



Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

Année : 2011

MEMOIRE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

Titre : Etude de l'oxydation à haute température d'un alliage de type
Incoloy 800H

Option : Sciences et Génie des Surfaces

Présenté par : Souraya BOUACHMA

DIRECTEUR DE MEMOIRE :

RETIMA Mohamed Maître de Conférence

Université Badji Mokhtar-Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT: Mr. ATOUI L'Hadi

MC. Université d'Annaba

EXAMINATEURS : Mr. CHADLI Hacène

Prof. Université d'Annaba

Mr. BELIARDOUH Nasser Eddine

MC. Université d'Annaba

"Le peu que je sache, je veux le faire connaître afin qu'un autre,
meilleur que je suis,
découvre la vérité, et que l'œuvre qu'il poursuit sanctionne mon erreur.
Je m'en réjouirai pour avoir été, malgré tout, cause que cette vérité
se fasse jour."

- Albrecht Dürer -
Peintre (1470-1528)

A mes parents

A ma Grand mère

A tous ceux et à toutes celles qui aiment SONYA

Remerciements

Les travaux qui sont exposés dans les pages qui suivent sont les fruits d'un travail effectué à la faculté de la science de l'ingénieur, département de Métallurgie et Génie des Matériaux, Annaba.

D'abord je dois remercier Dieu qui m'a donné courage et patience et de m'avoir permis de continuer tout mon cycle d'études jusqu'à la réalisation de ce travail.

Je n'aurais jamais cru rencontré autant de difficultés à ce stade du manuscrit pour écrire les remerciements. Son écriture est un exercice difficile étant donné qu'il s'agit de n'oublier personne. . . Il est alors nécessaire de soigner la qualité de cette page, et je commencerai donc par remercier tous ceux que j'aurais malencontreusement oubliés dans la suite du discours.

Durant ces années, une grande liberté m'a été offerte pour explorer des domaines passionnants de la Métallurgie, dont le recouvrement m'a pleinement fasciné.

En premier lieu, je tiens à remercier particulièrement mon encadreur Docteur **RETIMA Mohamed**, merci de m'avoir entraîné dans cette aventure.

Il est maintenant temps de me consacrer aux remerciements des membres de mon jury : A Monsieur le Professeur **ATOUI L'Hadi** d'avoir accepté de présider cette soutenance, les examinateurs professeur **CHADLI Hacène** et Docteur **BELIARDOUH Nasser Eddine**, qui ont accepté de lire et corriger les pages de ce mémoire. Cela m'a permis de prendre un peu de recul sur les travaux qui m'ont animé pendant trois années de ma vie.

Merci à *Mr BELIARDOUH*. J'ai adoré l'ensemble des discussions scientifiques, animées, que nous avons pu partager et je soulignerai vos réelles disponibilités. Votre complémentarité était idéale !

Mes grands remerciements à tous les enseignants et au personnel du département de métallurgie qui ont participé à ma formation.

Merci bien aux ingénieurs de l'entreprise **FERTIAL** pour leur contribution. Merci également à toute personne ayant participé à la réalisation de ce modeste mémoire que se soit de près ou de loin, de façon directe ou indirecte.

Enfin, je remercie ma famille pour son soutien et pour tout ce qu'elle a pu faire pour moi à travers sa simple présence à mes côtés.

RESUME :

L'étude de l'oxydation à haute température, du superalliage à base de nickel de type Incoloy 800H utilisé pour la tuyauterie industrielle, les échangeurs de chaleur, le revêtement d'éléments de chauffage et la tuyauterie des générateurs de vapeur nucléaires, a été étudiée aux premiers stades de croissance des oxydes qui se forment à la surface de ce superalliage.

Nous avons effectué des essais d'oxydation cyclique jusqu'à 20 cycles, à 800°C, 900°C et 1100°C. Nous avons évalué le changement du poids, le type d'oxyde formé, l'écaillage et les changements microstructuraux à l'état de réception, après traitement thermique de recuit et après les essais d'oxydation à haute température.

Les essais montrent que l'oxydation s'accompagne d'une augmentation du gain de poids pour les deux températures 800°C et 900°C et d'un effet opposé, perte de poids dû à l'écaillage pour la température 1100°C.

Les examens, par microscopies optique (MO) microscope électronique à balayage (MEB) et diffraction des R(X), des échantillons oxydés permettent de comparer et de confirmer le mécanisme d'oxydation et la morphologie de la couche d'oxyde présente pour nos essais d'oxydation cycliques.

MOTS-CLES : Oxydation à haute température, l'oxydation cyclique, Incoloy 800H, MO, MEB, diffraction des RX, écaillage.

ABSTRACT:

The study of high-temperature oxidation of a nickel-based superalloy "Incoloy 800H", used for industrial piping, heat exchangers and nuclear steam generators pipes, have been studied in the first stages of oxides growth that form on the surface of this superalloy.

We carry out tests of cyclic oxidation of 20 cycles, at 800°C, 900°C and 1100°C. We evaluated the change in weight, the type of oxide formed, scaling and microstructural changes in the state received after annealing heat treatment and after oxidation tests at high temperatures.

Tests show that oxidation is accompanied by increased weight gain for both temperatures 800° C and 900° C and an opposite effect, weight loss due to scaling for the temperature 1100°C.

Examinations by optical microscopy (OM), electron microscopy (SEM) and diffraction R(X), oxidized samples are used to compare and confirm the mechanism of oxidation and the morphology of the oxide layer formed after the tests of the cyclic oxidation.

KEY-WORDS: High-temperature oxidation, the cyclic oxidation, Incoloy 800H, MO, MEB, diffraction of the R(X), scaling.

الملخص:

دراسة الأكسدة في درجة حرارة عالية لخليط فائق قائم على النيكل من نوع "انكولوي 800"، والذي يستخدم في شبكة الأنابيب الصناعية، المبادلات الحرارية، بطانة لعناصر التسخين شبكة الأنابيب لهولادات البخار النووية والمولدات الكهربائية، درست في المراحل الأولى لنمو الأكاسيد التي تتشكل على سطح الخليط الفائق. أجرينا اختبارات للأكسدة الدورية تصل إلى 20 دورة، في 800 درجة مئوية، 900 درجة مئوية و 1100 درجة مئوية. قمنا بتقييم التغير في الوزن بتشكيل نوع الأكسيد المتكون، التقشير و التغييرات الميكروبنوية التي وردت بعد المعالجة الحرارية و اختبارات الأكسدة في درجات حرارة عالية. أظهرت الاختبارات أن الأكسدة يتوافقها زيادة في الوزن في درجات الحرارة 800 درجة مئوية و 900 درجة مئوية، وتأثير معاكس يتمثل في فقدان الوزن بسبب التقشير في لدرجة حرارة 1100 درجة مئوية. الفحوصات بواسطة المجهر الضوئي، المجهر الإلكتروني بالمسح و الحيود بأشعة اكس السينية، لعينات أكسدت، سمحت بمقارنة و تأكيد آلية الأكسدة في درجة حرارة عالية و مورفولوجية طبقة الأكسيد المتكونة من تجاربنا في الأكسدة الدورية.

الكلمات الرئيسية

الأكسدة في درجة حرارة عالية، الأكسدة الدورية، الخليط الفائق "انكولوي 800"، المجهر الضوئي، المجهر الإلكتروني بالمسح، الحيود بأشعة اكس السينية و التقشير.

sommaire

01

Introduction Générale

Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

| | | |
|---------------|--|----|
| I.1 | L'oxydation à haute température | 04 |
| | Définition | 04 |
| I.1.1. | Thermodynamique de l'oxydation à haute température. | 04 |
| I.1.2. | Thermodynamique de la croissance des couches d'oxydes. | 06 |
| I.1.3. | Paramètres Influçant sur la cinétique d'oxydation des alliages. | 08 |
| | 1.3. 1. Effet de l'atmosphère. | 08 |
| | 1.3.2. Importance de l'état de surface. | 09 |
| | 1.3.3. Influence de la microstructure du substrat. | 10 |
| | 1.3.4. Influence des éléments. | 11 |
| I.1.4. | Effet de l'oxydation sur les modifications microstructurales et chimiques du matériau. | 13 |
| I.1.5. | Influence de la chimie du matériau sur les couches d'oxydes. | 15 |
| I.1.6. | Les effets mécaniques. | 16 |
| I.1.7. | Etude de l'oxydation du fer. | 19 |
| I.1.8. | Phénomène de rupture de couches formées. | 21 |
| I.2. | Mécanismes de l'oxydation à haute température. | 23 |
| I.2.1. | Oxydations externes et internes. | 24 |
| | 1.1.1. Oxydations externes. | 24 |
| | 1.1.2. Oxydations internes. | 25 |
| | 1.1.3. Contraintes mécaniques. | 26 |
| I.2.2. | Les mécanismes de l'oxydation interne envisageables. | 26 |
| | 2.2.1. Oxydation intergranulaire du nickel. | 27 |
| | 2.2.2. Oxydation intergranulaire des superalliages à base de nickel. | 27 |
| I.2.3. | Théorie de la cinétique d'oxydation de Wagner. | 28 |
| I.2.4. | L'approche cinétique. | 28 |
| I.2.5. | Aspects cinétiques de l'oxydation des alliages métalliques. | 30 |
| 1.2.6. | Les lois cinétiques. | 32 |

| | | |
|---------------|--|----|
| 2.6.1. | Métaux formant une seule phase d'oxyde. | 33 |
| 2.6.2. | Métaux formant deux phases d'oxydes. | 34 |
| I.2.7. | Les déformations de croissance dans les oxydes thermiques. | 34 |
| I.2.8. | Stabilité thermique, chimique et mécanique des couches d'oxyde. | 37 |
| 2.8.1. | Stabilité thermique des couches. | 37 |
| 2.8.2. | Stabilité chimique en présence de gaz avec oxydants multiples. | 39 |
| I.3. | L'oxydation cyclique. | 41 |
| I.3.1. | Les essais d'oxydation cyclique. | 42 |
| I.3.2. | Grandeurs calculées. | 42 |
| I.3.3. | Les différents types de courbes de variation de masse et d'écaillage. | 43 |
| I.3.4. | Comparaison entre thermogravimétrie et gravimétrie. | 46 |
| 3.4.1. | La gravimétrie. | 47 |
| 3.4.2. | L'analyse thermogravimétrique (pesée continue). | 47 |
| ❖ | Rappel sur la structure atomique de l'oxyde Cr ₂ O ₃ . | 49 |
| I.4. | Les superalliages. | 51 |
| | Introduction. | 51 |
| I.4.1. | Alliages réfractaires. | 51 |
| I.4.2. | Bref aperçu sur l'historique des superalliages. | 54 |
| I.4.3. | Les effets des différents éléments d'addition. | 55 |
| I.4.4. | Microstructure. | 58 |
| I.4.5. | Traitements thermiques des superalliages. | 60 |
| 4.5.1. | Modes de durcissement des superalliages. | 60 |
| 4.5.2. | Mise en solution. | 60 |
| 4.5.3. | Vieillessement. | 62 |
| 4.5.4. | Stabilisation. | 62 |
| I.4.6. | Les différents types des superalliages à base de nickel. | 62 |
| I.5. | L'Incoloy 800H. | 64 |
| I.5.1. | Historique. | 64 |
| I.5.2. | Description. | 65 |
| I.5.3. | L'Incoloy 800H. | 66 |

| | | |
|----------------|---|----|
| I.5.4. | Les désignations et normes de l’Incoloy 800H. | 66 |
| I.5.5. | Les éléments d’addition. | 66 |
| I.5.6. | Caractéristiques. | 67 |
| I.5.8. | Produits standard. | 69 |
| I.5.9. | Applications. | 69 |
| I.5.10. | Resistance à la corrosion. | 69 |
| I.5.11. | Formage à froid et soudage. | 70 |
| I.5.12. | Caractéristiques métallurgiques. | 71 |

Chapitre II: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

| | | |
|----------------|---|----|
| II.1. | Matériau | 73 |
| 1.1. | Choix du matériau d’étude. | 73 |
| 1.2. | Caractéristiques de l’alliage 800H. | 75 |
| 1.3. | Traitement thermique et préparation des surfaces. | 75 |
| II.2. | Moyens expérimentaux. | 76 |
| 2.1. | Microscopie optique (MO). | 76 |
| 2.2. | Microscope Électronique à Balayage (MEB). | 77 |
| 2.3. | Diffraction des rayons X (DRX). | 79 |
| II.3. | Moyens d’oxydation. | 80 |
| II.3.1. | Le cycle thermique. | 81 |
| II.3.2. | La gravimétrie. | 81 |

Chapitre III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

| | | |
|-----------------|--|----|
| | Introduction. | 85 |
| III.1. | Étude de l’état de réception avant l’essai de l’oxydation. | 85 |
| III.1.1. | A l’état de réception. | 85 |
| 1.1. | La métallographie. | 85 |
| 1.2. | L’analyse par diffraction des R(X): | 88 |
| III. 1.2 | Etat traité. | 89 |
| 2.1. | Structure à l’état recuit. | 89 |
| 2.2. | L’analyse par diffraction des R(X). | 91 |
| III.2. | Étude après l’essai d’oxydation cyclique | 92 |

| | | |
|-----------------|--|-----|
| III.2.1. | Cinétique d'oxydation. | 92 |
| | ❖ Courbes de variation de masse. | 92 |
| III.2.2. | Analyse des échantillons oxydés par microscopie électronique à balayage. | 96 |
| | ❖ Morphologie de la couche d'oxyde formée 800°C par MO. | 96 |
| | ❖ Morphologie de la surface polie oxydée à 1100°C par MEB. | 98 |
| | ❖ Aspect de la surface écaillée. | |
| | Conclusion Générale | 103 |

Bibliographie.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction :

Analyser les surfaces pour contrôler et améliorer les performances des matériaux...

