un résultat semblable à ce qui peut être obtenu sur les superalliages base nickel γ/γ' [34, 35].

L'aluminisation haute activité a conduit à la croissance de la phase Al_3Ni. L'instabilité de cette dernière a la température de service (pour T>850°C) se traduit par une réorganisation des éléments lorsque que ces revêtements sont placés en oxydation à partir de 850°C (Figure V-43).

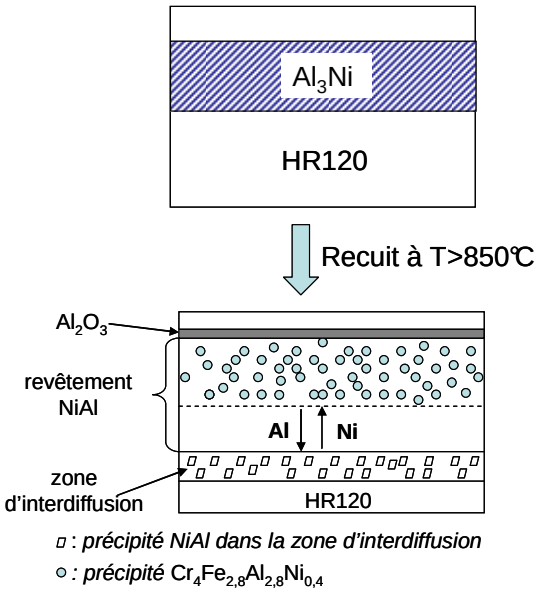


Figure V-43 : Schéma représentant l'évolution du revêtement d'aluminisation haute activité durant l'oxydation sous air au-delà de 850°C

Sur les premières heures d'oxydation, le revêtement Al_3Ni évolue vers une phase NiAl dans laquelle précipite une phase α-(Fe, Cr, Al). Ce changement s'accompagne d'un

épaississement du revêtement. La formation de NiAl résulte de la diffusion des éléments du substrat notamment du nickel au détriment du chrome et du fer. Il s'ensuit la formation d'une couche d'interdiffusion Fe-Cr sous la couche de NiAl comme c'est le cas du revêtement basse activité.

L'optimisation du revêtement nous a conduits à considérer des ajouts d'étain et de silicium. Même si l'introduction d'étain s'avère intéressante car il a montré des caractéristiques bénéfiques sur la résistance au Metal Dusting, l'étude de revêtement dopé en cet élément n'est qu'anecdotique dans notre travail. Celui-ci s'est focalisé uniquement sur la détermination des conditions de pack-cémentation optimale à son introduction dans un revêtement d'aluminisation. Les résultats montrent que cet objectif est atteint. A ce stade, il reste à optimiser les durées des deux étapes de traitement de façon à régler la teneur finale en étain.

Dans l'optique d'augmenter sensiblement la teneur en silicium des revêtements d'aluminisation, les essais de pack-cémentation ont été réalisés dans les conditions les plus favorables. Il convient de rappeler que les prévisions thermodynamiques montrent que les halogénures d'aluminium constituent les composés majoritaires de la phase gazeuse produite à partir des alliages binaires Al_xSi_y même dans le cas des alliages les plus chargés en silicium.

Les essais ont montré que le co-dépôt est réalisable en une seule étape et que les conditions choisies permettent d'obtenir un enrichissement d'environ 4 at.%. Les deux mélanges utilisés en tant qu'alliage donneur contiennent du silicium pur et un liquide constitué de 35% de silicium et 65% d'aluminium et sont caractérisés par les mêmes valeurs d'activité élémentaire relatives au silicium et à l'aluminium. Au regard des gradients d'activité entre le mélange et HR120, les deux donneurs devraient conduire au même revêtement. En réalité, on constate que les deux revêtements sont différents et cela doit être probablement imposé par la conservation du bilan matière. Plus précisément, le mélange le plus riche en aluminium conduit à un revêtement où la phase la plus externe est composée d'une phase particulièrement riche en aluminium. A ce stade, il est difficile de statuer sans ambigüité sur le mécanisme de croissance de ces revêtements, mais il est clair qu'en présence d'un mélange $Al_{50}Si_{50}$, l'alliage HR120 est en contact système donneur liquide à 80%vol. Aussi, on ne peut pas mésestimer l'apport de matière par la phase liquide dans le processus de dépôt.

.

V.3.c. *Comportement en oxydation des échantillons aluminisés de façon standard*

Les échantillons ont été testés en conditions isotherme et cyclique. Les valeurs de k_p déduites des courbes thermogravimétriques au temps court (1 heure) et au temps long (100 heures) ont

été regroupés dans une représentation « ln (k_p) » en fonction de 1/T. Elles y sont comparées aux valeurs mesurées par Brumm et Grabke [36] sur NiAl pur et aux données relatives aux alliages alumino-formeurs regroupées par Hindam et Whittle [37] (Figure V-44). Brumm et Grabke ont démontré que la croissance de l'alumine sur NiAl se fait selon deux régimes successifs correspondant à la croissance des alumines métastables de type θ ou γ dans les premiers temps d'oxydation puis à celle de l'alumine stable α sur le long terme. Le passage de l'un à l'autre se fait d'autant plus rapidement que la température d'oxydation est élevée.

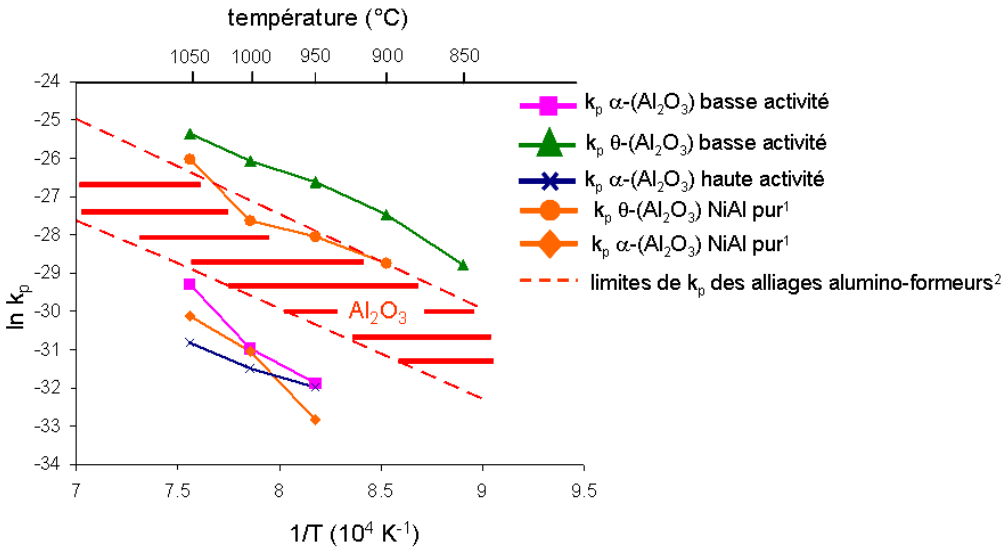


Figure V-44 : logarithme de kp en fonction de 1/T pour les valeurs relevées à t < 1 heure et pour les temps longs dans le cas du HR120 aluminisé, de NiAl pur[1] [36] et des alliages alumino-formeurs[2] [37]

La variation linéaire des valeurs de constantes mesurées aux temps courts démontre qu'elles sont caractéristiques de la même alumine de transition qui a été identifiée comme étant θ-Al_2O_3. Elles sont légèrement supérieures à celles trouvées par Brumm et Grabke mais restent du même ordre de grandeur. De même, les valeurs expérimentales concernant l'alumine stable de type α sont toutes dans le set de valeurs caractéristiques de NiAl pur et sont inférieures aux données retirées du diagramme d'Hindam et Whittle.

Finalement, au regard des valeurs de constantes paraboliques déterminées sur l'alliage HR120 aluminisé basse/haute activité (lors de la croissance de l'alumine α) et non revêtu (3. 10^{-12} à 1050°C) il apparaît que l'aluminisation améliore les performances de l'alliage HR120 à haute température en diminuant la vitesse d'oxydation d'un à deux ordres de grandeur selon le revêtement et la température.

Expérimentalement, on constate que le temps nécessaire à la transition θ→α est plus court (Tableau V-13). Ceci est dû à la présence de fer et de chrome en substitution dans β-(NiAl) ou sous forme de précipités α-(Fe, Cr, Al). Ce phénomène est principalement attribué au fait que

la croissance de la forme hexagonale de l'alumine est favorisée par la présence de germes de chromine [36,38], de même structure cristallographique.

temps de passage des alumines de transition à l'α-(Al_2O_3) (heures)			
température	$Ni_{50}Al_{50}$ [36]	NiAl-15Cr [36]	(Ni, Fe, Cr)Al
950℃	**>1000**	**100**	**40-60**
1000℃	**200-300**	**1**	**3-4**
1050℃	**40-60**	**0**	**1-2**

Tableau V-13 : Temps de passage de la croissance d'alumines de transition à la croissance de l'alumine a durant l'oxydation de Ni50Al50 [36], NiAl-15Cr [36] et (Ni, Fe, Cr)Al (ces travaux)

Par ailleurs, et toujours à cause du fer et du chrome, la consommation de l'aluminium contenu dans le revêtement suite à la diffusion dans l'alliage ou par oxydation ne conduit pas à la formation de la phase γ'-Ni_3Al, comme c'est le cas des superalliages base nickel. On assiste à la croissance de σ-(Fe, Cr) avant la transformation en la phase γ. Ce résultat est proche de celui de *Gleeson et al.* [39, 40] dont l'étude à 1100°C, d'alliages ternaires NiAlCr de microstructure β-(NiAl) + α-(Cr), a montré une telle évolution aboutissant à l'équilibre β-(NiAl) + γ-(Ni).

Des tests plus drastiques faisant intervenir des durées plus longues ont été effectués. L'évolution du système oxyde-revêtement-alliage en fonction du temps d'oxydation et des transformations de phase qui se produisent est représentée en Figure V-45 où la répartition de l'aluminium entre les différentes phases est schématisée.

La partie de l'aluminium qui a diffusé dans l'alliage est obtenue en déduisant les quantités d'aluminium présentes dans le revêtement et l'oxyde, de la quantité totale initialement déposée.