Lors de la fabrication et de l'utilisation d'un matériau ou de l'élaboration d'un produit nouveau, les surfaces jouent souvent un rôle prépondérant. Les phénomènes tels que l'usure, la corrosion ou l'adhésion sont liés aux propriétés physico-chimiques des surfaces et des interfaces. Il est donc primordial de les caractériser pour comprendre la nature des interactions mises en jeu.

Le contrôle des surfaces peut intervenir à différents stades :

- Lors du développement de matériaux et de procédés nouveaux.
- En contrôle qualité de production.
- Pour l'analyse de défauts.
- Pour l'expertise industrielle.

Les techniques d'analyses de surfaces permettent d'accéder à la composition chimique des surfaces et peuvent donc être utilisées comme de véritables outils de contrôle dans le cas des phénomènes d'usure, de corrosion, d'adhésion, de contamination, ou des procédés de traitement de surface en couches minces, de métallisation ou de nettoyage.

De nombreux procédés industriels nécessitent de porter des matériaux à des températures supérieures à 500°C. Comme pour les utilisations à température ambiante, le choix de ces matériaux est le résultat d'un compromis entre les aspects économique (recherche du moindre coût), technique (tenue mécanique, dureté, déformabilité, usinabilité, soudabilité, masse...) et esthétique (design, aspect visuel). L'utilisation à haute température engendre néanmoins des contraintes supplémentaires. Parmi elles, nous en citerons: le fluage et la corrosion à haute température (ou corrosion sèche).

Dans de nombreuses applications, l'augmentation de la température de travail permet d'améliorer les rendements (conversion de l'énergie) et/ou de diminuer les nuisances environnementales (consommation d'énergie, émission de CO₂).

Elle conduit cependant à augmenter la corrosion et donc à diminuer la durée de vie des installations. Une adaptation des matériaux à la température maximale d'utilisation apparaît donc nécessaire. Quasiment tous les environnements d'intérêt technologique contiennent suffisamment d'espèces gazeuses chimiquement réactives pour que presque tous les métaux soient thermodynamiquement instables et se transforment donc en oxydes, chlorures, nitrures, carbures, sulfures...etc. La vitesse

de corrosion dépend alors du produit formé dont la nature est déterminée par des interactions complexes entre la composition, la microstructure et la morphologie de surface de l'alliage, la thermochimie de l'environnement et la température de réaction. La corrosion sèche qui en résulte est constituée d'une part d'une diminution de l'épaisseur du matériau, souvent la cause première de la limitation de la durée de vie de l'installation, et d'autre part de la dissolution d'oxygène, d'azote ou de carbone dans l'alliage qui se traduit par une corrosion interne dégradant également la tenue mécanique et participant donc à la casse des pièces.

La résistance des matériaux à l'oxydation à haute température est contrôlée par la qualité protectrice des couches d'oxydes qui les recouvrent. Pour cela, une optimisation du matériau est recherchée, en agissant sur sa microstructure et sa chimie, mais aussi au travers d'opérations de préparation ou de traitement de surface pour contrôler les propriétés des couches d'oxydes visées (adhérence, compacité, conductibilité . . .). Si la durée de vie face à l'oxydation d'une structure donnée est généralement associée au caractère protecteur des couches développées (caractère d'inoxydabilité par exemple), les modes de croissance des couches engendrent des modifications dans le substrat sous-jacent, citons l'appauvrissement en éléments d'alliage qui peut conditionner le comportement mécanique ultérieur de la zone affectée, ou l'introduction de défauts conduisant à un endommagement prématuré de la structure. Si les critères d'optimisation, en termes de composition chimique et de microstructure, aptes à assurer le développement d'une couche protectrice (Cr_2O_3 , Al_2O_3) ont été largement étudiées, les échelles de perturbation (de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns) résultantes dans le substrat sont moins détaillées dans la littérature, bien que ces zones affectées consécutivement aux phénomènes d'oxydation puissent modifier le comportement ultérieur d'une structure donnée et porter atteinte à sa durée de vie.

La figure 1 schématise les paramètres du matériau (microstructure et chimie) à prendre en compte pour satisfaire à une oxydation contrôlée tout en rappelant que tout phénomène de corrosion à haute température influe réciproquement sur le matériau en provoquant des perturbations locales qui pourront engendrer des modifications du comportement mécanique de la zone affectée par l'oxydation.

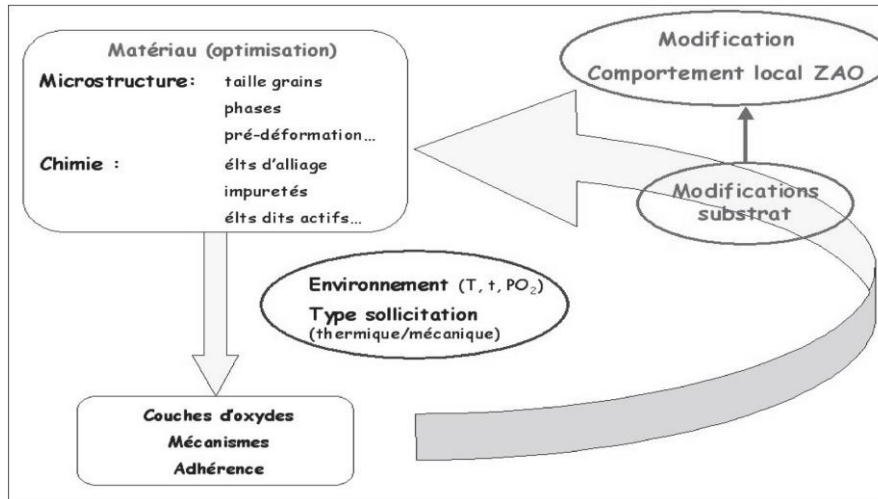


Figure 1 : Synoptique matériau/oxydation.

La présente étude n'a pour objet que d'effectuer avec une approximation suffisante de l'oxydation cyclique à haute température d'un l'Incoloy 800H.

L'Incoloy 800H nuance commerciale d'un superalliage à base de nickel, et à haute teneur en fer et en chrome.

Dans cette mémoire, nous examinerons successivement :

1^{re} chapitre : Une étude bibliographique sur l'oxydation à haute température (thermodynamique, mécanismes) et en particulier l'oxydation cyclique. Aussi sur la famille des superalliage surtout les superalliage Incoloy 800H.

2^{ème} chapitre : Présente le matériau, l'essai d'oxydation cyclique effectué et les différentes techniques expérimentaux, c'est-à-dire présenter les conditions expérimentales d'étude utilisées pour la caractérisation : les essais d'oxydation cyclique, la métallographie (MO), la microscopie à balayage (MEB) et la diffraction (DRX).

3^{ème} chapitre : illustre les principaux résultats de l'étude de l'oxydation à haute température et leur interprétation.

Et enfin, une conclusion : qui reprend les principaux résultats du travail.

CHAPITRE I:

**ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1. L'oxydation à haute température :

Définition

La corrosion à haute température désigne à la fois deux types de corrosions :

- La corrosion dite «chaude» ou «fluxage» qui désigne la dissolution de l'oxyde par des sels fondus.
- La corrosion sèche qui résulte de l'oxydation du métal ou de l'alliage par des gaz, tel que: O_2 , S_2 , SO_2 , H_2O .

On parle de corrosion à haute température lorsque cette dernière atteint $300^\circ C$, $500^\circ C$ et même d'avantage. Le fait caractérisant la corrosion à haute température est l'absence d'un électrolyte aqueux. On considère donc qu'il y a des réactions de corrosion directes entre la surface métallique et les gaz entourant. A de telles températures il faut tenir compte des phénomènes de diffusion dans les solides.

La corrosion à haute température joue un rôle crucial dans beaucoup de domaines. A part les centrales électriques, cette forme de corrosion est très importante dans le domaine de l'aéronautique. La corrosion à haute température se retrouve aussi dans les installations techniques pour l'industrie chimique et pétrochimique. Même dans les chaudières des phénomènes de corrosion à haute température peuvent apparaître.

I.1.1. Thermodynamique de l'oxydation à haute température :

La thermodynamique est l'étude des états d'équilibre (thermiques, mécaniques, chimiques...). Son intérêt est de prévoir à long terme l'évolution d'un système (température, pression, concentration...). Dans le cadre de la corrosion sèche, on cherche à connaître les caractéristiques de l'équilibre mettant en jeu un métal, un corps pur élémentaire gazeux et un solide formé. L'approche du comportement, à l'équilibre thermodynamique, d'un métal mis au contact d'une atmosphère gazeuse réactive simple (O_2) avec formation d'un solide peut être traitée complètement de façon analytique. Cependant, l'usage de diagrammes lui confère un caractère à la fois synthétique et concret qui présente beaucoup d'intérêt. Les diagrammes couramment utilisés en corrosion sèche peuvent être classés en deux catégories :

- Les diagrammes à domaines d'existence (diagrammes : binaires, ternaires,...).
- Les diagrammes d'enthalpie libre dits diagrammes d'Ellingham qui donnent la stabilité thermique des oxydes formés) (figure I.1).



L'approximation d'Ellingham conduit à négliger l'enthalpie standard ($\Delta_r H^\circ$) et l'entropie standard ($\Delta_r S^\circ$) de la réaction chimique avec la température T. Les courbes ($\Delta_r G^\circ$)(T) (enthalpie libre standard) sont donc des droites et on a :

$$\Delta_r G_{\text{éq}}^0 = RT \cdot \ln(P_{X_2 \text{éq}}) \quad (I.2)$$

Cette formule relie l'enthalpie libre standard à la pression partielle d'équilibre du gaz oxydant $P_{X_2 \text{éq}}$.

Connaissant l'enthalpie libre standard à partir du diagramme d'Ellingham, on peut remonter à la pression partielle, à l'équilibre thermodynamique. Si la pression partielle initiale sous laquelle est réalisée l'expérience d'oxydation est différente de la pression partielle à l'équilibre, on peut prévoir qualitativement s'il y aura oxydation ou non puisque, un système, à température et pression constantes, tend à minimiser son enthalpie libre.

D'après la relation précédente, l'enthalpie ne décroît que si la pression partielle décroît. Cela signifie que la réaction chimique considérée a lieu si $P > P_{\text{éq}}$. Inversement, si $P < P_{\text{éq}}$, la réaction chimique est inhibée. [1]

I.1.2. Thermodynamique de la croissance des couches d'oxydes :

L'oxydation d'un métal est produite par une réaction chimique d'interface pouvant se dérouler à l'interface externe ou interne. Cette réaction chimique nécessite l'apport de réactifs par transport de matière au travers de la couche en formation.

La première étape consiste à formuler les processus élémentaires. Sans être exhaustif, on peut énumérer les processus suivants :

- Diffusion des molécules de O_2 en phase gazeuse libre et dans les pores de l'oxyde si la couche formée est poreuse, avec un dégagement gazeux éventuel.
- Adsorption (en surface) des molécules d' O_2 du gaz sur la couche compacte et dissociation en atomes.
- Demi-réaction à l'interface externe avec création ou consommation de particules diffusantes et incorporation de l'oxygène au réseau de l'oxyde (formation d'oxydes).
- Demi-réaction à l'interface interne avec création ou consommation de particules diffusantes et incorporation du métal au réseau de l'oxyde (formation d'oxyde).
- Diffusion dans l'oxyde solide des particules cationiques (métal) ou anioniques (oxygène) par l'intermédiaire de défauts ponctuels ou de courts-circuits de diffusion.

- Dissolution du gaz dans le métal (éventuellement).
- Diffusion de défauts dans le métal (pour approvisionner la réaction interne), transport du gaz (éventuellement) et annihilation des lacunes métalliques ainsi créées au cœur de l'échantillon.

On peut négliger les deux premiers et les deux derniers mécanismes. On a alors trois mécanismes principaux. Par exemple, si on suppose que le processus limitant est le transport de matière dans la couche d'oxyde, on parle alors de régime diffusionnel. Celui-ci est relié l'équation de conservation de l'espèce diffusante (défaut chargé de type lacunaire et/ou interstitiel, appartenant au sous-réseau cationique et/ou anionique).

Cette équation est obtenue en utilisant le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles et en supposant que le système est :

- Isotherme → pas de therмотransport.
- Sans réaction chimique de volume.
- Sans écoulement (ce qui est le cas dans les solides).
- Sans barodiffusion (influence de la pression sur la diffusion), ni force de migration d'origine magnétique.
- Un milieu homogène et isotrope à géométrie unidimensionnelle et plane.

La relation recherchée s'écrit :

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} D_j \left(\frac{\partial n_j}{\partial z} \pm \frac{Z_e F}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) \quad (I.3)$$

- n_j = concentration molaire de l'espèce j.
- D_j = coefficient de diffusion de l'espèce j.
- Z_e = charge électrique effective de l'espèce j.
- F = constante de Faraday.
- R = constante des gazes parfaits.
- T = température.
- Φ = potentiel électrique agissant sur l'espèce j.

Il s'agit de la seconde loi de Fick généralisée sans terme de source, mais avec terme d'électromigration. Pour résoudre cette équation, des hypothèses supplémentaires ont été proposées à l'origine par Wagner: en particulier, on suppose que la couche d'oxyde formée est suffisamment épaisse pour être électriquement neutre en volume. Mais les charges de surface ne sont pas forcément nulles : le potentiel électrique n'est

donc pas nul dans la couche. De plus, on effectue l'hypothèse de quasistationnarité qui consiste à négliger les variations temporelles des concentrations. Les flux sont alors constants. Bien que non entièrement compatible, les hypothèses d'électroneutralité et de quasistationnarité permettent d'obtenir un résultat analytique simple, et d'en déduire les lois cinétiques. [2]

I.1.3. Paramètres Influençant sur la cinétique d'oxydation des alliages:

De façon générale, la cinétique d'oxydation des alliages dépend de nombreux paramètres: éléments d'addition, état de surface, orientation cristallographique et taille des grains du substrat, ainsi que de l'atmosphère et de la pression du gaz oxydant.

1.3. 1. Effet de l'atmosphère :

Dans les fours industriels, l'atmosphère oxydante est un mélange de CO_2 , H_2O et O_2 dont la composition dépend du réglage des brûleurs et des entrées d'air parasites. On sait en effet que la présence de vapeur d'eau joue un rôle important, de même que la teneur en oxygène des fumées. Pour tenir compte de l'effet de l'atmosphère, on réalise des mélanges gazeux par combustion du gaz naturel avec des rapports air/gaz variables. Ainsi, des rapports voisins de 10 et de 13 conduisent à des pourcentages d' O_2 libre dans les fumées valant respectivement 1 et 5 %. Les figures I.2 : a-b, montrent que les aciers inoxydables s'oxydent d'avantage dans les atmosphères enrichies en vapeur d'eau.

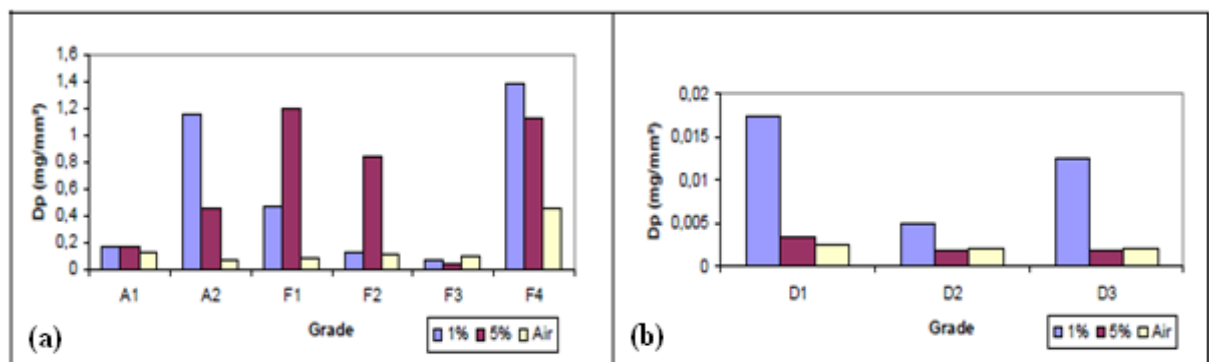
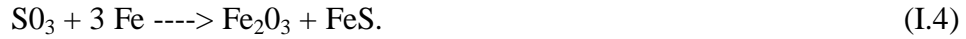


Figure I.2 : Histogrammes de fréquence : [3]

(a) Oxydation à 1200°C (2h) des aciers austénitiques et ferritiques.

(b) Oxydation à 1250°C (3h) des aciers austénoferritiques.

L'influence du soufre se traduit par la formation du composé SO_3 dans l'atmosphère du four. Ce composé formé réagirait avec le métal de base et l'on aurait par conséquent une oxydo-réduction [2] :



1.3.2. Importance de l'état de surface:

La découpe des échantillons par tronçonnage peut entraîner des contraintes d'ordres mécanique et thermique, même lorsque cette opération s'effectue sous eau. La température superficielle peut dépasser 200°C sur 0,01 mm de profondeur.

On sait que le polissage mécanique des échantillons par les abrasifs usuels peut également affecter la zone de surface des échantillons destinés aux essais d'oxydation. La profondeur concernée peut atteindre 50 microns même pour des polissages sous conditions peu sévères. Il en résulte un écrouissage superficiel des échantillons (figure I.3) dont le résultat est un métal constitué d'un grand nombre de petits grains comportant beaucoup de défauts tels que cellules de dislocations, fautes d'empilements, nombreux joints de grains, micro-macles mécaniques, etc., qui constituent des sites favorables de germination ou des chemins préférentiels de diffusion. Il en résulte une tendance à l'élévation de la vitesse d'oxydation, du moins dans les premiers instants.

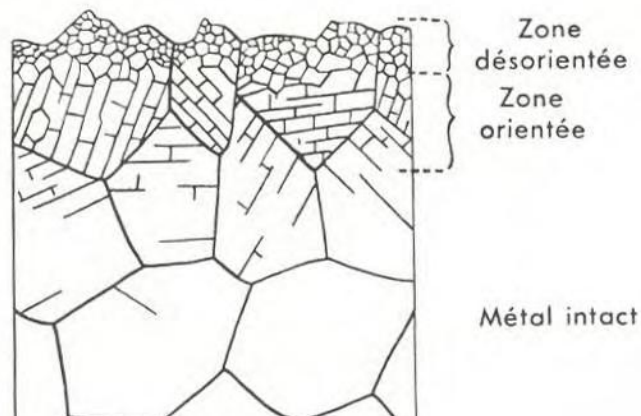


Figure I.3 : Perturbations provoquées par l'abrasion au voisinage de la surface d'un métal.

Dans le cas de l'oxydation à haute température des alliages Ni-Cr dans l'air ou l'oxygène, l'influence bénéfique d'un écrouissage superficiel ou d'une faible taille de grain s'explique par la diffusion plus rapide du chrome qui favorise la formation d'une couche continue et protectrice de Cr_2O_3 .

En plus de la zone écrouie, il y a également la formation d'une couche superficielle lissée, constituée de métal recouché sur le fond des raies de polissage et elle-même recouverte d'une couche chimisorbée de quelques nanomètres d'épaisseur.

Le comportement à l'oxydation à 1100°C d'alliages Fe-Cr en considérant deux états de préparation distincts, consiste respectivement en un polissage électrolytique et le même traitement combiné à une attaque. La conclusion est la suivante : le polissage seul élève fortement la vitesse d'oxydation. Celle-ci est fonction de la structure cationique d'un fin film d'oxyde (20 \AA) laissé par le polissage électrolytique et modifié par l'attaque qui suit.

En plus des taux de contraintes résiduelles qui sont très différents entre le métal initial et celui qui a subi une modification de structure en sub-surface du matériau, il est également nécessaire de tenir compte de l'état microgéométrique des surfaces des matériaux destinés à l'oxydation.

Selon certains auteurs [3, 4, 5, 6], de petites irrégularités de surface augmentent la surface réactionnelle mais ces irrégularités ont de si petites dimensions qu'elles sont bouchées très rapidement, dans les premières minutes d'oxydation, par la croissance d'un film d'oxyde.

La rugosité initiale de la surface oxydée et (ou) les irrégularités de l'interface métal/oxyde peuvent jouer un rôle important sur la répartition des contraintes au sein des couches d'oxydes. Les irrégularités de l'interface métal-oxyde permettent notamment un meilleur ancrage de la couche d'oxyde et assurent également une répartition plus homogène des contraintes.

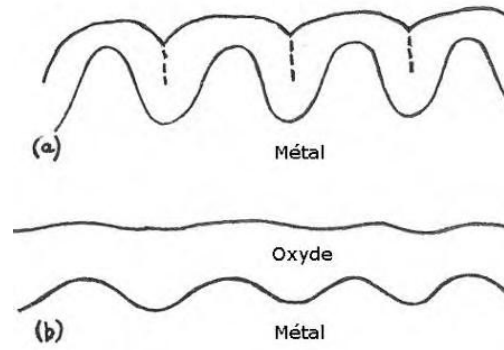


Figure I.4 : Effet de la rugosité de surface sur le film d'oxyde : [4]

(a) premiers instants, (b) instants ultérieurs.

La rugosité de surface a un effet sur l'adhérence des oxydes probablement du fait du remplissage des irrégularités (figure I.4) et du volume plus grand qu'occupe l'oxyde par rapport au métal sain, les valeurs du rapport de Pilling-Bedworth des oxydes présents dans les calamines étant supérieures à 1. Cet effet s'amenuise au fur et à mesure que l'épaisseur du film d'oxyde croît du fait du lissage de l'interface métal-oxyde.

1.3.3. Influence de la microstructure du substrat:

Dès les premiers stades d'oxydation, le nombre et la forme des germes d'oxydes qui se développent en surface d'un matériau dépendent fortement de l'état de surface, du degré de pureté, de l'orientation cristalline du matériau et des conditions expérimentales.

Dans le cas du nickel, où le système Ni/NiO est considéré comme modèle (les deux réseaux sont cubiques à faces centrées et l'écart entre les paramètres de maille est de 18%), des observations du stade de germination montrent un comportement différent en fonction de l'orientation cristalline du grain sous-jacent. Un film très mince monocristallin peut se former sur certains grains alors que l'oxyde apparaît polycristallin et épais sur d'autres grains.

La comparaison de l'oxydation de monocristaux orientés permet de classer les cinétiques d'oxydation en fonction de l'orientation cristalline comme suit : (112) < (111) < (100). L'oxydation rapide de la face (100) du nickel est attribuée à la formation d'un oxyde polycristallin, avec de petits grains et un grand nombre de sous-joints, agissant comme courts-circuits de diffusion pour la migration des cations Ni^{2+}

vers la surface. A l'inverse, une face (112) du nickel s'oxyde lentement en raison de la formation d'un oxyde présentant une orientation topotactique avec le substrat, et des sous-joints faiblement désorientés

Pour les alliages Ni-Cr, des germes de NiO et Cr₂O₃ se développent simultanément à la surface du matériau. Si Cr₂O₃ est plus stable thermodynamiquement que NiO, la croissance de NiO est néanmoins plus rapide et cet oxyde tend à recouvrir rapidement les germes de Cr₂O₃. Si la teneur en chrome de l'alliage est suffisante, les germes de Cr₂O₃ peuvent croître latéralement et conduire à une couche interne continue ; dans le cas contraire, les germes se retrouvent dispersés dans NiO. La formation d'une couche de Cr₂O₃ est favorisée lorsque la teneur en chrome augmente, la taille de grains de l'alliage diminue, l'écrouissage augmente ou quand la pression d'oxygène diminue.

Les interfaces (joints de grains, interphases) jouent un rôle particulier, en favorisant la diffusion du chrome ou des éléments d'alliage qui s'y concentrent. Pour les alliages Ni-Cr, quelle que soit la teneur en chrome, les joints de grains se tapissent d'îlots discontinus de Cr₂O₃. Ces îlots de Cr₂O₃ coalescent avec le temps jusqu'à former un film continu, le long duquel s'étend une zone peu oxydée et appauvrie en chrome.

1.3.4. Influence des éléments :

De nombreux articles décrivent le rôle bénéfique joué par les éléments actifs sur le comportement à l'oxydation des métaux et des alliages. Parmi les effets bénéfiques, outre l'oxydation sélective de certains éléments et une cinétique d'oxydation ralentie, nous pouvons citer l'augmentation de l'adhérence de la couche d'oxyde, la modification du mécanisme de croissance (passage d'un mode cationique à un mode anionique) et la modification de la morphologie des grains d'oxyde (diminution de la taille de grains) :

➤ Le soufre :

Le S est une impureté inhérente aux alliages dont la diffusion et la ségrégation en surface durant un traitement d'oxydation à haute température dégradent la résistance de l'interface alliage/oxyde et conduisent à un écaillage prématuré de couches protectrices telles Cr₂O₃ et Al₂O₃, limitant ainsi la durabilité de certains composants industriels. Alors que le soufre ne modifie pas les mécanismes de transport dans la couche d'oxyde, une accélération de la vitesse d'oxydation est observée pour l'alliage dopé en soufre et résulte d'une décohésion importante de zones oxydées, due à la

coalescence de pores interfaciaux. De fait, l'action du soufre en excès dans l'alliage a une action directe sur le développement de cavités à l'interface dégradant l'adhérence de cette dernière. Outre la ségrégation de soufre détectée à l'interface alliage/oxyde, le soufre en excès peut donc être incorporé dans la couche d'alumine et précipiter sous forme de sulfures de nickel.

➤ Carbone :

Le principal effet du C est de rendre la vitesse d'oxydation irrégulière. Le C diffuse vers l'interface metal-oxyde et réagit avec l'oxyde pour former CO ainsi que des lacunes. La présence d'une quantité suffisante de CO dans les lacunes facilite le transport d'O₂ et augmente la vitesse d'oxydation.

➤ Manganèse :

Le Mn est un élément plus noble que le fer, mais il a aussi une tendance à être rejeté à l'interface metal-oxyde. Pour des concentrations <1%, son influence est négligeable. Sinon, l'effet du Mn est considéré comme néfaste car il contribue à la formation d'un oxyde spinelle MnO/Cr₂O₃ au détriment de la couche protectrice de chromine.

➤ Phosphore :

Le P en faible quantité (0,5%), fait croître la résistance du fer à l'oxydation entre 500 et 900°C. par contre, on observe un effet contraire à plus haute température. Au dessous de 900°C, le P permet d'établir des phosphures de fer à la surface du metal. Au dessus de 900°C, les phosphures de fer deviennent gazeux ; le film d'oxyde ainsi formé est séparé du metal.