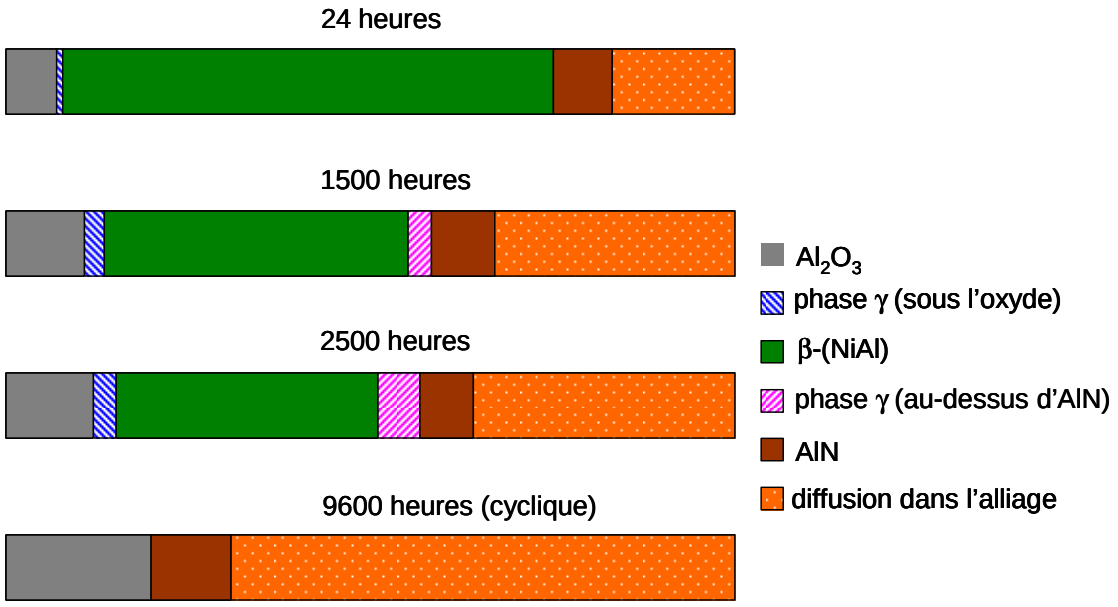


Figure V-45 : répartition de l'aluminium (en % atomique), déposé par aluminisation basse activité, entre les différentes phases en fonction du temps d'oxydation à 1000°C

Cette représentation met en lumière le fait que l'alumine concentre une faible proportion de l'aluminium déposé avec environ 10 at.% après 2500 heures et environ 20 at.% après 9600 heures dans les conditions d'oxydation cyclique pour 15 mg/cm^2 de dépôt soit 50 µm de NiAl initial.

Donc, la plus grande part de l'aluminium finit par diffuser dans l'alliage. Après 1000 à 2000 heures, 50 at.% environ de l'aluminium est encore présent dans la phase NiAl mais après disparition de cette phase, les trois quarts sont en solution dans la matrice γ de l'alliage.

On peut noter également que la présence d'azote dans l'alliage « bloque » une quantité constante de l'aluminium sous la forme d'AlN (7 à 8 at.%) et que les nitrures restent stables jusqu'à près de 10000 heures à 1000°C.

La durée de vie de l'alliage HR120 est *a priori* allongée d'environ 10000 heures à 1000°C sous air. Cependant, il faut également prendre en compte la notion de l'épaisseur de la plaque dans l'évaluation de la durée de vie. En effet, avec une plaque de 500 µm, l'épaisseur du revêtement (environ 30 µm) n'est pas négligeable et donc la diffusion de l'aluminium dans l'alliage implique la présence d'une proportion relativement élevée d'aluminium (5 at.% après homogénéisation). Cette quantité est proche de celle suffisante pour continuer à conférer un caractère alumino-formeur à l'alliage [41] après disparition du revêtement (phase NiAl) et donc rallonge sa durée de vie par rapport à une plaque plus épaisse.

Pour augmenter la durée de vie du système alliage-revêtement, deux voies peuvent être suggérées :

- le développement d'une barrière de diffusion entre le substrat et le revêtement,
- l'augmentation d'épaisseur du revêtement de façon à saturer la matrice γ en aluminium et atteindre les conditions d'équilibre entre cette dernière et la phase NiAl. Il faut toutefois s'assurer que la teneur en aluminium dans l'alliage ne soit pas préjudiciable à sa tenue mécanique.

V.3.d. *Comportement en oxydation des échantillons revêtus par Al-Si*

La présence de silicium dans les aluminures entraine une forte prise de masse initiale durant l'oxydation. Ce phénomène peut résulter d'une augmentation de la vitesse de croissance de l'alumine de transition ou de l'oxydation aux joints de grains et aux interfaces NiAl/précipités Cr_xSi_y. Ensuite, durant l'étape stationnaire la vitesse est équivalente à celle mesurée sur les échantillons aluminisés de façon standard. Le silicium n'apporte pas d'amélioration notable contrairement à ce qu'y a pu être observé par Zandrahimi *et al.* [42].

Conclusion

La chromisation de l'alliage HR120 permet de développer un revêtement constitué d'une phase α-(Cr, Fe, Ni) qui montre une mauvaise résistance à l'oxydation principalement par le manque d'adhérence de la couche d'oxyde. L'optimisation de ce revêtement a conduit a l'insertion de quelques pourcents de silicium en solution solide dans le revêtement qui a permis de diminuer la constante cinétique mais pas d'améliorer l'adhérence de la couche de chromine.

L'aluminisation de l'alliage HR120 conduit à la formation d'un revêtement β-(NiAl) avec la substitution du nickel par le fer et le chrome et la précipitation de α-(CrFeNiAl) dans le cas du dépôt de haute activité. L'oxydation de l'alliage ainsi revêtu conduit à la croissance initiale de l'alumine dite de transition γ-Al_2O_3 puis à celle de l'alumine stable α-Al_2O_3 sur le long terme. Ceci permet de diminuer nettement la vitesse de prise de masse et d'améliorer la résistance aux chocs thermiques. La diffusion de l'aluminium dans l'alliage reste suffisamment lente pour conserver la phase β-(NiAl) jusqu'à au moins 2500 heures à 1000°C.

Le codépôt Al et Si se fait en une étape à partir de masteralloy Al_xSi_y. Cela permet d'ajouter quelques pourcents de silicium sous la forme de précipités de siliciures de chrome dans l'aluminure mais qui n'ont pas d'effet important sur la cinétique au long terme.

Enfin, le codépôt Sn et Al passe par une première étape de dépôt d'étain par pack-cémentation, une seconde étape de dépôt électrolytique de nickel et, finalement, l'aluminisation. On obtient, par ce procédé, une première couche composée de Ni_3Sn_2 et, en surface, NiAl.

Tableau V-14 : Synthèse des conclusions relatives aux résultats présentés dans le chapitre V

Partie	Conclusions
Revêtements de chromisation	- La chromisation standard de l'alliage HR120 conduit à la croissance d'un revêtement de phase α-(Fe, Cr, Ni). - L'optimisation de ce revêtement est possible par l'ajout de silicium par codépôt en une ou deux étapes.
Comportement en oxydation de l'alliage HR120 chromisé	- Sous air, l'alliage HR120 chromisé se caractérise par une vitesse d'oxydation élevée et une mauvaise adhérence de sa couche d'oxyde. - La présence de silicium permet de diminuer la vitesse d'oxydation mais pas d'améliorer l'adhérence de la couche.
Revêtements d'aluminisation	- L'aluminisation standard de l'alliage HR120 conduit à la croissance d'un revêtement de phase β-(Ni, Fe, Cr)Al. - Les calculs thermodynamiques prédictifs ont montré que le codépôt d'aluminium et de silicium est réalisable en une étape tandis que celui d'aluminium et d'étain est réalisable en deux étapes.
Comportement en oxydation de l'alliage HR230 aluminisé	- Le revêtement d'aluminisation permet de diminuer la vitesse d'oxydation de l'alliage par la croissance d'une couche de α-(Al_2O_3) sur le long terme. - La durée de transition des alumines métastables à l'alumine stable est diminuée par la présence de chrome en solution solide dans le revêtement. - Ce revêtement augmente la durée de vie de la pièce d'environ 10 000 heures à 1000°C. - La diffusion de l'aluminium est le phénomène limitant la durée de vie du revêtement.

Réferences Bibliographiques

[1] OUTOKUMPU RESEARCH, "HSC Chemistry for Windows 5.1", (2003)

[2] OUTOKUMPU RESEARCH, "HSC Chemistry for Windows 2.0", (1994)

[3] "JANAF Thermochemical Tables," 3ème édition, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **14**, (1985)

[4] I. BARIN, "Thermochemical Data of Pure Substances", 3ème édition, Vol. I et II, (1995)

[5] V.A. RAVI, P.A. CHOQUET, R.A. RAPP, *"Oxidation of High-Temperature Intermetallics"*, TMS, Warrendale, PA, 127 (1989)

[6]M.A. HARPER, R.A. RAPP, *Oxidation of Metals*, **42**, 303 (1994)

[7] E. DUGORD, H.P. LIEURADE, P.Y. CHEVALIER, B. CHEYNET, C. BOHER, La revue de Métallurgie CIT/ Science et Génie des Matériaux, 1563 (1996)

[8] S.C. KUNG, R.A. RAPP, *Oxidation of Metals*, **32**, 89 (1989)

[9] L. COUTURE, Etude des alliages réfractaires en présence des sels alcalins sous atmosphère syngas à 900°C, Thèse de l'Université de Genoble (2011)

[10] G. LEPRINCE, "Etude des codépôts aluminium - Hafnium et du dépôt d'yttrium par voie thermochimique : contribution à l'élaboration de feutres métalliques Ni-Cr-Al et Ni-Cr-Al-Hf", Thèse à l'Université d'Orléans, (1989).