➤ Le silicium :

Le Si améliore la résistance à l'oxydation des alliages Fe-Cr en facilitant la formation de la couche initiale de Cr₂O₃, en formant des particules d'oxydes riches en silicium à la base de la Cr₂O₃. Il permet également la formation d'un film fin et continu de silice entre Cr₂O₃ et le métal agissant comme barrière de diffusion vers l'extérieur des ions chrome.

➤ Le titane, niobium :

Dans les nuances austénitiques et ferritiques stabilisées au titane, cet élément contribue à éviter la déchromitisation des joints de grains par la formation de carbures ou nitrures stables. Il en va de même du niobium qui contribue également à la formation de précipités intermétalliques Fe₂Nb qui, dans les nuances ferritiques, améliore les propriétés mécaniques à haute température. L'augmentation des teneurs

en stabilisants Ti, Nb contribue également à éviter la transformation ferrite → austénite aux températures élevées.

Nb et Ti sont des métaux de transition qui connaissent des processus d'oxydation à haute température conduisant généralement à la ruine du matériau (feuilletage des couches d'oxydes avec réamorçage des processus d'oxydation).

I.1.4. Effet de l'oxydation sur les modifications microstructurales et chimiques du matériau :

La croissance des couches d'oxydes s'accompagne de modifications structurales et chimiques du substrat susceptibles d'influer sur le comportement local de la zone affectée par l'oxydation sous la surface oxydée.

Pour les alliages Ni-Cr, les couches d'oxyde et les mécanismes mis en jeu diffèrent en fonction de la teneur en chrome et de la taille de grains. Si pour de faibles teneurs en chrome, la couche de Cr_2O_3 ne peut recouvrir la surface de l'alliage et conduit à de l'oxydation interne, une teneur élevée permet la formation d'une couche continue de Cr_2O_3 à la surface du matériau. Pour des teneurs intermédiaires entre 10 et 30%, Cr_2O_3 se forme préférentiellement à l'aplomb des joints de grains alors que NiO croît sur le reste de la surface. La formation d'une couche continue de Cr_2O_3 s'obtient par croissance latérale à partir des joints de grains sous la couche externe de NiO. L'établissement de ces deux couches est fortement influencé par la taille des grains de l'alliage et l'état métallurgique de départ (écrouissage de surface). Plus la taille de grain est petite, plus la formation de la couche continue de Cr_2O_3 sera rapide. L'oxydation à 650°C sous air d'alliages Ni-Cr à respectivement 20 et 30% de chrome montre que l'alliage contenant 20% en poids de chrome forme dès le début de l'oxydation un oxyde de type NiO avant la mise en place d'une sous-couche de Cr_2O_3 . Une zone d'oxydation interne de Cr_2O_3 dans le substrat s'étend sous la surface oxydée sur une distance qui augmente avec le temps d'oxydation. Ces précipités de Cr_2O_3 se développent en relation d'épitaxie avec la matrice, avec les directions denses de la structure hexagonale compacte de Cr_2O_3 parallèles aux directions denses de la structure cubique à faces centrées de l'alliage de nickel. Aucun appauvrissement en chrome n'est détecté derrière la zone d'oxydation interne. Un alliage plus riche en chrome (30% poids) forme dès le début une couche de Cr_2O_3 sans oxydation du nickel. En ce qui concerne les joints de grains, les deux alliages sont Cr_2O_3 formeurs à l'aplomb des joints avec indentation du joint.

Pour les deux alliages, la formation d'une couche continue d'oxyde de chrome s'accompagne d'une zone déchromisée dans l'alliage sous l'oxyde, qui entraîne une recristallisation de celle-ci et la formation de petits grains de taille très inférieure à la taille de grains initiale du matériau considéré. Cette région de composition chimique proche d'un alliage Ni-Cr à 10% en poids de chrome croît avec le temps d'oxydation. Plus l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome est élevée, plus la zone d'appauvrissement en chrome s'étend sur une distance importante. En l'absence de couche continue de Cr_2O_3 , la matrice n'est pas appauvrie en chrome derrière la zone d'oxydation interne. Dès qu'une couche continue de Cr_2O_3 se forme, on observe une zone d'appauvrissement en chrome qui s'étend sous la surface oxydée sur une distance proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome (figure I.5). Cette zone modifiée aura une incidence sur les capacités de déformation d'un produit mince car plus le substrat est mince, plus la relaxation des contraintes est importante. Le rapport entre l'épaisseur de la zone appauvrie en chrome et celle du substrat non perturbé est proche de 1 dans le cas d'un feuillard de 100 μm d'épaisseur après 96 heures d'oxydation à 900°C et de l'ordre de 10^{-2} pour un échantillon massif de 1mm d'épaisseur.

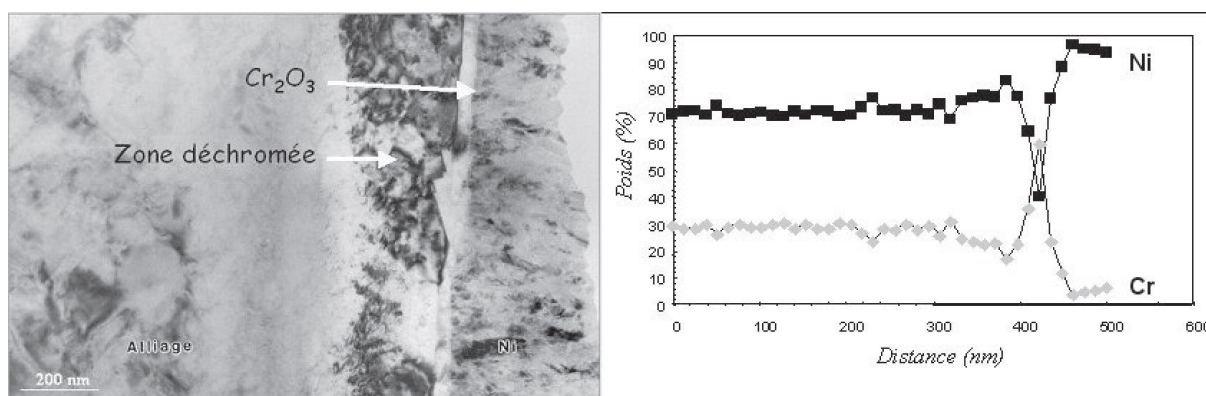


Figure I.5 : Ni-30 Cr oxydé 2 min à 650°C : corrélation Cr_2O_3 et zone appauvrie en Cr. [7]

Cet appauvrissement en phase durcissante apparaît aussi dans le cas d'un superalliage à base de nickel polycristallin. Le durcissement structural des grains est dû à la précipitation de deux phases intermétalliques, la phase γ' , $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ (précipités sphériques de diamètre variant de 20 à 50 nm) et la phase γ'' (Ni_3Nb) (disques minces de diamètre 30 à 50 nm). Après un traitement sous air de 15min à 650°C, deux couches d'oxydes se développent, une couche externe de NiO et une

couche interne composée d'un mélange de Cr_2O_3 et de CrNbO_4 [7]. Dans le même temps, apparaît sous la surface oxydée une région d'une centaine de nanomètres où les précipités durcissant la matrice ont disparu conjointement à un appauvrissement en chrome, niobium, titane et aluminium.

Ces effets de dissolution de phases dans le cas d'alliages renforcés par précipitation conduisent à un adoucissement local du matériau dans la zone affectée par l'oxydation dont le comportement mécanique sera modifié. Ceci sera particulièrement sensible en pointe de fissures lors d'essais de fissuration ainsi que dans les zones relaxées sous l'oxyde lors d'essais de fluage sur produits minces. Une modification de comportement mécanique (évaluée via la diminution des propriétés en traction) peut résulter de la formation de cavités sous les surfaces oxydées, consécutivement à un mécanisme de croissance cationique. Cet effet a été mis en évidence dans le cas de fibres métalliques d'alliage 601, de diamètre 12 microns, lors de traitements d'oxydation de 30min entre 650 et 900°C. Les couches d'oxydes qui se développent sont constituées d'une couche externe de NiO et d'un spinelle et d'une couche interne de Cr_2O_3 . Sous la surface oxydée des fibres apparaissent des cavités facettées intragranulaires dont l'orientation est compatible avec la structure cubique de l'alliage et dont le nombre et la taille augmentent avec la température d'oxydation. La profondeur maximale d'apparition des cavités correspond à l'étendue de la zone appauvrie en chrome. L'origine de ces cavités est attribuée à un régime d'oxydation cationique responsable de l'injection de lacunes dans la fibre sous la surface oxydée. En effet, la croissance d'un oxyde par diffusion cationique entraîne la formation de lacunes qui peuvent être soit annihilées à l'interface métal-oxyde, soit injectées dans le substrat où elles sont soit annihilées sur des défauts de surface (joints de grains, interfaces. . .) soit condensées sous forme de cavités. Pour une géométrie de type cylindrique (cas de la fibre), l'interface métal-oxyde est bloquée et ne peut servir de puits aux lacunes qui diffusent alors dans le substrat. De plus, pour des échantillons présentant un rapport surface sur volume élevé (tôles minces, fils), le nombre de puits disponibles dans l'alliage peut s'avérer insuffisant. [8]

I.1.5. Influence de la chimie du matériau sur les couches d'oxydes :

Le taux d'impuretés influe notablement sur la morphologie des couches développées. Une étude menée sur deux grades de nickel pur montre, qu'après une oxydation de quelques heures à 800°C, les deux nuances présentent un comportement

différent (figure I.6). Pour le nickel qualifié de très haute pureté, une unique couche de NiO de 5 microns d'épaisseur, composée de grains équiaxes (200 à 500 nm) et contenant de nombreux pores, est observée. L'interface Ni/NiO est facettée et aucune modification n'est détectée dans le métal. La croissance de la couche de NiO est associée à un mécanisme de diffusion essentiellement cationique.

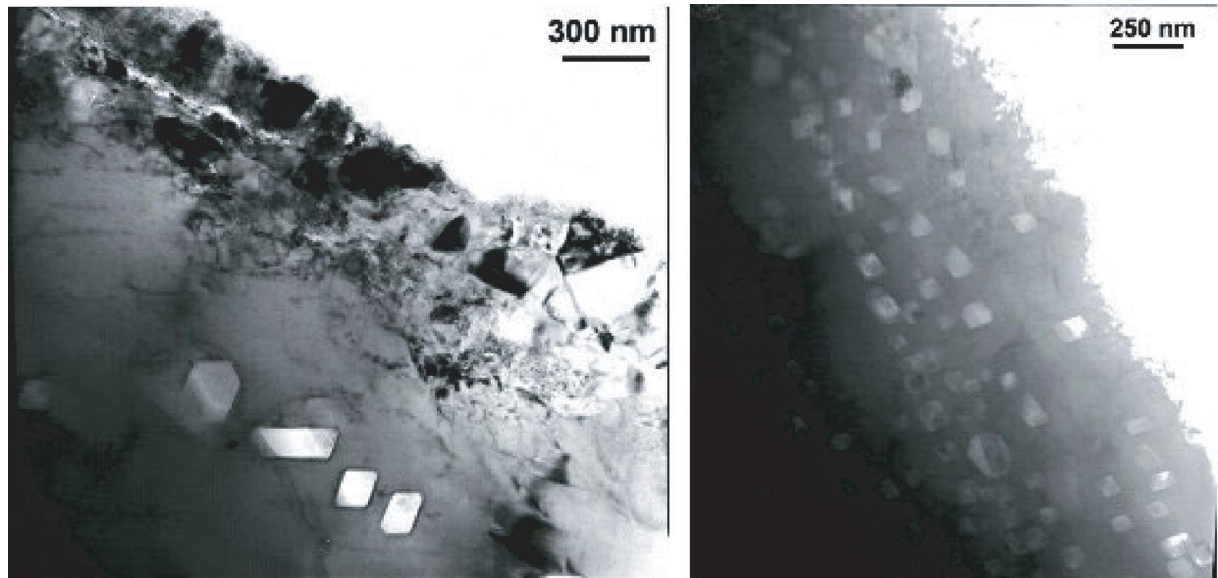


Figure I.6 : Composite Al/alliage 601, oxydé 30 min à 750°C. [9]

Dans le cas d'une nuance de nickel contenant 0.3 % massique d'impuretés (Si, Mn, Mg, Ti), une couche duplex est formée, d'une épaisseur totale inférieure au cas précédent (2 à 3 microns). Cette couche se décompose en une couche externe de grains colonnaires d'environ 300 nm de largeur (formée selon un processus cationique) et d'une couche intermédiaire de petits grains équiaxes (formée selon un processus anionique). L'interface entre les deux strates est plane et correspond à la surface initiale du métal. L'interface entre le métal et la strate de NiO intermédiaire est par contre convolutive. Sous la couche oxydée, s'étend une zone affectée par l'oxydation avec de l'oxydation interne et de l'oxydation intergranulaire s'étendant sur plusieurs microns de profondeur. Le taux d'impuretés du nickel affecte par ailleurs la résistance à l'écaillage. Pour la nuance de très haute pureté, l'écaillage se produit à l'interface nickel/oxyde, mettant à nu la surface du métal. Pour la nuance contenant quelques impuretés, la résistance de l'interface Ni/NiO interne est augmentée par un effet d'ancrage dû à la présence de précipités interfaciaux et l'écaillage opère à l'interface NiO externe/NiO interne.