[11] G. BEN ABDERRAKIK, G. MOULIN, A. M. HUNTZ, *Oxidation of Metals*, **33**, 191 (1989)

[12] F. ZAMOUM, T. BENLAHARCHE, N. DAVID, R. PODOR, M. VILASI, *Intermetallics*, **16**, 498 (2008)

[13] Y. DU, J.C. SCHUSTER, *Journal of Phase Equilibria*, **21**, 281 (2000)

[14] J.P. FOURNES, R. MORBIOLI, US patent 5,068,127 (1991)

[15] G.W. GOWARD, L.W. CANNON, *Transactions of the ASME*, **110**, 150 (1987)

[16] C. GEERS, M. SHÜTZE, Proceedings of Corrosion 2011, NACE, Houston, Texas (2011)

[17] Z.D. XIANG, P.K. DATTA, *Material Science and Engineering A*, **356**, 136 (2003)

[18] THADDEUS B. MASSALSKI, "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd Edition, ASM, Materials Park, Ohio (1990)

[19] G.V. RAYNOR, V.G. RIVLIN, *Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys*, Institute of Metals, London, 316 (1988)

[20] C. DURET ET R. PICHOIR, « Coatings for High Temperature Applications », éd. E. Lang, 33 (1983)

[21] H.E. EVANS, D.A. HILTON, R.A. HOLM AND S.J. WEBSTER, *Oxidation of Metals*, **19,** 1 (1983)

[22] DIOP I., communication personnelle

[23] G.C. RYBICKI and J.L. SMIALEK, *Oxidation of Metals*, **31**, 275 (1989)

[24] C. S. GIGGINS AND F. S. PETTIT, *Transactions of the AIME*, **245**, 2495 (1969)

[25] G.R. WALLWORK, *Reports on Progress in Physics*, **39**, 401 (1976)

[26] C. WOOD, I.G. WRIGHT, T. HODGKIESS, D.P. WHITTLE, *Werkstoffe und Corrosion*, **11**, 900 (1970)

[27] D.L. DOUGLASS, J.S. ARMIJO, *Oxidation of Metals*, **2**, 207 (1970)

[28] R.C. LOBBE, J.A. SASSE, H.E. EVANS, *Material Science Technology*, **5**, 828 (1989)

[29] A.M. HUNTZ, V. BAGUE, G. BEAUPLE, C. HAUT, C. SEVERAC, P. LECOUR, X. LONGAYGUE, F. ROPITAL, *Applied Surface Science*, **207**, 255 (2003)

[30] F.H. STOTT, F.I. WEI, *Oxidation of Metals*, **31**, 369 (1989)

[31] S.N. Basu, G.Y. Yurek, *Oxidation of Metals*, **36**, 281 (1991)

[32] R. BIANCO, M.A. HARPER, R.A. RAPP, *JOM*, **43**, 20 (1991)

[33] C. CHOUX, A.J. KULINSKA, S. CHEVALIER, *Intermetallics*, **16**, 1 (2008)

[34] G.W. GOWARD, D.H. BOONE, *Oxidation of Metals*, **3**, 475 (1971)

[35] H. SVENSSON, J. ANGENETE, K. STILLER, *Surface Coating Technology*, **177**, 152 (2004)

[36] M. W. BRUMM, H. J. GRABKE, *Corrosion Science*, **33**, 1677 (1992)

[37] H. HINDAM, D. P. WHITTLE, *Oxidation of Metals*, **18**, 245 (1982)

[38] P. LAMESLE, M. VILASI, P. STEINMETZ, J.M. CLAUDE, *Materials Science Forum*, **251**, 171 (1997)

[39] B. GLEESON, W.H. CHEUNG, D.J. YOUNG, *Corrosion Science*, **35**, 923 (1993)

[40] D. PRAJITNO, B. GLEESON, D. J. YOUNG, *Corrosion Science*, **39**, 639 (1997)

[41] G.R. WALLWORK, A.Z. HED, *Oxidation of Metals*, **3,** 171 (1971)

[42] M. ZANDRAHIMI, J. VATANDOOST, H. EBRAHIMIFAR, *Oxidation of Metals*, **76**, 347 (2011)

Conclusion générale

Les travaux réalisés dans cette thèse ont contribué à caractériser le comportement en oxydation sous air entre 650 et 1050°C des alliages chromino-formeurs HR120 et HR230, à développer sur l'alliage HR120 des revêtements protecteurs par la technique de pack-cémentation et à étudier le comportement en oxydation de l'alliage revêtu. Cette étude s'est inscrite au sein du projet LokiR dont l'objectif était d'optimiser le procédé de vaporéformage par le développement de nouveaux réacteurs/échangeurs microstructurés.

Dans la première partie de cette étude, les essais thermogravimétriques ont montré que les cinétiques d'oxydation en conditions isothermes entre 650 et 1050°C sous air sont globalement similaires pour les deux alliages. En effet, leurs cinétiques obéissent à une loi de type parabolique sur l'ensemble de la gamme de températures. Ce comportement s'explique par le fait que la vitesse d'oxydation soit limitée par la diffusion des espèces au travers d'une couche d'oxyde dense. Celle-ci est composée en grande majorité de chromine surplombée d'un liseré de spinelle de type $MnCr_2O_4$. Leurs constantes cinétiques (k_p) présentent des valeurs proches mais qui sont sensiblement plus faibles dans le cas de l'alliage HR230. De plus, la comparaison par rapport aux données bibliographiques confortent que ces nuances ont les vitesses d'oxydation parmi les plus faibles pour des alliages de type chromino-formeur. L'étude révèle toutefois certaines différences de comportement en oxydation liées à des différences compositionnelles. Ainsi, l'alliage HR230 possède une interface oxyde/alliage circonvoluée s'apparentant à du « pegging » qui confère une meilleure adhérence à sa couche d'oxyde et donc une plus grande longévité dans des conditions cycliques par rapport à l'alliage HR120. Ce comportement pourrait être dû à la présence d'un élément réactif : le lanthane, ou à une modification du sens de croissance de l'oxyde. Contrairement à l'alliage HR230, l'alliage HR120 (1 wt.% de silicium) développe un liseré continu de SiO_2 à son interface avec la couche de chromine entre 950 et 1050°C conférant une énergie d'activation de 150 $kJ.mol^{-1}$ au processus de croissance de la couche dans cette gamme de température au lieu des 270 $kJ.mol^{-1}$ habituellement obtenus et caractéristiques de la diffusion du chrome dans Cr_2O_3. L'application d'un modèle simple de diffusion sur les profils de déchromisation des alliages durant leur oxydation a permis de déterminer des valeurs approchées des coefficients d'interdiffusion du chrome à 1000°C qui apparaissent sous-estimées au vu des valeurs de la bibliographie. En faisant l'hypothèse que la fin de vie de la pièce intervient lorsque le flux de chrome est insuffisant pour alimenter la couche de chromine, le modèle permet d'estimer une durée de vie de l'alliage HR120 à 1000°C d'environ 8 années.

Pour approfondir l'étude du comportement en oxydation des deux nuances d'alliage, nous nous sommes concentrés sur le mécanisme de croissance de la couche de chromine et donc sur la nature du défaut majoritaire qui y est présent. Cela a été rendu possible par l'utilisation couplée de techniques de marquage (à l'or et isotopique), révélant le sens de croissance de la couche, et de la photoélectrochimie, révélant la nature semi-conductrice de la couche. Les résultats ont montré que la croissance de la chromine se produit par le même mécanisme sur les deux alliages, c'est-à-dire par la diffusion du défaut de type lacune anionique. De plus, à basse pression d'oxygène, (entre 10^{-10} et 10^{-15} bar) dans le cas de l'alliage HR120, on a pu observer que ce mécanisme reste le même. Ces résultats apparaissent surprenants car ils vont à l'encontre de ce qui est considéré généralement pour la chromine, c'est-à-dire que la diffusion se fait par le sous réseau cationique, mais confortent un nombre croissant de travaux où une faible P_{O2} assure la formation de la chromine.

Suite à cette étude sur l'oxydation, l'alliage HR120 a été privilégié comme substrat pour l'élaboration des revêtements.

Dans la seconde partie de cette étude, le dépôt de chrome à partir d'un cément de type $Cr_{70}Fe_{30}$ et de l'activant $CrCl_3$ a permis de faire croitre un revêtement monophasé composé de la solution solide α-(Fe, Cr, Ni) comme le prévoit les calculs thermodynamiques. Testé à 1050°C sous air, ce revêtement conduit à la croissance d'une couche de chromine avec une cinétique d'oxydation élevée, proche de ce qui est obtenu lors de l'oxydation du chrome pur. L'optimisation de ce revêtement par l'ajout de silicium a permis d'en insérer, dans un premier temps, 2%at. dans la solution solide α-(Fe, Cr, Ni) conduisant à la croissance de silice discontinue à l'interface chromine/alliage. Ces grains de silice ont permis une diminution de la vitesse d'oxydation. Dans un second temps, la chromo-siliciuration en deux étapes successives a permis de développer des siliciures de chrome. Mais durant leur oxydation à 1050°C, les couches de siliciures se sont avérées instables n'apportant pas de gain en termes de vitesse d'oxydation.

L'aluminisation de l'alliage HR120 a été réalisée à haute (masteralloy d'aluminium pur) et basse activité (masteralloy de Ni_2Al_3 ou Cr_xAl_y) en aluminium. Dans le premier cas, le revêtement se compose de Al_3(Ni, Fe, Cr) et, dans le second cas, de β-(Ni, Fe, Cr)Al. Dans les deux cas, le système revêtement/substrat se stabilise, dans la gamme de température 850-1050°C, avec une phase β-(Ni, Fe, Cr)Al en surface, une zone d'interdiffusion composée

majoritairement de la solution solide (Fe, Cr) et des précipités de nitrures d'aluminium entre les deux couches.

Le comportement en oxydation des échantillons revêtus est caractéristique de celui de NiAl avec la croissance initiale d'une alumine de transition de type θ-Al_2O_3 puis la croissance de l'alumine stable α-Al_2O_3, le temps de transition étant d'autant plus long que la température est faible. On a pu noter, cependant, que la présence de fer et surtout de chrome en solution dans la phase permettait de diminuer significativement ce temps de transition.

Les essais en conditions sévères n'ont pas montré d'effets significatifs de la vapeur d'eau ni du cyclage thermique sur la vitesse de consommation de l'aluminium et sur l'évolution microstructurale du revêtement et de l'alumine. De plus, les essais sur temps longs ont permis de dévoiler que la diffusion dans l'alliage de l'aluminium est le facteur limitant la durée de vie du revêtement qu'on peut estimer être autour de 10000 heures soit un peu plus d'une année à 1000°C.

L'optimisation du revêtement d'aluminisation par ajout de silicium a permis de faire croitre des couches d'aluminures comportant quelques pourcents de silicium et/ou des précipités « CrSi ». Cependant, ces modifications n'apportent pas de différences sur le comportement en oxydation. De plus, les essais de codépôt d'aluminium et d'étain ont montré que les deux éléments pouvaient être déposés en deux dépôts successifs de pack-cémentation mais son étude nécessite d'être poursuivie.

Il est possible d'approfondir certains points de cette étude, en réalisant, tout d'abord des alliages modèles de composition proche de celles des deux alliages étudiés dans cette thèse. Cela permettrait d'éclaircir le rôle de chaque élément dans le comportement en oxydation des alliages notamment ceux en faible proportion mais dont on sait qu'ils ont un rôle prépondérant : le silicium, le manganèse et le lanthane.

L'effet de la vapeur d'eau nécessiterait également d'être éclairci du point de vue du mécanisme de croissance des couche d'oxyde et également pour savoir si les essais effectués sur temps courts sont extrapolables sur temps longs.

Enfin, le développement des revêtements a été effectué sur des substrats de relative faible épaisseur (500 µm). Il serait intéressant d'étudier l'influence des épaisseurs relatives du substrat et du revêtement sur l'évolution des performances mécaniques et de résistance à l'oxydation du système avec le temps (résultante principalement de la diffusion de l'élément déposé).

Annexes

Annexe 1 : Généralités sur les processus d'oxydation

Aspect thermodynamique

Lorsqu'un métal est placé dans un milieu gazeux contenant du dioxygène, celui-ci peut réagir pour former un ou des oxydes par la réaction suivante :

$$\frac{2x}{y}M + O_2 \Leftrightarrow \frac{2x}{y}M_xO_y$$

L'expression de l'enthalpie libre de la réaction d'oxydation s'écrit, donc :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RTLn\frac{a_{oxyde}^{2/y}}{a_{métal}^{2x/y} \times (\frac{P_{O_2}}{P^o_{O_2}})} \quad \textbf{(Équation 44)}$$

Avec $\Delta G°_{T,}$ l'enthalpie libre standard, a_i les activités des corps présents et $P_{O2}/P°_{O2}$, la pression partielle d'oxygène référencée à la pression totale $P°_{O2}$ = 1 atm.

Lorsque l'équilibre est réalisé à la température T et en choisissant l'état standard pour P = 1atm , ΔG_T est nul et l'équation 44 devient :

$$\Delta G_T = 0 \Leftrightarrow \Delta G_T^o = -RTLn\frac{a_{oxyde}^{2/y}}{a_{métal}^{2x/y} \times P_{O_2}} = -RTLnK_T$$

ou K_T est la constante d'équilibre associée à l'équation 44 à la température T et sous une pression totale de 1 atm. A condition que l'oxyde ne présente pas d'écart à la stœchiométrie, que le métal et son oxyde soient dans leur état standard (solide ou liquide pur) avec une activité égale à l'unité, l'enthalpie libre standard s'exprime par :

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o \quad \textbf{(Équation 45)}$$

Et

$$\Delta G_T^o = -RTLn\frac{1}{P_{O_2}} = RTLnP_{O_2} \quad \textbf{(Équation 46)}$$

Soit :

$$K_T = \frac{1}{P_{O_2}}$$

A une température donnée, l'équilibre entre un métal et son oxyde définissent donc la pression partielle d'oxygène en présence des deux composés.

$\Delta H°_T$ et $\Delta S°_T$ sont fonctions de la température, mais en réalité, ils varient peu et peuvent être considérés comme constants dans un intervalle de température où n'intervient aucune transformation physique (allotropie, fusion, volatilisation) du métal ou de l'oxyde. La fonction $\Delta G°_T = f(T)$ peut être représentée de deux façons différentes :

- Soit par une droite de pente $-\Delta S°$ et d'ordonnée $\Delta H°$ à l'origine qui pour la plupart des systèmes considérés se traduit graphiquement par une droite de pente positive puisque l'entropie du système diminue lors de la formation des oxydes solides.
- Soit par une droite de pente $RLnP_{O2}$ qui graphiquement est une droite de pente négative car les pressions d'oxygène considérées sont inférieures à l'unité.

L'intersection entre les deux droites permet de connaitre la pression partielle d'équilibre du couple M/M_xO_y, dite également pression d'inversion de l'équilibre.

Le diagramme regroupant l'ensemble des courbes $\Delta G°_T = f(T)$ de divers systèmes M/MO_x est connu sous le nom de diagramme d'Ellingham [1] (Figure 0-1).

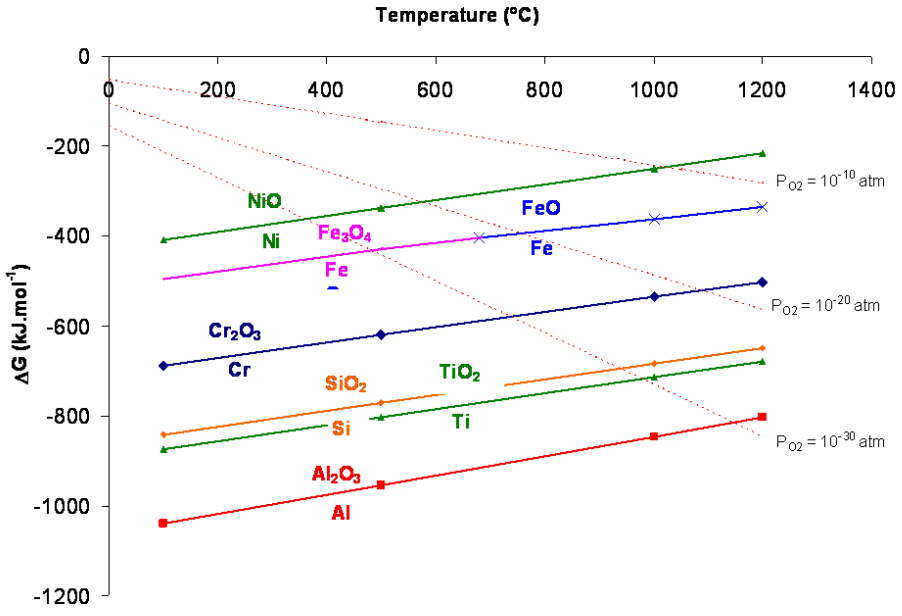


Figure 0-1 : Diagramme d'Ellingham-Richardson

Sur ce diagramme, la zone située au dessus des droites en traits pleins représente le domaine de stabilité de l'oxyde en pression d'oxygène et en température, tandis que la partie située en-dessous des droites correspond au domaine de stabilité du métal. Ainsi, il est possible de

connaître la stabilité relative de deux oxydes (*Par exemple* : Al_2O_3 *est plus stable que* Cr_2O_3 *car* $\Delta G°_{Al2O3} < \Delta G°_{Cr2O3}$),

De plus, compte tenu de l'expression de la constante d'équilibre :

$$K_T = \frac{a_{oxyde}^{2/y}}{a_{métal}^{2x/y} \times P_{O_2}} \quad \textbf{(Équation 47)}$$

il convient de remarquer que la diminution de l'activité du métal $a_M^{2x/y}$ par rapport à l'unité entraîne une augmentation de la pression partielle d'oxygène nécessaire à la formation de l'oxyde M_xO_y. Cette situation doit être considérée pour les éléments métalliques en teneur diluée dans les alliages.

En résumé, les pressions partielles d'oxygène à l'équilibre sont, d'une manière générale, très faibles à hautes températures démontrant que les oxydes sont stables pour la plupart sous air (0,2 atm d'O_2). Par conséquent, leur formation est inévitable du point de vue de la thermodynamique. On ne peut donc chercher qu'à diminuer leur vitesse de croissance pour éviter la détérioration rapide des alliages métalliques. Pour ce faire, il est nécessaire d'identifier les paramètres influents sur les lois cinétiques.

Aspect cinétique

Modèle de Wagner : L'oxydation d'un métal débute par une succession de 3 étapes quasi instantanées :

- l'adsorption de l'oxygène en surface,
- la germination et croissance de la couche d'oxyde,
- éventuellement, la dissolution de l'oxygène dans le métal.

A l'issue de ces 3 étapes, une fine couche d'oxyde s'est édifiée à la surface du métal, le séparant de la phase vapeur.

Par la suite les différentes étapes régissant la cinétique de la réaction d'oxydation sont schématisées à la figure 0-2. Il s'agit :

⇨ des réactions interfaciales :

- adsorption de l'oxygène
- demi-réaction de réduction
- intégration de l'atome d'oxygène dans la couche d'oxyde

- demi-réaction d'oxydation
- intégration de l'atome de métal dans la couche d'oxyde

⇨ du transport au travers de la couche d'oxyde :

- diffusion des atomes réactifs ou des ions
- transport des charges

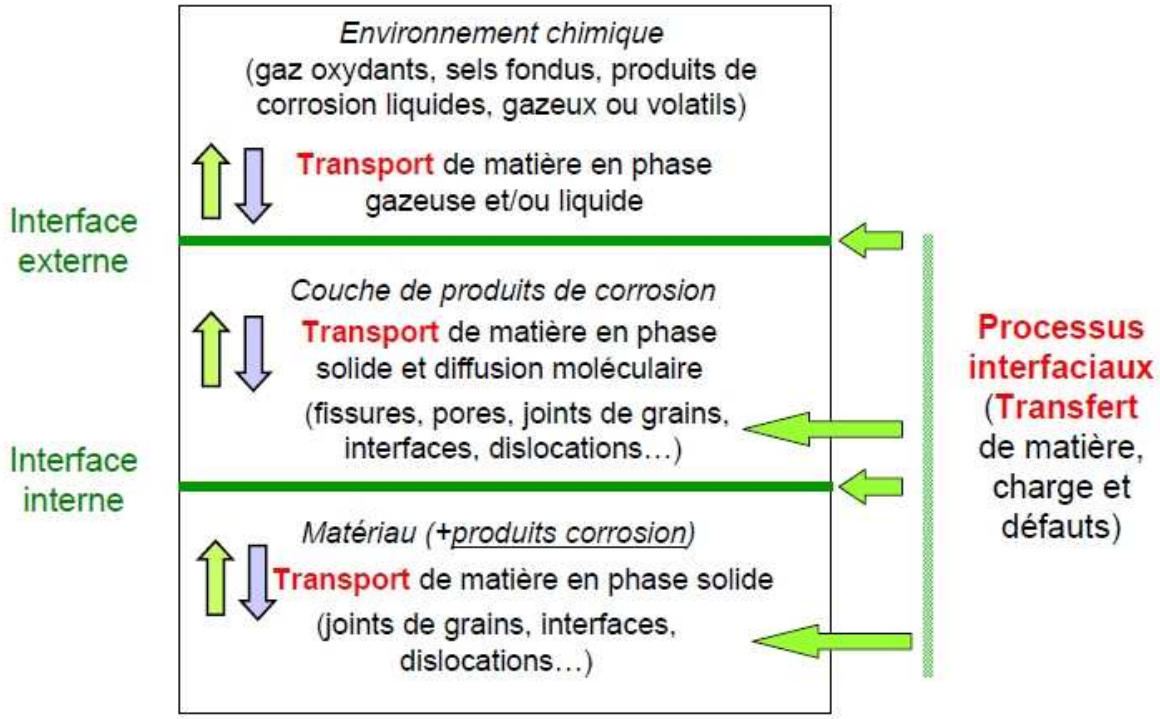


Figure 0-2 : Facteurs cinétiques intervenant lors de l'oxydation du métal [2]

La théorie de Wagner [3,4,5] décrit la cinétique de croissance des couches d'oxyde. Elle repose sur l'hypothèse fondamentale selon laquelle la diffusion volumique des ions ou le transport des électrons au travers de la couche d'oxyde, phénomènes liés à l'existence de défauts ponctuels, sont les facteurs limitants de la réaction d'oxydation. De plus, les mobilités des ions et des électrons n'étant pas identiques, il s'ensuit la création d'un gradient de potentiel électrique qui interfère avec le gradient de potentiel chimique existant.