I.1.6. Les effets mécaniques:

La cinétique de formation d'une couche protectrice est fortement dépendante du mode de germination et de l'état métallurgique du matériau. Ainsi, la protection de la surface se produit d'autant plus facilement que le taux de pré-déformation est élevé. Ce phénomène exploitable industriellement est en général indissociable de l'état de contrainte résiduel (compression) consécutif au traitement de surface. Une pré-déformation résultant d'une mise en forme à froid (laminage, étirage) ou d'un traitement de surface (sablage, billage) modifie les mécanismes d'oxydation en favorisant l'oxydation sélective de certains éléments. La déformation de la région sous la surface de l'alliage, en créant des courts-circuits de diffusion et en augmentant la densité de défauts, modifie la cinétique et le mode d'oxydation. Cet effet est relativement bien connu dans le cas de la formation préférentielle d'une couche de Cr_2O_3 sur les alliages ne contenant pas suffisamment de chrome pour parvenir à se protéger par une couche de ce type sans pré-déformation. Une pré-déformation mécanique favorise l'oxydation sélective du chrome à la surface d'un alliage Ni-20Cr, alors que les deux oxydes NiO et Cr_2O_3 sont identifiés simultanément pour un échantillon non déformé.

L'accélération de la protection de la surface par une déformation mécanique a aussi été confirmée dans le cas de superalliages à base de nickel. Des observations à l'échelle du MET du stade de germination des oxydes montrent une oxydation préférentielle du chrome à l'aplomb des joints de grains, des joints de macles et à l'émergence des bandes de déformation dans le cas de l'alliage Ni-20Cr ou de l'alliage 718 pré-déformé. Ces observations sont en accord avec les observations d'oxydation in situ, révélant une oxydation préférentielle à l'aplomb des joints de grains mais aussi joints de macles de recuit et des émergences des bandes de déformation.

Des traitements d'oxydation sous contrainte imposée en fluage tension sur des feuillards de 200 μm de l'alliage Ni-20Cr, ont permis de suivre l'effet d'une sollicitation mécanique sur le mécanisme (nature, morphologie des couches, réactions interfaciales) et la cinétique d'oxydation. L'évolution des couches d'oxydes a été suivie en fonction du niveau de contrainte imposée et de la durée de l'essai, pour deux températures 600°C et 900°C, et comparée à des essais d'oxydation statique, soit sans sollicitation externe.

En l'absence de sollicitation mécanique, la couche d'oxyde se développe sous forme de festons ancrés aux joints de grains du substrat. A 600°C, la teneur initiale du chrome dans l'alliage est insuffisante pour former une couche continue de Cr_2O_3 et la cinétique d'oxydation est contrôlée par la croissance de NiO. La couche oxydée est constituée d'une strate externe de NiO et d'une couche intermédiaire composée d'un mélange d'oxydes, NiO, Cr_2O_3 et NiCr_2O_4 . La diffusion de l'oxygène dans le substrat conduit à la formation d'une zone d'oxydation interne caractérisée par des particules de Cr_2O_3 dans une matrice appauvrie en chrome. A 900°C, une couche continue de Cr_2O_3 se forme rapidement sous une couche externe de NiO et une couche intermédiaire de NiCr_2O_4 . Deux stades d'oxydation sont identifiés, le premier étant dû à la croissance de NiO, avant la formation d'une couche continue d'oxyde de chrome. Sous l'application d'une contrainte mécanique, la nature des couches n'est pas modifiée mais une accélération de la croissance de certaines couches apparaît en fonction des conditions de sollicitation.

A 900°C, l'application d'une contrainte montre que la croissance de la couche intermédiaire de NiCr_2O_4 est accélérée pour les temps courts, alors que pour des temps plus longs ou sous contrainte élevée, c'est la croissance de Cr_2O_3 qui est favorisée, et ce au détriment de la couche intermédiaire (figure I.7). La croissance de cette couche se fait à l'interface $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiCr}_2\text{O}_4$ et selon un mécanisme cationique comme en témoignent de nombreux pores présents à l'interface $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{alliage}$. Comme à 600°C, l'application d'une contrainte externe en traction entraîne une augmentation de défauts dans la couche de NiO et favorise la diffusion de l'oxygène. En condition d'oxydation statique, NiCr_2O_4 se développe selon une réaction entre les précipités internes de Cr_2O_3 , le nickel de l'alliage et l'oxygène, tant qu'une couche continue de Cr_2O_3 n'est pas formée. Une fois cette couche continue formée, la croissance des couches varie lentement. Sous contrainte, l'effet du temps ou de la déformation entraîne une modification de réaction interfaciale se traduisant par une déstabilisation de la structure spinelle et une extension de la couche d'oxyde de chrome à partir de l'interface $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{NiCr}_2\text{O}_4$.

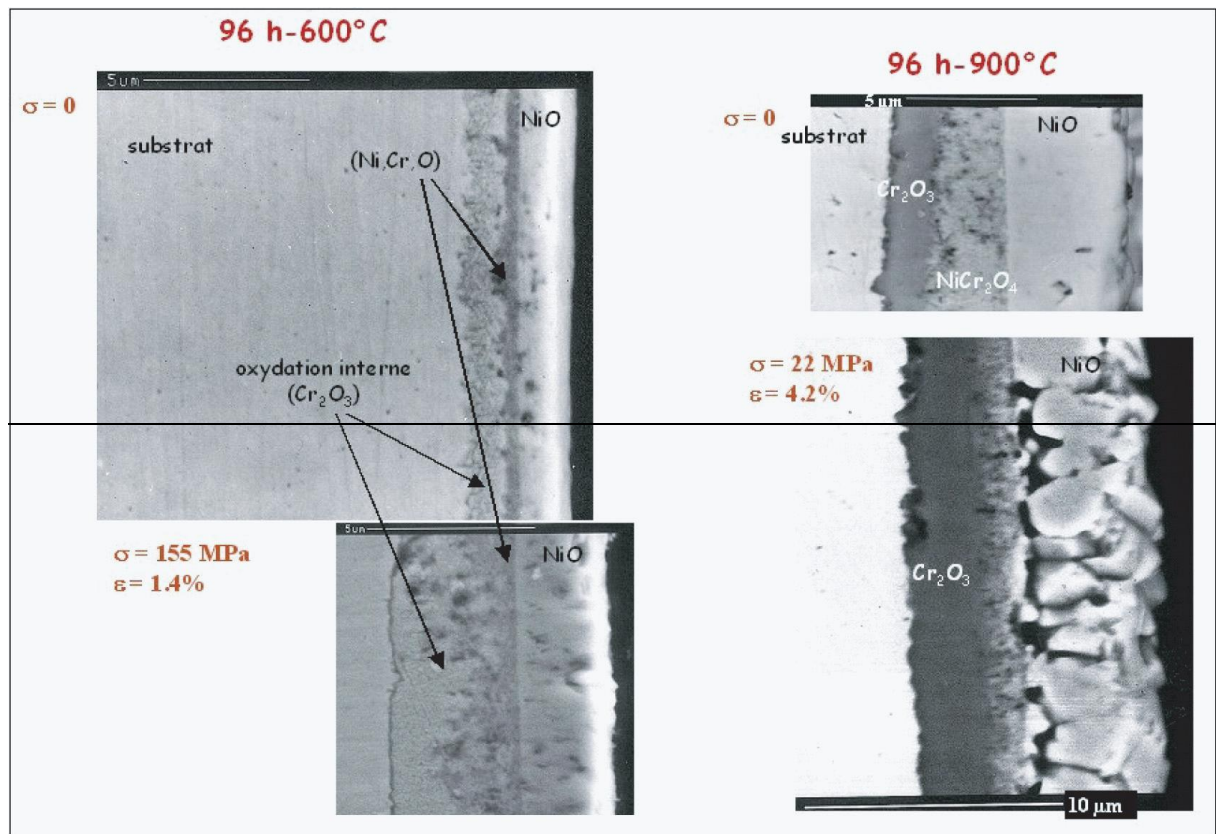


Figure I.7 : Influence de la contrainte sur les couches d'oxydes après 96 h à 600°C et 900°C. [10]

I.1.7. Etude de l'oxydation du fer :

Le fer a une grande affinité pour l'oxygène. La solubilité de l'oxygène dans le fer décroît à mesure que la pureté du matériau augmente et que la concentration en lacunes diminue. De plus, cette solubilité est plus importante dans le fer- α que dans le fer- γ .

Les différents oxydes de fer, d'après le diagramme d'équilibre de phases Fe-O (Figure I.8), trois oxydes de fer peuvent être formés selon la concentration en oxygène : le protoxyde de fer aussi appelé wüstite (Fe_{1-x}O), la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite (Fe_2O_3). La magnétite et l'hématite sont des composés définis.

- Le protoxyde de fer :

Dans cet oxyde de formule Fe_{1-x}O , les anions O^{2-} sont disposées selon une structure cubique à faces centrées, alors que le fer, uniquement présent au degré d'oxydation +II, occupe les sites octaédriques. Les importants écarts à la stœchiométrie ($0,05 < x < 0,15$) font que les vitesses de diffusion des espèces (via des processus lacunaires) sont très rapides au sein de la wüstite. La wüstite est instable pour des températures inférieures à 560°C, se décomposant selon la réaction :



- La magnétite :

La magnétite, de formule Fe_3O_4 , est un composé défini possédant une structure de type spinelle inverse. C'est donc un oxyde mixte dans lequel le fer est présent aux degrés d'oxydation +II et +III. Les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées tandis que les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} occupent respectivement les sites octaédriques et la moitié des sites tétraédriques.

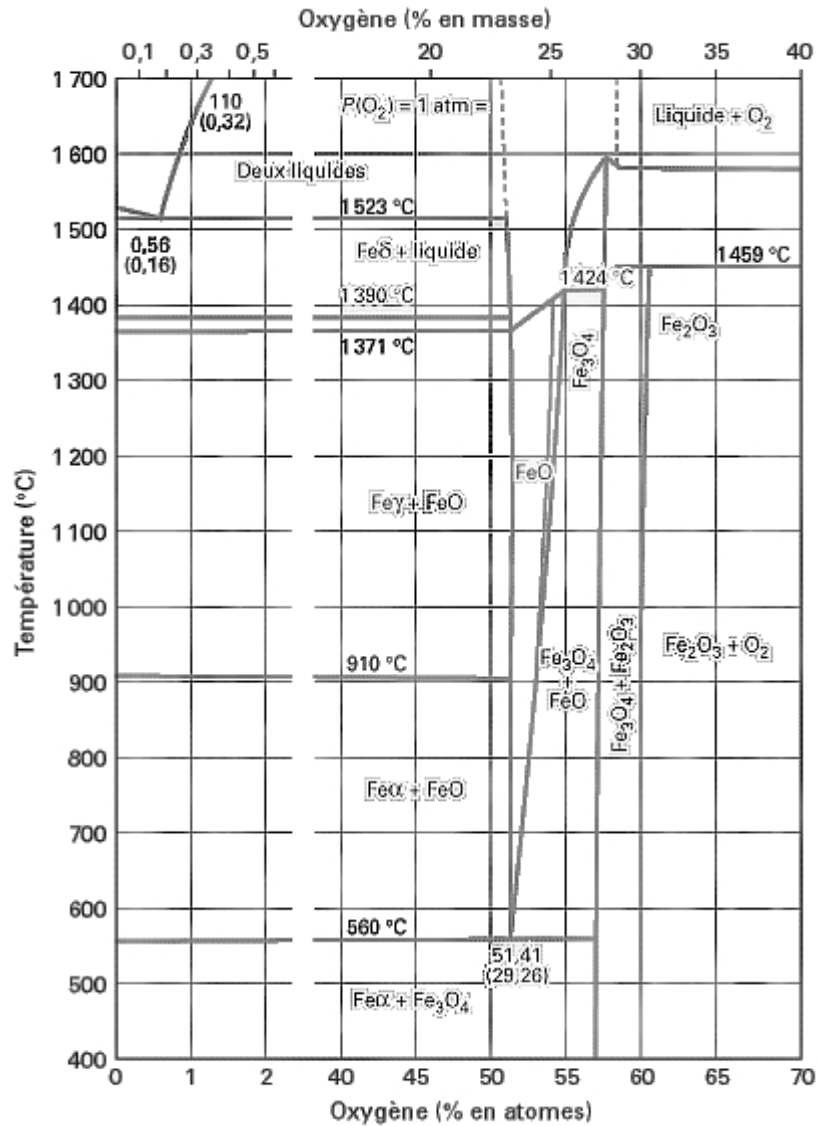


Figure I.8 : Diagramme d'équilibre de phases fer-oxygène. [2]

- L'hématite :

Cet oxyde de formule Fe_2O_3 se présente principalement sous deux formes : la forme α de structure rhomboédrique et la forme γ , aussi appelée maghémite, de structure quadratique. L'hématite γ se forme aux températures d'oxydation inférieures à 200°C . Trois structures supplémentaires pour cet oxyde : la forme ε instable, de structure orthorhombique ainsi que les formes δ et β très peu décrites dans la littérature.

I.1.8. Phénomène de rupture de couches formées:

Dans les alliages réfractaires, le chrome est l'élément qui conditionne le plus fortement la résistance à l'oxydation. La formation d'un film protecteur de Cr_2O_3 , dont la stabilité augmente avec la teneur en chrome, implique l'oxydation sélective du chrome à la surface du métal. La vitesse de formation du film de Cr_2O_3 est facilitée dans les nuances ferritiques car la vitesse de diffusion du chrome est plus élevée dans la phase CC que dans la phase austénitique CFC.

Exemple des aciers inoxydables, ils présentent fréquemment un phénomène d'oxydation catastrophique (breakaway) dû à la rupture de la couche d'oxyde protectrice. Ce phénomène est caractéristique des aciers inoxydables ferritiques et résulte de la perte d'adhérence entre le film protecteur de chromine et l'alliage sous-jacent [11, 12]. La figure I.9 illustre les différentes étapes de ce phénomène qui conduisent à la rupture du film protecteur.