Les densités de courant ioniques et électroniques, j_{an}, j_{cat} et j_{el}, peuvent être exprimées en fonction de leur potentiel électrochimique, η_{an}, η_{cat} et η_{el} :

$$i_{ion} = i_{an} + i_{cat} = z_{an} e j_{an} + z_{cat} e j_{cat} = \frac{-\sigma_{an}}{z_{an} e} \frac{d\eta_{an}}{dx} + \frac{-\sigma_{cat}}{z_{cat} e} \frac{d\eta_{cat}}{dx} \qquad \textbf{(Équation 48)}$$

$$i_{el} = \frac{\sigma_{el}}{e} \frac{d\eta_{el}}{dx}$$

Avec σ_{an}, σ_{cat} et σ_{el} les conductivités respectives de l'anion, du cation et des électrons. Z_{an} et Z_{cat} sont les valences des anions et cations et e est la charge de l'électron.
Si on considère que l'oxyde est stœchiométrique et que c'est une phase condensée pure alors l'équilibre suivant est respecté :

$$aM^{z_{cat}} + bO^{z_{an}} = M_aO_b$$

Donc, les potentiels électrochimiques de l'anion et du cation sont reliés par la relation de Gibbs-Duhem :

$$\frac{d\eta_{cat}}{dx} = \frac{z_{cat}}{z_{an}} \frac{d\eta_{an}}{dx} \qquad \textbf{(Équation 49)}$$

De plus, l'electroneutralité conduit à :

$$i_{ion} + i_{el} = 0 \qquad \textbf{(Équation 50)}$$

En considérant que l'équilibre entre l'anion et l'oxygène gazeux à l'interface externe est respecté, il vient :

$$i_{ion} = \frac{\sigma_{ion} t_{el}}{4e} \frac{d\mu_{O_2(g)}}{dx} = \frac{\sigma_{ion} t_{el} kT}{4e} \frac{d \ln p_{O_2}}{dx} \qquad \textbf{(Équation 51)}$$

A partir de l'expression du courant ionique, on peut exprimer la quantité de molécules de M_aO_b qui intègre la couche d'oxyde en fonction du temps (dn/dt) :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{i_{ion}}{-2eb} = \frac{\sigma_{ion} t_{el} kT}{8e^2 b} \frac{d \ln p_{O_2}}{dx} \qquad \textbf{(Équation 52)}$$

En considérant que les équilibres de la couche d'oxyde d'une part avec l'atmosphère impose à l'interface atmosphère/oxyde la pression d'équilibre P^o_{O2}, et d'autre part avec le métal à l'interface oxyde/métal impose la pression d'équilibre P^i_{O2}, il est possible d'intégrer l'équation différentielle précédente (équation 52) sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde. Il vient alors :

$$\frac{dn}{dt} = \left\{ \frac{kT}{8e^2 b} \int_{P^i_{O_2}}^{P^o_{O_2}} \sigma_{ion} t_{el} d \ln p_{O_2} \right\} \frac{1}{\Delta x} \qquad \textbf{(Équation 53)}$$

et l'introduction de la relation de Nernst-Einstein, permettant d'exprimer les conductivités en fonction des coefficients d'autodiffusion, conduit finalement à :

$$\frac{dn}{dt} = \left\{ \frac{C_o}{2b} \int_{P_{O_2}^i}^{P_{O_2}^o} \left(\frac{z_{cat}}{2} D_M + D_O \right) d \ln p_{O_2} \right\} \frac{1}{\Delta x}$$

Avec Co la concentration en anion O^{2-} dans la couche d'oxyde :

$$C_o = \frac{N \rho_{oxyde} b}{m_{oxyde}}$$

D_M et D_O sont respectivement les coefficients d'autodiffusion du métal et de l'oxygène dans l'oxyde.

L'expression contenue dans l'accolade est la constante cinétique d'oxydation k_t. Cependant, on l'exprime plus généralement en fonction de la variation d'épaisseur de l'oxyde ou de masse de l'échantillon au cours du temps d'oxydation :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{b}{c_o} \frac{dn}{dt} = k_p^{\ e} \frac{1}{\Delta x} \qquad \textbf{(Équation 54)}$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{c_o m_o}{N} \frac{dx}{dt} = \frac{b \rho_{oxyde} m_o}{m_{oxyde}} k_p^e \frac{1}{\frac{m_{oxyde}}{b \rho_{oxyde} m_o} \Delta m}$$

$$\frac{dm}{dt} = k_p^m \frac{1}{m}$$

Les constantes deviennent alors $k_p^{\ e}$ et $k_p^{\ m}$ qui s'expriment respectivement en $cm^2.s^{-1}$ et $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$

La relation entre les deux constantes est donnée ci-dessous :

$$k_p^m = \left(\frac{b \rho_{oxyde} m_o}{m_{oxyde}} \right)^2 k_p^e \qquad \textbf{(Équation 55)}$$

Ce type de croissance contrôlée par la diffusion suit donc une loi cinétique parabolique dont la vitesse s'exprime par les équations suivantes :

Forme différentielle : $$\frac{dm_{ox}}{dt} = \frac{k_p}{2 m_{ox}} \qquad \textbf{(Équation 56)}$$

Forme intégrée : $m_{ox}^{\ 2} = k_p \times (t - t_0)$ **(Équation 57)**

où k_p est appelé constante parabolique d'oxydation.

A ce stade de la description du processus d'oxydation, il convient de signaler qu'il existe différents mécanismes de croissance qui dépendent de la nature des défauts ponctuels majoritaires présents dans la couche d'oxyde.

Influence de la nature des défauts ponctuels : Les défauts ponctuels, responsables de la diffusion des atomes au travers du réseau cristallin de l'oxyde, sont représentés par :

- les lacunes anioniques
- les lacunes cationiques
- les cations interstitiels
- les anions interstitiels

Par l'existence de ces défauts, la stœchiométrie n'est jamais parfaitement respectée. De ce fait, la neutralité électrique est obtenue en combinant les défauts ioniques avec des défauts électroniques (électrons libres ou trous électroniques). Les oxydes sont ainsi des semi-conducteurs de type n ou p selon le type de défaut majoritaire. Les équilibres de défauts caractéristiques de ces oxydes sont présentés ci-dessous en notation de Kröger et Vink afin de rendre compte du type de semi-conduction dont ils sont le siège :

Défauts anioniques par déficit ou excès d'anions :

MX_{v-y} : lacunes anioniques + électrons : Semi-conducteur « n »

Cas de ZrO_2 : $ZrO_2 \Leftrightarrow Zr_{Zr}^{x} + O_2 + 2V_O^{\alpha\cdot} + 2\alpha e'$

MX_{v+y} : anions interstitiels + trous positifs : Semi-conducteur « p »

Cas de UO_2 : $UO_2 + 1/2O_2 \Leftrightarrow U_U^{x} + 2O_O^{X} + O_i^{''} + 2h^{\cdot}$

Défauts cationiques par déficit ou excès de cations :

$M_{1-y}X_v$: lacunes cationiques + trous positifs : Semi-conducteur « p »

Cas de NiO : $1/2O_2 \Leftrightarrow O_O^{X} + V_{Ni}^{\alpha}{}' + \alpha h^{\cdot}$

$M_{1+y}X_v$: cations interstitiels + électrons : Semi-conducteur « n »

Cas de Cr_2O_3 : $Cr_2O_3 \Leftrightarrow \frac{3}{2}O_2 + 2Cr_i^{3\bullet} + 6e'$

Le type de défaut prédominant permet de déduire le mode de croissance de la couche d'oxyde. En effet, si le défaut prépondérant est la lacune cationique ou le cation interstitiel alors la croissance de la couche se produit à l'interface oxyde/gaz (Figure 0-3).