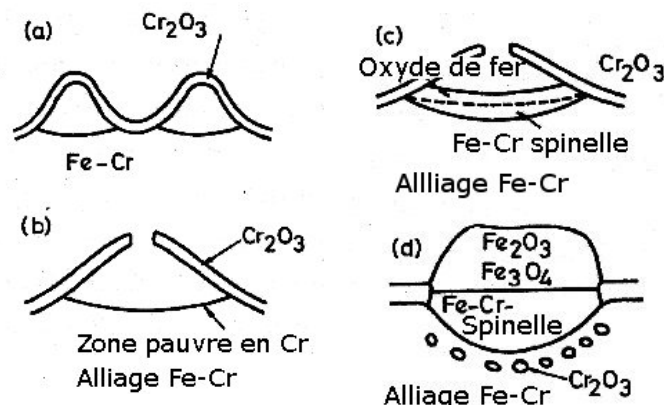


Figure I.9 : Etapes conduisant au phénomène de breakaway. [12]

Lors de sa croissance, la couche de Cr_2O_3 peut perdre contact localement avec le substrat métallique (figure I.9.a) par suite de la croissance latérale de l'oxyde et

l'apport gazeux dans les cavités ainsi créées. Si la calamine se rompt (figure I.9.b) ou se détache sous l'effet de contraintes mécaniques ou thermiques, les gaz oxydants peuvent réagir directement à haute température avec la zone du substrat appauvrie en chrome. Cela entraîne la poursuite de la croissance des nodules d'oxydes en profondeur ou la formation d'une nouvelle couche protectrice de chromine à leur base. Les nodules formés ont des compositions complexes et renferment les oxydes α - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_{1-x}O et des spinelles $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{(2-x)}\text{Cr}_x\text{O}_4$, FeCr_2O_4 pour se limiter au cas du système Fe-Cr.

La figure I.10 illustre l'effet de la rupture de la couche protectrice de chromine sur le thermogramme ; plutôt que de suivre une allure de croissance de type parabolique selon OAD, le gain de poids saute brutalement selon la courbe AB. Cette allure peut se poursuivre selon BC ou BE selon que la couche protectrice se reconstitue ou pas.

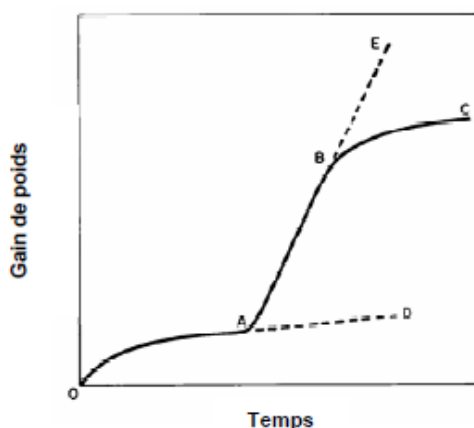


Figure I.10 : Cinétique d'oxydation présentant les phénomènes de breakaway et cicatrisation. [15]

I.2. Mécanismes de l'oxydation à haute température.

Généralités

L'oxydation à haute température des matériaux, a fait l'objet de nombreuses études. D'un point de vue fondamental. Ce processus se déroule en plusieurs étapes :

- L'adsorption : L'adsorption d'oxygène à la surface du matériau est le phénomène initiateur de l'oxydation (figure I.11.a). Les atomes d'oxygène adsorbés forment des anions O^{2-} par échange d'électrons avec le métal, favorisant ainsi la formation de cations métalliques M^{n+} .

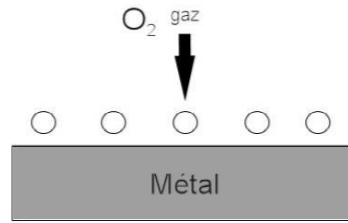
- La germination : Le substrat réagit avec l'oxygène pour donner lieu à la germination de l'oxyde (thermodynamiquement plus favorable) sous forme d'îlots en surface. Ces germes croissent alors horizontalement pour former une couche continue bidimensionnelle (figure I.11.b).

- La croissance tridimensionnelle : La croissance des couches d'oxydes peut être contrôlée par plusieurs mécanismes. Les plus couramment rencontrées, dans le cas d'une couche d'oxyde :

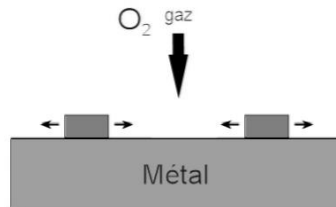
- Fine : la migration des ions est contrôlée par le champ électrique induit par l'accumulation de charges de part et d'autre du film.
- Epaisse : la migration résulte du gradient de potentiel chimique induit par le non uniformité de la répartition des espèces chimiques.

La direction de croissance de la couche d'oxyde dépend de la vitesse de diffusion des espèces ioniques. Ainsi, si les cations métalliques se déplacent plus rapidement que les anions oxygène, la couche d'oxyde croît vers l'extérieur. Dans le cas où les anions oxygène se déplacent plus vite, la croissance de la couche a lieu vers l'intérieur (figure I.11.c).

- Le phénomène de décollement : Lorsque la couche d'oxyde croît par diffusion externe des cations métalliques, des porosités se forment à l'interface métal/oxyde. Ces porosités sont à l'origine de la formation de fissures à l'interface pouvant induire le décollement de la couche d'oxyde. Lorsque la couche d'oxyde croît par diffusion interne des anions, des zones de contraintes se forment à l'interface métal/oxyde. Ce phénomène peut également engendrer l'apparition de fissures à l'interface, et par conséquent le décollement de l'oxyde. Dans les deux cas, le métal est alors mis à nu et les gaz oxydants peuvent de nouveau accéder au métal, accélérant ainsi le processus d'oxydation (figure I.11.d).



a) Adsorption de l'oxygène par le métal.



b) Germination d'îlots d'oxyde et croissance horizontale.



c) Modes de croissance de la couche d'oxyde.



d) Processus de dégradation de la couche d'oxyde.

Figure I.11 : Les étapes de l'oxydation à haute température des matériaux. [17]

I.2.1. Oxydations externes et internes :

Dans la recherche de mécanismes d'oxydation, le sens de croissance de l'oxyde est un élément de compréhension. La croissance externe est associée à la diffusion de cations vers l'extérieur pour réagir avec l'oxygène, tandis que la croissance interne correspond à une diffusion anionique. Ces deux types de mécanismes d'oxydation n'imposent pas les mêmes contraintes mécaniques aux matériaux.

2.1.1. Oxydations externes :

L'oxydation externe signifie que les cations diffusent à travers l'oxyde pour réagir à l'interface oxyde/gaz et faire croître ainsi la couche d'oxyde vers l'extérieur (figure I.12): Ces cations peuvent se déplacer via des lacunes cationiques, des sites interstitiels ou des joints de grains. Dans ce cas de croissance de l'oxyde, la différence

de volume molaire entre l'oxyde et le métal n'entraîne pas de contraintes mécaniques sur le métal.

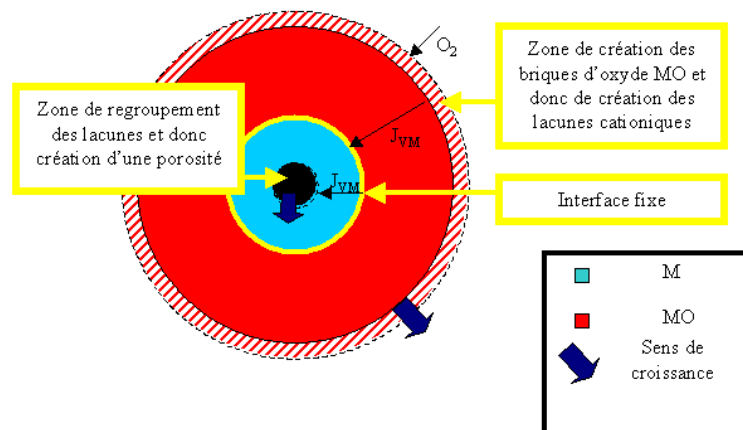


Figure I.12 : Mécanisme de croissance externe par diffusion des lacunes cationiques.

[20]

2.1.2. Oxydations internes :

Contrairement au cas précédent, l'oxydation interne ce ne sont pas les cations qui se déplacent mais les atomes d'oxygène qui diffusent vers le cœur du matériau (figure I.13). Ici deux principaux modes de diffusion : par lacunes anioniques, par des sites interstitiels ou des joints de grains. Dans ce cas, la croissance de l'oxyde vers le cœur du matériau peut imposer des contraintes mécaniques si le volume molaire de l'oxyde est supérieur à celui du métal, car la consommation du métal pour la réaction ne laisse pas assez de place à la formation de l'oxyde.

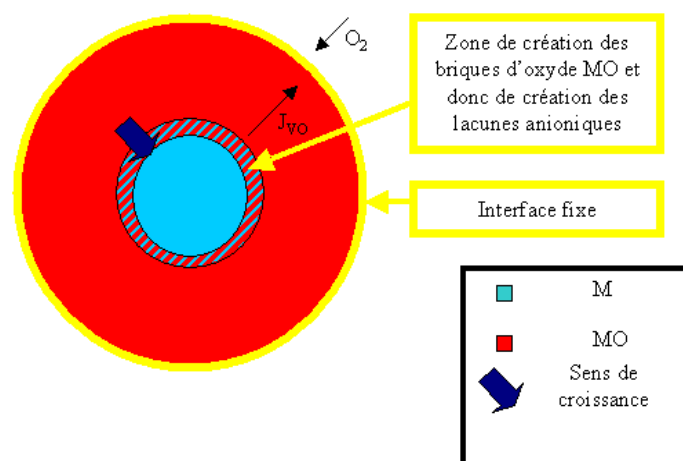


Figure I.13 : Mécanisme de croissance interne par lacunes anioniques. [20]

2.1.3. Contraintes mécaniques

Pendant une réaction d'oxydation, les matériaux peuvent être soumis à des contraintes mécaniques de deux origines différentes:

- Les contraintes liées à la différence de volume entre l'oxyde et le métal,
- Les contraintes liées aux différences de dilatation thermique entre le métal et l'oxyde.

➤ Rapport de Pilling et Bedworth (PBR) :

C'est le rapport entre le volume de produit formé par la réaction et le volume de réactif consommé pour le former. Il se définit comme suit [16, 21]:

$$PBR = \frac{\frac{1}{a}V(M_aO_b)}{V(M)}$$

Lorsque le PBR est inférieur à 1, il existe des contraintes de traction sur l'oxyde et il n'est donc pas couvrant. Au contraire, s'il est supérieur à 1, l'oxyde est en compression. Dans le cas où ce ratio serait très élevé (supérieur à 2), les contraintes sont trop fortes et l'oxyde peut se fissurer ou se décoller.

➤ Contraintes thermiques :

Il existe des contraintes mécaniques liées aux variations de température. Lorsque différentes phases sont présentes (c'est le cas dans une réaction d'oxydation dont l'avancement est inférieur à 1) et qu'elles n'ont pas les mêmes coefficients de dilatation thermique (très souvent le cas), alors il est possible d'observer des fissurations et décollements des couches d'oxydes.

I.2.2. Les mécanismes de l'oxydation interne envisageables :

L'oxydation interne recouvre aussi bien les phénomènes d'oxydation discrets se déroulant dans le grain sous-jacent à la couche d'oxyde que les phénomènes d'oxydation intergranulaire. Nous ne nous intéresserons dans cette partie qu'au phénomène d'oxydation intergranulaire. Bon nombre d'alliages et de métaux subissent à haute température des phénomènes d'oxydation intergranulaire. Nous limiterons ce paragraphe à l'étude du nickel et des superalliages à base nickel. Deux raisons majeures justifient ce choix : d'une part, le fait qu'il existe d'étranges similitudes de comportement vis-à-vis de l'oxydation, entre le nickel et les superalliages à base de nickel et d'autre part, l'étude de l'oxydation interne du nickel offre l'avantage de recenser simplement les différents paramètres et processus

impliqués dans les phénomènes d'oxydation intergranulaire.

2.2.1. Oxydation intergranulaire du nickel :

La diffusion de l'oxygène dans les joints de grains induit à la fois la formation d'oxydes stables et la ségrégation d'oxygène dans les joints. Ces deux phénomènes vont généralement de pair dans le nickel contenant des impuretés (>150 ppm) et contribuent à la fragilisation du joint. Par contre, pour le nickel très pur, seule la ségrégation d'oxygène dans les joints existe. Cette forme d'oxydation intergranulaire à un caractère réversible, il est par conséquent possible de défragiliser un échantillon de nickel pur. Par opposition, dès qu'il y a formation d'oxydes la défragilisation du joint de grain est, semble-t-il impossible. En ce qui concerne les phénomènes de cavitation intergranulaire, dans le cas du nickel, cette cavitation était provoquée par l'expansion de poches de CO-CO₂ dans les joints de grains, résultant de l'oxydation de carbures ou du carbone dissout dans le métal. Ils n'ont pas infirmé pour autant les mécanismes de condensation de lacune souvent invoqués pour expliquer les phénomènes de cavitation intergranulaire. Dans tous les cas, il semble que le carbone présent au joint de grain, a la possibilité de réagir avec l'oxygène pour former des poches de gaz. Ces résultats très controversés, attestent des difficultés de modélisation des phénomènes d'oxydation intergranulaire par la thermodynamique classique; il est par exemple difficile de définir une pression partielle d'oxygène ou une activité dans un joint de grain et donc, à fortiori, délicat de prévoir les différentes réactions chimiques possibles qui peuvent s'y dérouler. [21]

2.2.2. Oxydation intergranulaire des superalliages à base de nickel :

Les températures de préoxydation sont en général beaucoup moins élevées que celle utilisée pour le nickel pur (1000°C), de façon à ne pas induire la modification de la microstructure de l'alliage. En ce qui concerne le phénomène de cavitation rencontré dans le nickel, c'est-à-dire les interactions carbone-oxygène, à la suite de calculs basant sur la thermodynamique des processus à l'équilibre, il ne pouvait pas se produire de cavitation dans les alliages base de nickel car le potentiel d'oxygène est gouverné par la pression de dissociation de l'oxyde de chrome (Cr₂O₃). On ne dispose pas actuellement de données expérimentales suffisantes pour juger de la validité de

ces calculs. L'adjonction d'éléments tels que le Bore et le Zirconium diminue notablement la diffusivité de l'oxygène dans les joints de grains, alors que d'autres éléments d'addition comme l'Yttrium ou le soufre augmentent la susceptibilité de l'alliage à l'oxydation intergranulaire. Si les effets macroscopiques dûs à la présence de certains éléments d'addition sont indiscutables, il n'en est pas de même en ce qui concerne leur rôle effectif dans les processus d'oxydation intergranulaire.