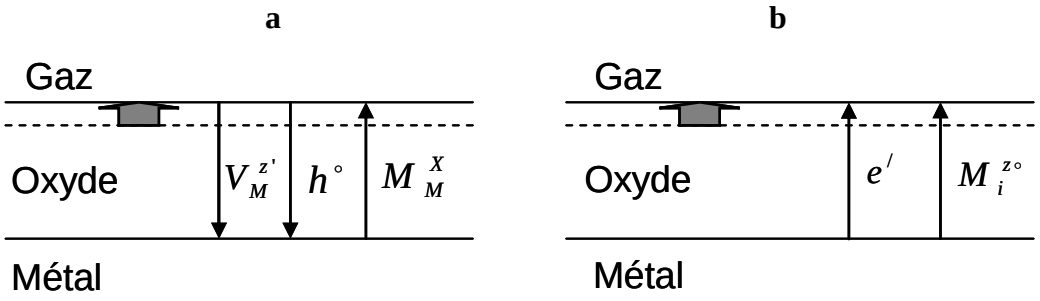


Figure 0-3 : Mode de croissance de l'oxyde dans le cas où les lacunes cationiques (a) ou les cations interstitiels (b) sont les défauts prédominants

Si le défaut prépondérant est la lacune anionique ou l'anion interstitiel alors la croissance de la couche se produit à l'interface oxyde/métal (Figure 0-4)

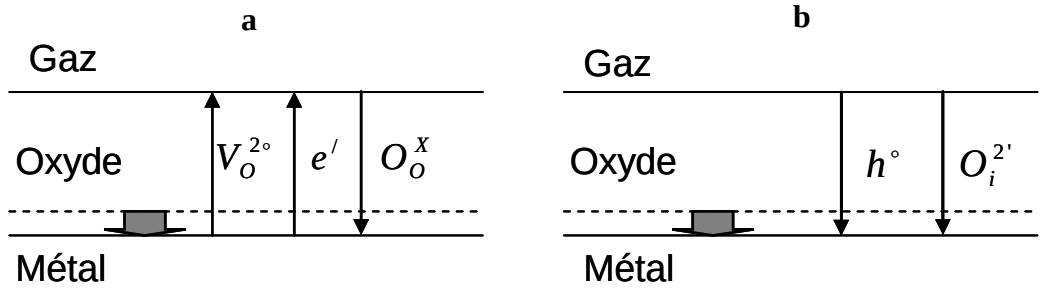


Figure 0-4 : Mode de croissance de l'oxyde dans le cas où les lacunes anioniques (a) ou les anions (b) interstitiels sont les défauts prédominants

Autres types de défauts : Les défauts de type linéaires ou volumiques peuvent également exister dans la couche d'oxyde et accélérer sa croissance. Les défauts linéaires sont les joints de grains et les dislocations. Ce type de défaut est appelé court-circuit de diffusion car il induit une vitesse de diffusion des éléments plus importante que les défauts ponctuels et à des températures plus faibles.

Le coefficient de diffusion D_i de l'espèce « i » est alors modifié. Il prend la valeur :

$$D_{eff} = (1+\Phi) \times D_i$$

Avec D_i le coefficient de diffusion lié aux défauts ponctuels et Φ la fraction de sites associée aux courts-circuits de diffusion.

Les défauts volumiques sont les porosités et les fissures. Ils impliquent les vitesses d'oxydation les plus élevées. Ils résultent de la nature de l'oxyde, du processus de diffusion au

travers de la couche d'oxyde, de la composition du substrat ou de la mauvaise tenue mécanique de la couche.

En effet, lors de sa croissance, la couche d'oxyde est soumise à des contraintes mécaniques qui induisent des déformations plastiques ou élastiques, l'ouverture de fissures, ou des décollements. Les contraintes peuvent être extrinsèques (choc thermique, sollicitation mécanique) ou intrinsèques liées à l'épaississement de la couche d'oxyde.
Les contraintes de croissance intrinsèques au système métal (ou alliage)/oxyde peuvent être évaluées en première approximation par le rapport de Pilling et Bedworth (RPB) :

$$\text{RPB} = {}^{V_{M_xO_y}}\!\!\diagup\!\!_{xV_M}$$

Avec $V_{M_xO_y}$ le volume molaire de l'oxyde et V_M le volume molaire du métal ou de l'alliage.

Si le RPB est plus petit que 1, la croissance des couches mènera à des contraintes de tension, alors que si le RPB est plus grand que 1, les contraintes seront de compression.

Ces contraintes peuvent limiter le caractère protecteur de l'oxyde. En effet, à compter d'une certaine épaisseur, les contraintes liées à la croissance de l'oxyde et son manque de plasticité finissent par faire craqueler et fissurer de manière continue la couche. L'atmosphère se trouve alors constamment au contact du métal.
A ce stade, le processus d'oxydation n'est plus décrit par une loi cinétique simple. En effet, à la contribution parabolique s'ajoute deux contributions linéaires respectivement de prise et de perte de masse. Cette dernière devient prédominante sur le long terme caractérisant ainsi la corrosion catastrophique du matériau appelée phénomène de Break-away.

Annexe 2 : Le Metal Dusting (MD)

Dans le cadre de l'application envisagée par le projet LOKIR, les phénomènes de carburation conduisant à la dégradation par « Metal-Dusting » (MD) doivent être considérés. Dans un premier temps, ils soulèvent la question relative aux stabilités d'une part des carbures des éléments majeurs (Fe et/ou Ni garant de l'intégrité du matériau en service) et d'autre part des éléments d'alliage résistant à l'oxydation (principalement chrome et d'aluminium) et/ou responsables de la stabilité mécanique des matériaux (Mo, W, Nb, Ti,...).
Dans un deuxième temps, ils conduisent tout naturellement à envisager la compétition à haute température entre les réactions de carburation « corrodante » et d'oxydation « passivante ».
Les réponses à ces deux questions conditionnent le choix des matériaux pour l'application échangeur.

Description du phénomène

Le « ***metal dusting*** » (carburation pulvérulente) est une forme catastrophique de la carburation qui se caractérise par la désintégration du matériau en poussière de graphite et en particules de métal. Ce mode de dégradation est généralement localisé, avec formation de piqûres et de crevasses qui peuvent conduire à des perforations (Figure 0-5). Il se rencontre dans des atmosphères très carburantes (a_c>>1) pour des températures comprises entre 400 et 850^{o}C (centrées sur 650-730^{o}C suivant les matériaux).



Figure 0-5 : Echantillons d'Inco 600 (à gauche) et 601 (à droite) après 12 858 h d'exposition à une atmosphère de Metal Dusting à 593°C sous 1 atmosphère [6]

Considérations thermodynamiques

Le *metal dusting* a lieu dans des milieux hautement carburants hors d'équilibre où a_c>>1 [6]. Les mélanges gazeux constitués de CO, H_2 et des hydrocarbures C_x H_y réagissent de façon à tendre vers les trois équilibres chimiques suivants :

- **Réduction des hydrocarbures**

$$C_xH_y \Leftrightarrow y/2H_2 + xC \text{ avec } a_C = \exp\left[(-\frac{\Delta_r G^\circ_{(4)}}{RT}(\frac{P_{C_xH_y}}{P_{H_2}^{y/2}})\right]^{1/X}$$

- **Réduction de CO :**

$$CO + H_2 \Leftrightarrow C + H_2O \qquad \text{avec } a_C = \exp\left[(-\frac{\Delta_r G^\circ_{(1)}}{RT}(\frac{P_{CO}P_{H_2}}{P_{H_2O}})\right]$$

Avec $\Delta_r G^\circ_{(1)}$: variation d'enthalpie libre standard de la réaction

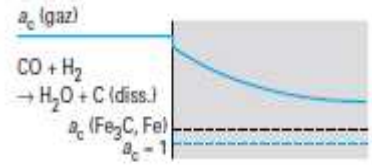
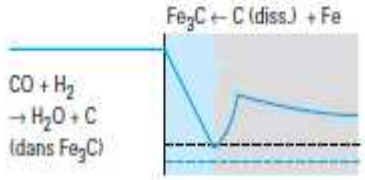
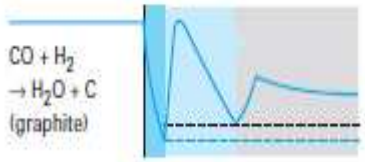
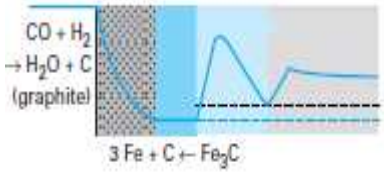
p : pression partielle des différents constituants.

- **Dismutation de CO**

$$2CO \Leftrightarrow C + CO_2 \qquad \text{avec} \qquad a_C = \exp\left[(-\frac{\Delta_r G^\circ_{(2)}}{RT}(\frac{P^2{}_{CO}}{P_{CO2}})\right]$$

Une activité en carbone supérieure à l'unité indique une force motrice élevée en faveur de la formation de $C_{graphite}$. Le carbone de l'environnement devrait ainsi réagir en formant du graphite mais, en fait, on observe une réaction particulière qui se produit dans le matériau et qui le désintègre.

MD pour le fer et les alliages à base Fe

Mécanisme du processus de métal dusting selon Antoni et al.[7]	
	le gradient de carbone existant entre la phase gazeuse et l'alliage métallique ($a_C(g) >> a_C(Fe)$) conduit au dépôt de carbone sur la surface métallique suivi de son transfert dans l'alliage par diffusion à l'état solide jusqu'à sursaturation (aC > 1)
	la formation de cémentite M_3C (M = Fe, Ni) se produit à la surface. Ce composé métastable se comporte comme une barrière de diffusion vis-à-vis d'agression complémentaire du carbone et entraîne la phase suivante
	la précipitation de graphite (forme stable de C) s'accompagne de la diminution de l'activité du carbone jusqu'à a_C = 1 à la surface du matériau. La germination du graphite serait permise par l'action catalytique de Fe_3C qui reposerait selon [argonne] sur l'existence d'accords paramétriques entre les réseaux cristallins de Fe_3C et de $C_{graphite}$ autorisant ainsi des relations d'épitaxie. Ceci a pour conséquence de déstabiliser la cémentite qui se décompose alors selon : $M_3C \rightarrow C + 3M$ (1)
	Les atomes de carbones libérés selon (1) se lient aux plans de graphite qui croît dans la cémentite (sous forme de filaments). Les atomes métalliques diffusent à travers le graphite (ainsi que dans du carbone encore amorphe) et s'agglomèrent en de petites particules (environ 20 µm de diamètre). Ensuite, un nouveau de dépôt de carbone catalysé par ces particules est possible. Il en résulte alors la croissance importante de coke

MD pour le nickel et les alliages à base Ni (et les aciers où Ni/Fe > 2/3)

Dans le cas du nickel, la séquence se décrit plus simplement sans mettre en jeu l'instabilité de la cémentite dans la mesure où « Ni_3C » n'est pas observé. Les atomes de carbone de la phase métallique sursaturée se lient directement aux plans de graphite qui croît dans la matrice métallique. La destruction du matériau résulte de la croissance de graphite dont les plans de base sont orientés plus ou moins verticalement par rapport à la surface. Le MD de ces alliages apparaît donc dépendant de l'orientation cristalline de la surface et de l'épitaxie du dépôt de graphite.
Indépendamment des éventuelles contraintes cristallographiques imposées au développement de processus de MD, il convient de signaler que les alliages à base de Ni sont moins sensibles à ce type de dégradation probablement à cause de la faible diffusivité du carbone dans le réseau compacte de Ni.

Moyens de lutte contre le MD

Différentes études ont été menées pour trouver les moyens de lutter le plus efficacement contre le MD. Les conclusions principales sont les suivantes :

- La barrière la plus efficace pour ralentir la diffusion du carbone dans le métal est constituée par une couche d'oxyde dense, uniforme et compacte à la surface de l'alliage.
- Les oxydes qui donnent les meilleurs résultats sont Cr_2O_3 et Al_2O_3. La teneur en chrome doit être au moins de 20% pour obtenir un ralentissement net du phénomène.
- Les alliages à base Ni ont une meilleure tenue au MD que ceux à base Fe.
- Dans les alliages à base Ni, la quantité de Fe présente doit être la plus faible possible pour éviter la formation des spinelles riches en Fe qui réduisent les capacités de protection de la couche d'oxyde (*$FeCr_2O_4$ est probablement plus stable dans les conditions données (a_C et P_{O2}) que $Fe_{1-x}Fe_xCr_{2-x}O_4$*) .
- Des ajouts de Si et de Al limitent également la vitesse de Metal Dusting.
- Des éléments d'alliage W, Nb et Mo peuvent être ajoutés car ils forment des carbures stables qui augmentent la durée d'incubation du phénomène.
- L'ajout contrôlé de faibles quantités de soufre dans l'environnement limite le Metal Dusting (*c'est probablement très délicat à réaliser car le soufre empêche également la germination de l'oxyde à la surface de l'alliage*).

Annexe 3 : Compositions des alliages commerciaux

Alliages commerciaux														
Dénommination de l'alliage	Composition chimique (en pourcentage massique)													
Elements	Fe	Ni	Co	Cr	Mo	W	Mn	Si	N	Al	C	B	Ti	autre(s)
Haynes 214	3	75		16			0,5	0,2		4,5	0,05			
Hastelloy X	18,5	47,5		21,8	9									
HR-230	3	57	5	22	2	14	0,5	0,4		0,3	0,1	0,015		La = 0,02
Inco 617	1	54	12,5	22	9					1,2	0,07		0,3	
Inco 600	8	74		15,5										
Inco 625	5	62	1	25				0,5		0,4	0,1		0,4	Nb+Ta = 3,6
Inco 601	14,1	60,5		23			0,5	0,2		1,4		0,05		
HR 160	3,5	37	30	28	1	1	0,5	2,75			0,05		0,5	
HR-120	33	37	3	25	2,5	2,5	0,7	0,6	0,2	0,1	0,05	0,004		Nb=0,7
Haynes 556	31	20	18	22	3	2,5	1	0,4						
MULTIMET	30	20	20	21	3	2,5	1	1			0,12			
RA 330	42,3	36		18,5			2	1,2						
800H	38,2	35		23			1,5	1		0,6	0,1		0,6	
RA 85H	60,8	15		18,5			2	3,5			0,2			
MA 253	66,1	11		21				1,7	0,17		0,075			
Acier type 316	bal	12		17	2,5		2	0,75			0,08			

Tableau 0-1 : compositions nominales d'alliages commerciaux

Annexe 4 : Diagrammes de phase

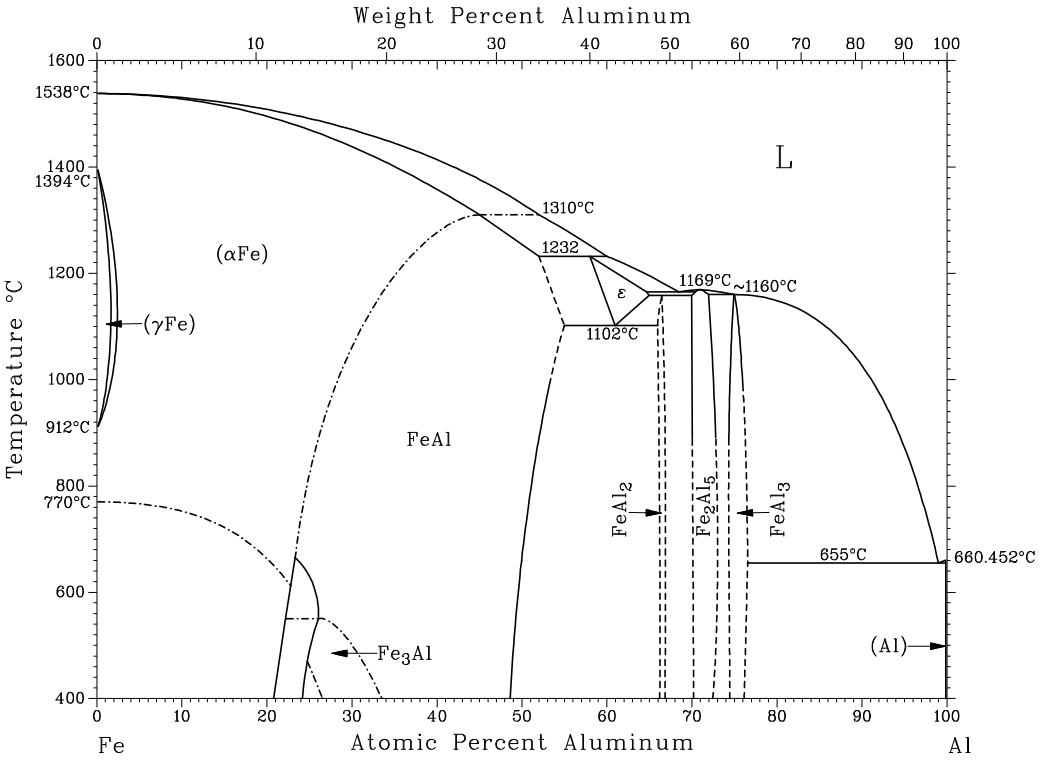


Figure 0-6 : Diagramme de phase Fe-Al

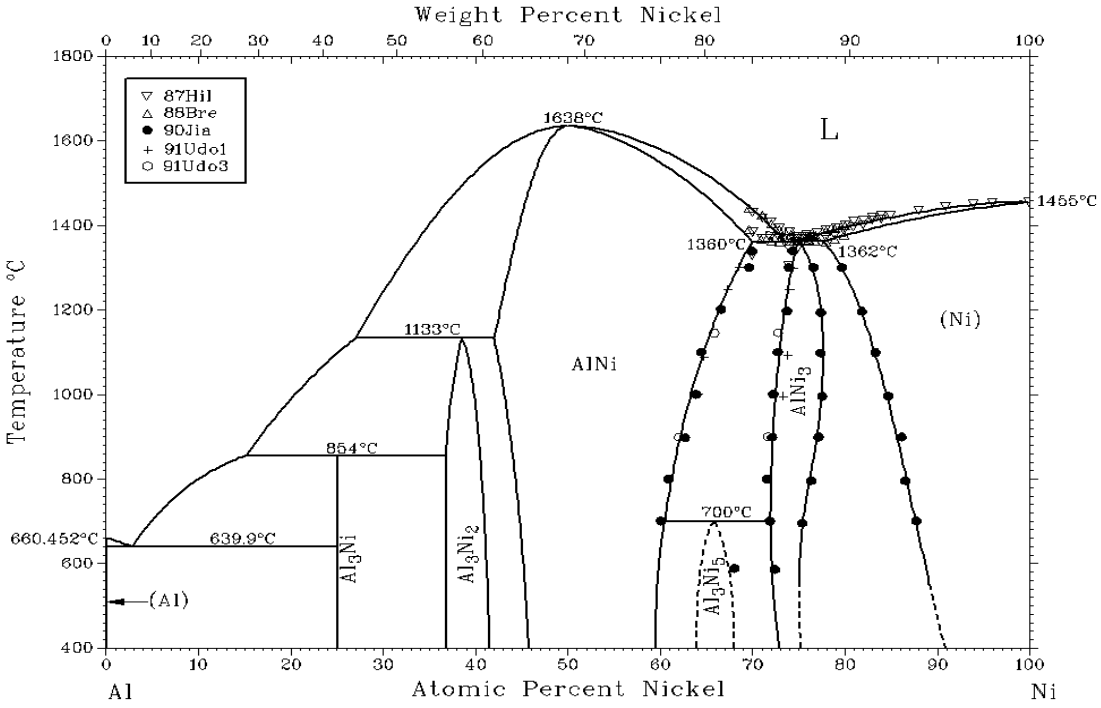


Figure 0-7 : Diagramme de phase Ni-Al

Annexe 5 : Co-dépôt de chrome et de forte quantité de silicium

L'activant NH_4F est utilisé en présence des trois alliages donneurs binaires $Cr_{90}Si_{10}$, Cr_3Si et CrSi dans le but de favoriser le dépôt de siliciures à 1100°C pendant 16 heures de traitement. Les sections transverses des revêtements et les compositions chimiques des phases obtenues à la microsonde de Castaing sont regroupés en Figure 0-8.

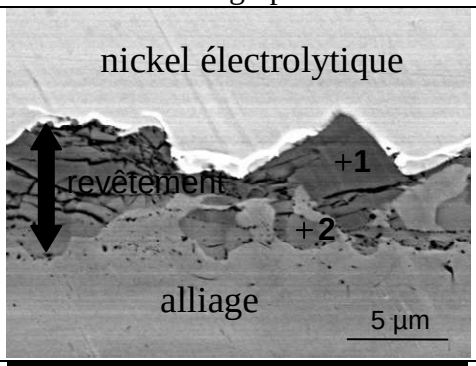
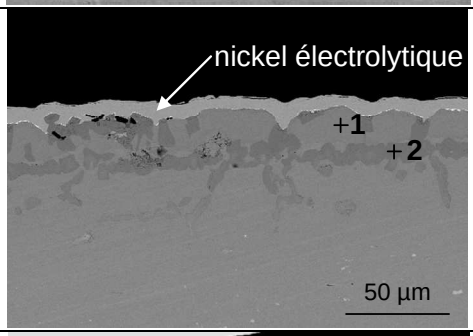
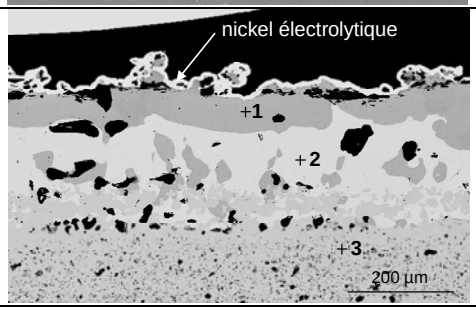
Masteralloy	micrographie	composition chimique des phases
$Cr_{90}Si_{10}$		Elements / Point 1 / Point 2 Cr 51% 32% Fe 5% 30% Ni 28% 31% Si 16% 7%
Cr_3Si		Elements / Point 1 / Point 2 Cr 28% 50% Fe 27% 4% Ni 25% 28% Si 20% 18%
CrSi		Elements / Point 1 / Point 2 / Point 3 Cr 5% 12% 26-30% Fe 25% 18% 17-20% Ni 19% 37% 13-15% Si 51% 33% 39-40%

Figure 0-8 : sections transverses des revêtements obtenus après chromisation/siliciuration de l'alliage HR120 par « $Cr_xSi_y + SiO_2 + NH_4F$ » durant 16h à 1100°C et compositions chimiques des phases

Dans l'ensemble, l'observation des revêtements de type siliciure montrent de nombreux défauts par la présence de fissures, pores et une hétérogénéité de composition et d'épaisseur. L'utilisation du masteralloy $Cr_{90}Si_{10}$ conduit à un revêtement de faible épaisseur (5-10µm). Deux phases sont présentes : la plus en surface contient 50 at.% de chrome et 16 at.% de silicium et la seconde phase est riche à 7 at.% en silicium. La première phase a été identifiée par DRX comme étant $Cr_3(Ni, Fe)_2Si$, la seconde n'a pas été identifiée.