I.2.3. Théorie de la cinétique d'oxydation de Wagner :

Carl Wagner, physico-chimiste allemand né en 1901 a découvert en 1933 une loi sur la cinétique de l'oxydation qu'on appelle «La Théorie de la cinétique d'oxydation de Wagner». Sa Théorie «est une théorie physique destinée à modéliser la vitesse de croissance d'une couche d'oxyde sur un métal lorsque celle-ci est compacte et adhérente, dans le cadre de la corrosion sèche» [25].

En général la théorie dit que la masse oxydée est proportionnelle avec la surface de l'échantillon multipliée par la racine carrée du temps :

$$\Delta m \propto S * \sqrt{t} \quad (I.6)$$

Pour traiter le problème de la cinétique d'oxydation à haute température, Wagner a fait les hypothèses suivantes quant à la migration des espèces dans l'oxyde :

- La migration fait intervenir, outre la diffusion par sauts aléatoires (diffusion), l'effet du gradient de potentiel chimique ainsi que l'effet du champ électrique local créé par la répartition des charges.
- L'oxyde a une composition proche de la stœchiométrie.
- A tout instant, l'oxyde est localement à l'équilibre chimique.
- Le circuit est ouvert, c'est-à-dire que le courant électrique global est nul et donc que les flux d'espèces chargées sont couplés.

L'hypothèse de Wagner est très importante pour la modélisation de la corrosion à haute température. [25, 26]

I.2.4. L'approche cinétique:

L'approche cinétique permet d'estimer la vitesse d'oxydation d'un matériau. Il s'agit dans le cadre de ce travail de cinétique hétérogène, puisque l'oxydation met en jeu une atmosphère gazeuse et une surface métallique solide.

La vitesse d'oxydation du métal dépend de nombreux facteurs comme la température, la pression partielle d'oxygène, le temps ou bien encore l'état de surface avant oxydation.

Pour des couches d'oxyde de faible épaisseur (e), le suivi de l'épaisseur de cette couche en fonction du temps permettra de connaître l'avancement de la réaction. Les lois cinétiques peuvent être déterminées à partir de l'équation [27] :

$$e = g(t) \quad (I.7)$$

Dans le cas de la croissance d'une couche d'oxyde peu épaisse, la surface métallique en contact avec le gaz ne change pas au cours du temps. La prise de masse est alors directement proportionnelle à l'épaisseur. Afin de comparer les cinétiques d'oxydation d'échantillons dont les surfaces de contact métal/gaz sont différentes, la variation de prise de masse de l'échantillon est rapportée à la surface de contact métal/gaz. Les cinétiques d'oxydation sont alors de la forme :

$$\frac{\Delta M}{s} = g(t) \quad (I.8)$$

Des modèles théoriques permettent de relier la vitesse de croissance de l'oxyde aux mécanismes de formation des couches d'oxyde. Quatre lois peuvent ainsi être utilisées

- La loi logarithmique (directe ou inverse).
- La loi parabolique.
- La loi linéaire.
- La loi cubique.

D'autres modèles sont issus de diverses combinaisons de ces quatre lois. La figure I.14 présente les lois cinétiques utilisées pour décrire l'oxydation de différents métaux en fonction de la température.

| T (°C) | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1 000 | 1 100 | 1 200 |
|--------|-------|---------|-----------|---------|-------------|---------|---------|-----|---------|---------|-------|-------|
| Mg | log | par | paralin | lin | | | | | | | | |
| Ca | (log) | | par | | lin | | | | | | | |
| Ce | log | log-lin | lin | accél | | | | | | | | |
| Th | | par | | lin | lin | | | | | | | |
| U | par | paralin | lin-accél | | | | | | | | | |
| Ti | | log | cub | | cub | paralin | | | paralin | | | |
| Zr | | log | cub | | cub | | | cub | | cub-lin | | |
| Nb | | par | par | paralin | | | lin | lin | | accél | | |
| Ta | log | log inv | | par | paralin | | lin | lin | | | | |
| Mo | | par | paralin | paralin | | lin | lin | | | | | |
| W | | | par | par | paralin | paralin | paralin | | | | | |
| Fe | log | log | par | par | par | | par | | par | par | | |
| Ni | log | log | cub | | par | | | | par | | par | |
| Cu | log | cub | (par) | | par | par | par | | | | | |
| Zn | | log | log | par | par | | | | | | | |
| Al | log | log inv | (log) | par | (asym)(lin) | | | | | | | |
| Ge | | | | par | | paralin | | | | | | |

Figure I.14: Lois cinétiques décrivant l'oxydation de différents métaux en fonction de la température (log : logarithmique directe, Log-inv : logarithmique inverse, cub : cubique, par : parabolique, lin : linéaire, paralin : régime mixte parabolique et linéaire) [26].

Bien qu'ils soient adaptés à l'oxydation des matériaux massifs, ces différents modèles ne sont pas transposables aux matériaux pulvérulents.

I.2.5. Aspects cinétiques de l'oxydation des alliages métalliques :

L'étude de l'oxydation à haute température des alliages métalliques est complexe dans la mesure où elle fait intervenir de nombreux mécanismes pouvant interagir entre eux.

En première approche, on peut considérer que ce type de corrosion comprend les trois étapes suivantes (figure I.15) :

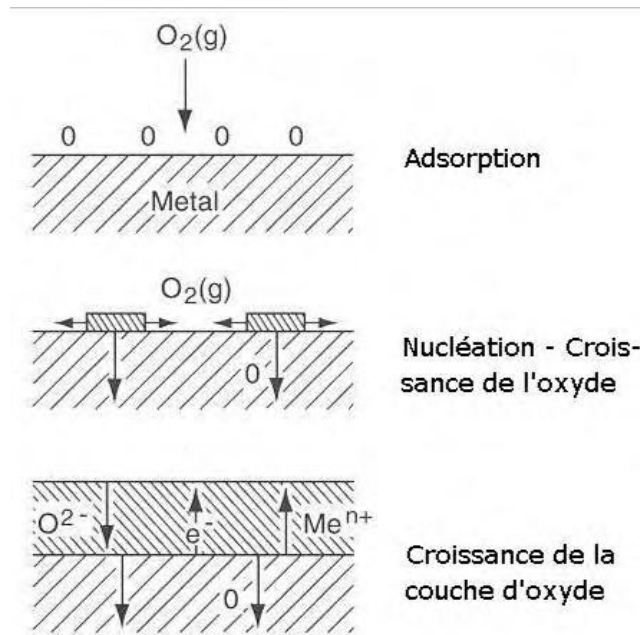


Figure I.15 : Premiers instants de formation d'une couche d'oxyde.

Chacun de ces phénomènes peut, lui-même, faire intervenir divers mécanismes. Ainsi, dans le cas de l'oxydation dans l'air, on distinguera :

- L'apport d'oxygène (O₂ gaz) à la surface du métal, puis à la surface de l'oxyde.
- L'adsorption des molécules d'O₂ et leur dissociation en atomes d'oxygène selon :



- L'ionisation de l'oxygène et son incorporation dans le réseau de l'oxyde.

Les phénomènes de germination de l'oxyde dépendent principalement de la pression du gaz oxydant (O₂), de la température et de l'orientation cristallographique de la surface oxydée. Ils concernent souvent les premiers moments de l'oxydation de l'alliage.

La croissance des films d'oxydes résulte de la diffusion des anions O²⁻, des cations métalliques, des électrons et des vacances cationiques.

L'importance des phénomènes de diffusion découle donc fortement de la structure ionique de l'oxyde Me_{1-x}O et, en particulier, de son caractère non stœchiométrique (valeur de x).

Parmi les oxydes à déficit de métal figure la wüstite Fe_{1-x}O pour laquelle x peut valoir jusque 0,15. C'est également le cas des oxydes Cr₂O₃, Al₂O₃ et NiO avec des valeurs x nettement plus faibles. Les oxydes qui nous concernent ont donc un comportement de matériau semi-conducteur de type p en présentant des vacances de cations et des

trous d'électrons. La croissance de films d'oxydes dépendra par conséquent de la vitesse de diffusion des cations et anions dans ceux-ci.

Elle dépendra aussi de toutes les imperfections de la matière cristallisée (lacunes, joints de grains, microporosités, microfissures,...) qui constituent autant de courts-circuits de diffusion.

La complexité de la couche de calamine est, par ailleurs, en relation avec l'existence des divers types d'oxydes que peut avoir le métal (ex. Fe_{1-x}O , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) et des solutions cationiques que les oxydes peuvent présenter : FeCr_2O_4 , $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$. [28]

Dans ces conditions, on observera souvent la croissance de plusieurs strates superposées qui suivent l'ordre des activités d'oxygène à l'équilibre depuis la surface en contact avec l'oxygène jusqu'au substrat métallique, l'oxyde le moins stable thermodynamiquement formant la strate externe.

D'une manière générale, la cinétique d'oxydation dépendra fortement des caractéristiques de l'oxyde formé (masse volumique et porosité principalement).

Dans la mesure où les films d'oxyde sont continus et adhérents, ils empêchent le gaz d'être en contact direct avec le métal sain ; la diffusion des espèces réagissantes est alors le processus qui contrôle la cinétique.

Dans ce cas, la vitesse de corrosion est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde. Il s'ensuit une loi cinétique de type parabolique où la croissance de l'oxyde varie avec la racine carrée du temps. Ce type de régime s'observe notamment dans le cas du fer pur [26]. Il correspond à la relation :

$$D_p = k_p \cdot t \cdot p^{1/2} \quad (\text{I.10})$$

Où D_p : est le gain de poids surfacique, k_p : une constante.

Dans le cas des oxydes poreux, on observera, pour la croissance de films épais, une loi d'oxydation linéaire du type :

$$Z = k \cdot t \cdot p \quad (\text{I.11})$$

Où Z : représente l'épaisseur de la couche d'oxyde, k une constante.

Il faut toutefois noter que les deux lois simples précédentes sont souvent perturbées par des phénomènes secondaires et, en particulier des ruptures ou décollements de la couche d'oxyde.

On obtient alors un point anguleux dans la loi d'oxydation, un régime linéaire succédant à un régime parabolique.

Cette situation est fréquente dans l'oxydation sèche des métaux ; elle consiste en la formation d'une première couche d'oxyde dense, dont les propriétés protectrices sont ensuite partiellement perdues par suite de l'apparition de fissures avec formation d'une couche poreuse.

Cette situation correspond au modèle paralinéaire de Haycock-Loriers, parabolique en début de réaction, puis linéaire lorsque le régime stationnaire est atteint (figure I.16).

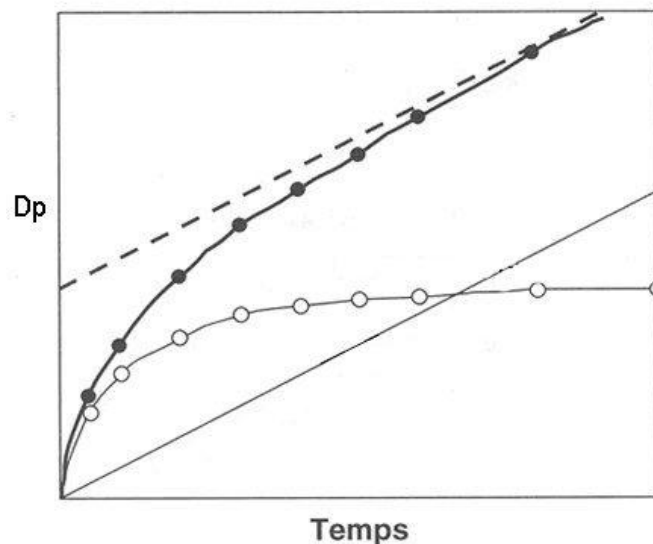


Figure I.16 : Modèle paralinéaire d'oxydation de Haycock-Loriers. [26]

1.2.6. Les lois cinétiques :

Les lois cinétiques permettent de prédire l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation. Pour cela, il est nécessaire de relier la vitesse de l'interface où se produit la croissance de l'oxyde, aux flux de matière à travers la couche.

On raisonne simplement en disant que pour chaque mole d'oxygène réagissant, il se forme un volume molaire Ω d'oxyde, durant un temps dt . L'accroissement de volume vaut $\Omega \times J' \times dt$ par unité d'aire, ce qui correspond à un accroissement d'épaisseur $dz = \Omega \times J' \times dt$. [29]

$$\frac{dz}{dt} = \Omega \times j' \quad (I.11)$$

J' : correspond ici au flux de l'espèce j arrivant à l'interface.