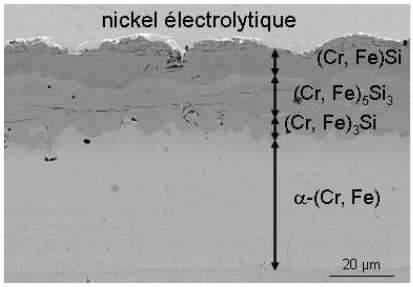
Avec Cr_3Si, Le revêtement s'étend sur une épaisseur d'environ 50 µm, est légèrement poreux et possède, de nouveau, deux phases. La plus sombre est $Cr_3(Ni, Fe)_2Si$ qui a déjà été observée après cémentation par $Cr_{90}Si_{10}$ et la seconde, non identifiée, est composée d'à peu près ¼ de chaque élément.

La troisième cémentation a conduit à la diffusion jusqu'au centre de l'alliage du silicium. Donc, la composition à cœur n'est plus celle de l'alliage après ce traitement et de larges pores de plusieurs dizaines de microns se sont développés. Trois phases sont présentes, celle présente en surface est riche à 50% en silicium et à 5% en chrome.

Annexe 6 : Réalisation de codépôts Cr-Si en deux étapes à 1100°C et tenue en oxydation

Alliage donneur $Fe_{30}Cr_{70}$ activé par $CrCl_3$ pendant 16h // alliages donneurs CrSi et Cr_5Si_3 activés par NH_4F pendant 1h.

a/ Siliciuration par CrSi



b/ Siliciuration par Cr_5Si_3

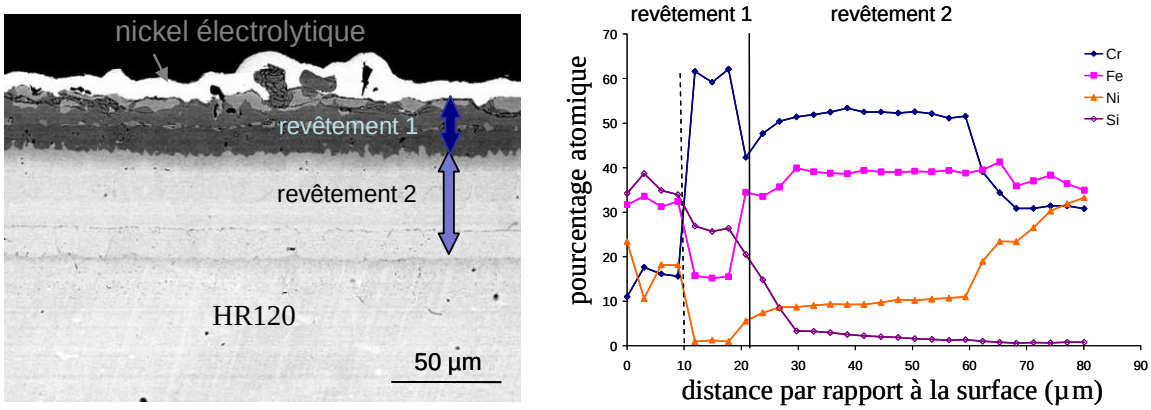


Figure 0-9 : faciès et composition des revêtements obtenus après chromisation standard et siliciuration par a/ CrSi et b/ Cr_5Si_3 activés par NH_4F durant 1 heure à 1100°C

Les courbes thermogravimétriques réalisées à 1050°C sous air durant 100 heures sont en Figure 0-10.
Les faciès des revêtements et des couches d'oxyde après ces essais d'oxydation sont en Figure 0-11.

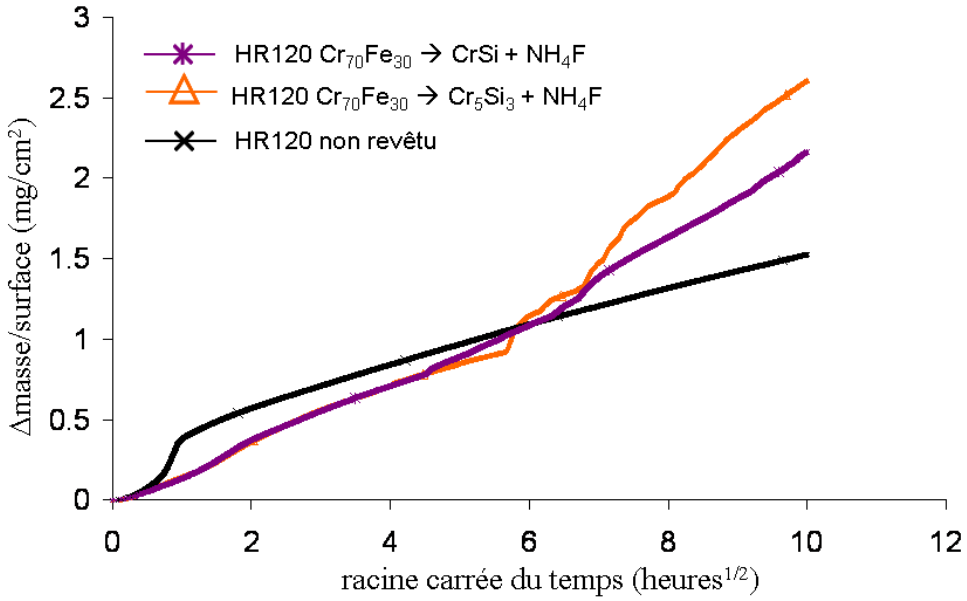
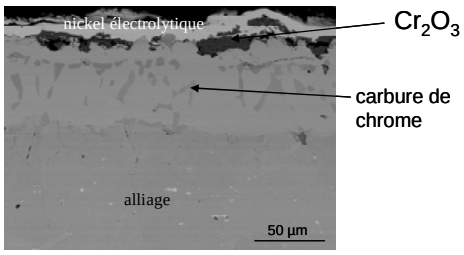
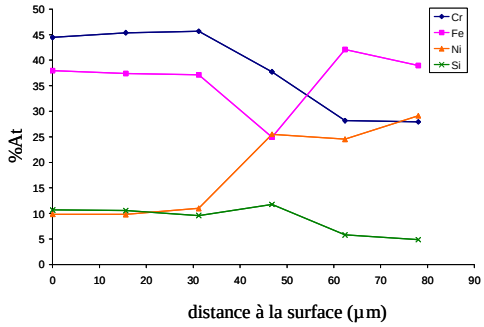


Figure 0-10 : thermogrammes relatifs au test d'oxydation à 1050°C sous air de l'alliage HR120 chromosiliciuré en deux étapes comparés à celui de l'alliage nu

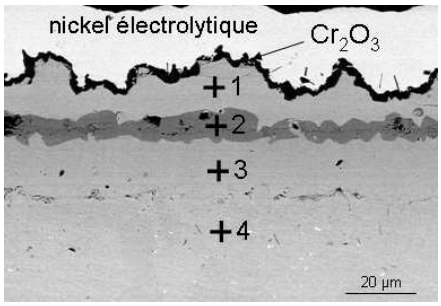
Traitement *temps d'oxydation*	Micrographie	composition chimique des phases

Cr_5Si_3 *100h 1050°C*



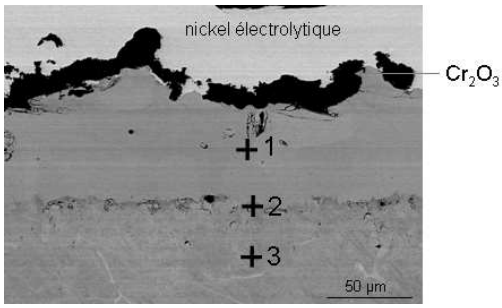


CrSi *24h 1050°C*



Elements	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
Cr	27%	61%	44%	30%
Fe	34%	11%	32%	40%
Ni	19%	1%	9%	27%
Si	20%	27%	15%	3%

CrSi *100h 1050°C*



Elements	Point 1	Point 2	Point 3
Cr	42%	46%	28%
Fe	32%	4%	35%
Ni	13%	32%	32%
Si	13%	18%	5%

Figure 0-11 : micrographies MEB et composition chimique du revêtement obtenu après chromisation à 1100°C durant 16h, siliciuration durant 1h à 1100°C par CrSi et Cr_5Si_3 puis oxydation à l'air à 1050°C

[1] H. J. T. ELLINGHAM, JOURNAL OF THE SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY 63, 125 (1944).

[2] D. MONCEAU, communication personnelle

[3] C. WAGNER, Z. PHYS. CHEM., B31(1933) 25

[4] C. WAGNER , ATOM MOVMENTS, AMERICAN SOCIETY METALS, CLEVELAND, OH (1951) 153

[5] C. WAGNER, PROG. SOLID STATE CHEM. 10 (1975) 3

[6] FINAL REPORT, ARGONNE NATIONAL LABORATORY, ANL-07/30, http://www.osti.gov/bridge

[7] L. ANTONI, A. GALERIE, Techniques de l'Ingénieur, « traité des matériaux métalliques », M4 224-1