Or d'après la quasistationarité, tous les flux sont égaux. Par exemple, en régime diffusionnel, c'est au flux de diffusion (processus limitant) que doit s'identifier J' .

2.6.1. Métaux formant une seule phase d'oxyde :

Pour les métaux qui s'oxydent en ne formant qu'une seule phase compacte d'oxyde, les différents éléments présentés ci-dessus, conduisent, pour l'équation d'évolution de la couche, à :

$$\frac{dz}{dt} = (Z_e + 1) D_j \frac{\Delta n_j}{z} \Omega \quad (\text{I.12})$$

D_j : désigne le coefficient de diffusion intrinsèque des défauts de l'espèce j , associé à la croissance de la couche.

Δn_j : la différence de concentration de l'espèce j , entre les deux interfaces, dans la couche d'oxyde. [28]

Cette équation est valable quel que soit le type de défaut qui diffuse, donc aussi bien pour une croissance interne (type anionique), qu'externe (cationique). L'intégration de cette relation donne la relation cinétique parabolique à laquelle est soumise la plupart des couches d'oxydes.

$$Z^2 \equiv h_{\text{ox}}^2(t) = K_{\text{cp}} \times t + Z_0^2, \quad \text{avec } K_{\text{cp}} = 2 (Z_e + 1) D_j \Delta n_j \Omega \quad (\text{I.13})$$

Dans le cas d'une croissance mixte, on ne peut plus utiliser l'équation I.12.

La différence de concentration Δn_j est proportionnelle à la différence de pression partielle entre l'état d'équilibre global du système et celle imposée à l'extérieur par l'atmosphère oxydante. C'est donc cet écart qui est le moteur de l'oxydation à haute température des métaux.

Le coefficient de diffusion considéré ici bien qu'associé à un milieu homogène et isotrope correspond à une diffusion en volume et néglige la diffusion par les courts-circuits de diffusion que constituent principalement les joints de grains et les dislocations d'un polycristal. Pour les prendre en compte, il faut [28, 26] considérer D_j comme un coefficient de diffusion effectif, en suivant la loi de Hart :

$$D_{\text{eff}} = (1 - f) \times D_{\text{vol}} + f \times D_{\text{cc}} \quad (\text{I.14})$$

D_{vol} : coefficient de diffusion en volume dans le grain.

D_{cc} : coefficient de diffusion dans les joints de grain.

f : fraction volumique des joints de grains.

2.6.2. Métaux formant deux phases d'oxydes :

De nombreux métaux développent une couche d'oxyde formée de plusieurs phases. Plusieurs cas sont alors possibles. Toutefois, on ne considérera ici que les multicouches compactes se formant au cours de deux séquences réactionnelles en parallèle en régime pur de diffusion, avec limitation dans la couche générée par chaque séquence. En effet, on verra ultérieurement que ce cas s'apparente bien à l'un de nos systèmes d'études. Il n'y a qu'un seul type de défaut diffusant par type d'oxyde formé. On considérera que ces défauts dans chaque oxyde sont d'une nature différente. Ceci exclut les croissances de couches au détriment d'une autre au cours du temps. On suppose ainsi que les couches croissent donc de façon indépendante. Chaque couche se développe suivant une cinétique du type parabolique et on obtient alors [28, 29]:

$$z = z_1 + z_2 = \left(\sqrt{k_{CP1}} + \sqrt{k_{CP2}} \right) \times \sqrt{t} = \sqrt{k_{CP}} \times \sqrt{t} \quad (I.15)$$

Le rapport des épaisseurs est constant quel que soit t et vaut :

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{\sqrt{k_{CP1}}}{\sqrt{k_{CP2}}} \quad (I.16)$$

La proportion d'oxyde n°1 dans la couche d'oxyde totale est donc :

$$\frac{z_1}{z_1 + z_2} = \frac{\sqrt{k_{CP1}}}{\sqrt{k_{CP1}} + \sqrt{k_{CP2}}} \quad (I.17)$$

Ce cas est bien adapté à l'oxydation du fer massif. [29]

I.2.7. Les déformations de croissance dans les oxydes thermiques :

L'oxydation d'un métal entraîne la croissance d'un film d'oxyde qui peut être soumise à un état de contrainte. L'origine de ces contraintes provient de la croissance de l'oxyde lui-même, qui est donc le moteur de cette sollicitation mécanique. Une forme plus générale, basée sur une approche thermodynamique proposée par Huntz et al, indiquant qu'il existe trois origines principales aux déformations de croissance:

- L'épitaxie (incompatibilité des réseaux cristallins).
- L'approche de Pilling et Bedworth (incompatibilité des volumes molaires).

- La possibilité que la croissance d'oxyde aux joints de grains de l'oxyde entraîne une mise en compression de celui-ci, et ce quelle que soit la valeur du PRB.

➤ L'épitaxie :

La croissance d'une couche sur un substrat s'accompagne d'une incompatibilité des deux réseaux cristallins. Il en résulte une déformation résiduelle nécessaire pour accommoder la différence des paramètres de maille, à l'interface métal/oxyde.

La contrainte associée est d'autant plus importante que l'épaisseur du film est mince. Pour les couches relativement épaisses et à hautes températures, cette contribution devient négligeable. L'analyse de Huntz et al, semble montrer cependant que cette affirmation ne s'applique pas à tous les systèmes, notamment Ni/NiO et Ti/TiO₂ où les contraintes d'épitaxie peuvent demeurer importantes sur des couches épaisses.

En définitive, l'épitaxie est un phénomène d'interface dont l'interprétation est relativement bien connue dans le cas des réseaux atomiques parfaitement monocristallins. Bien qu'il soit possible de généraliser à des matériaux polycristallins présentant différentes orientations relatives possibles, l'interface n'est en pratique jamais aussi simple que celle proposée dans les modèles. De plus, la contrainte correspondante est microscopique (ordre II ou III).

➤ Modèles de Pilling et Bedworth, et de Rhines et Wolf :

L'explication la plus ancienne pour justifier la déformation liée à la croissance d'un oxyde est celle traitée par le modèle de Pilling et Bedworth, le produit de la réaction d'oxydation (c.-à-d. l'oxyde) possède un volume molaire différent de celui du métal. Par conséquent, cette différence de volume induit une déformation de croissance donnée par :

$$PRB \equiv V_{M \text{ dans oxyde}} / V_{M \text{ dans métal}} \quad (I.16)$$

$$\varepsilon^{\text{crois}} = \sqrt[3]{PRB} - 1 = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} \text{ (déformation isotrope)} \quad (I.17)$$

En particulier, le signe du PRB indique bien si les contraintes dans la couche d'oxyde sont en traction ou en compression. Cependant, l'ordre de grandeur des contraintes associées est souvent trop élevé. On peut alors ajouter un coefficient de relaxation empirique. De plus, ce modèle suppose que la déformation ne se produit qu'à l'interface interne métal/oxyde. En effet, à la surface de l'échantillon, l'oxyde qui se forme est libre de déformation. Donc, d'après ce

modèle, seule une oxydation anionique de type interne peut développer des contraintes dans la couche. Or, il a été établi que des oxydes à croissance cationiques peuvent également présenter des niveaux de contraintes significatifs.

Une autre approche a été proposée par Rhines et Wolf. Ces auteurs ont établi que sous certaines conditions (système plan), les contraintes associées à la formation de l'oxyde ne peuvent pas être dues à des incompatibilités de déformation se produisant au niveau des interfaces air/oxyde, métal/oxyde, oxyde/oxyde ou bien le long des joints de grains parallèles à ces interfaces, mais au contraire seulement suivant les joints de grains perpendiculaires à ces interfaces. Ainsi, Rhines et Wolf indiquaient qu'il fallait également prendre en compte explicitement les éléments de la microstructure.

➤ Autres modèles microstructuraux :

Il existe d'autres modèles dont l'origine est microstructurale. Notamment, Estrin et al, suggèrent que la déformation associée à la croissance est reliée à l'évolution de la taille de grains. Kamminga et al, proposent un modèle pour les déformations de croissance, basé sur la présence de défauts sphériques dans une couche considérée comme une matrice infinie. D'autres auteurs ont également proposés une explication à l'origine de ces déformations de croissance. Dans un article plus ancien, Stott et al, se basant sur l'analyse de Rhines et Wolf ainsi que sur les travaux de D.J. Slorovitz et H.E. Evans, proposent de décrire les contraintes de croissance de la façon suivante : les sources de contrainte se trouvent à l'intersection des joints de grains perpendiculaires à l'interface et de l'interface interne

métal/oxyde. Ce modèle respecte à la fois les propositions de Pilling et Bedworth, ainsi que les objections de Rhines et Wolf. C'est Evans le premier qui a reconnu la possibilité d'une oxydation en ces lieux via les courts circuits de diffusion dans les joints de grains. Les sources de contraintes se retrouvent alors distribuées périodiquement (par hypothèse) à l'interface métal/oxyde. Ce système peut faire l'objet d'un calcul en utilisant la technique des distributions de dislocations d'accommodations géométriques à l'interface, déjà appliquée par Slorovitz. Ce modèle donne accès à la distribution spatiale des contraintes d'ordre II, ainsi qu'à son évolution temporelle. Le modèle de Stott possède un caractère global ; mais, il est restreint par la localisation spatiale du terme de source. Ceci signifie comme dans le modèle de Pilling et Bedworth qu'un oxyde croissant par diffusion externe ne développe aucune contrainte. De plus, ce modèle n'est pas directement comparable

aux résultats expérimentaux issus d'une mesure de contraintes macroscopiques (ordre I).

I.2.8. Stabilité thermique, chimique et mécanique des couches d'oxyde :

Dans leur grande majorité, les métaux ou alliages soumis, à haute température, à l'action de l'oxygène ou d'une espèce oxydante, donnent naissance à la formation d'une couche d'oxyde(s) stable(s). Parmi les autres espèces susceptibles d'être obtenues :

- Les carbures sont généralement moins stables et se forment souvent par précipitation interne discontinue.
- Les chlorures (et généralement les halogénures) sont relativement volatils.
- Les sulfures sont des composés où la diffusion est plus rapide que dans les oxydes (le niobium et le tantale constituant des exceptions).

Les couches d'oxyde vont former un écran entre l'atmosphère corrosive et le métal et vont passiver ce dernier. Pour que la protection exercée soit efficace, le produit d'oxydation doit satisfaire à plusieurs critères :

- Être stable à l'état solide dans tout le domaine de températures et de pressions d'emploi.
- Former une couche d'oxyde externe agissant comme une barrière de diffusion efficace.
- Ne pas réagir avec d'autres espèces.
- Ne pas présenter de fissuration ni d'écaillage en service isotherme ou au cours de cycles de chauffage-refroidissement.

En effet, le diagramme d'Ellingham donne les conditions de stabilité des oxydes et il existe des diagrammes similaires pour les carbures, nitrures, hydrures, etc.

2.8.1. Stabilité thermique des couches (*Fusion ou vaporisation de la couche d'oxyde*) :

Le produit de corrosion peut devenir fusible ou volatil. Ainsi, certains sulfures forment des eutectiques à bas point de fusion : le point de fusion de l'eutectique Ni/Ni₃S₂ est T_f = 645 °C. La fayalite Fe₂SiO₄ donne des eutectiques avec SiO₂ et avec FeO dont le point de fusion est de 1 178 °C, et c'est un problème pour la mise en forme des aciers au silicium. Quelques oxydes ont un point de fusion à basse température : ainsi, V₂O₅ fond à 674 °C, MoO₃ à 795 °C. Toutefois, les températures

de fusion élevées des oxydes les plus protecteurs obtenus généralement (Cr_2O_3 : $T_f = 2045$ °C, Al_2O_3 : $T_f = 2015$ °C) rendent improbable cette hypothèse. Néanmoins, si la température devient particulièrement importante, un changement du degré d'oxydation, par rapport au composé thermiquement stable, peut intervenir : il s'agit souvent de la formation d'un composé avec un degré d'oxydation supérieur. Des exemples de formation de telles espèces sont reportés dans les tableaux I.1 et I.2.

| espèce | Pression d'équilibre (bar) |
|-----------------------------|----------------------------|
| $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ | $2,4 \cdot 10^{-10}$ |
| CrO_2OH | $6,3 \cdot 10^{-11}$ |
| CrO_3 | $7,08 \cdot 10^{-13}$ |

Tableau I.1 : Pressions partielles d'équilibre calculées pour quelques espèces volatiles à 900°C dans une atmosphère Ar + 15 % H_2O [30].

| | AlO_2 | CrO_3 |
|--------------|--------------------|--------------------|
| 1000K | $5 \cdot 10^{-26}$ | $7 \cdot 10^{-12}$ |
| 1500K | $8 \cdot 10^{-15}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ |
| 2000K | $3 \cdot 10^{-9}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ |

Tableau I.2 : Pressions d'équilibre (bar) d'espèces volatiles en présence de : Al_2O_3 et Cr_2O_3 sous 1 bar d'oxygène [30].

La vitesse d'évaporation ou de sublimation d'espèces « i » à partir d'une surface libre sous vide est donnée par l'équation d'Hertz-Langmuir:

$$k_i = (\alpha_i p_i) / (2\pi m_i kT)^{1/2} \quad [\text{I.18}]$$

où p_i est la pression de vapeur, m_i la masse des espèces évaporées, et α_i le coefficient d'évaporation voisin de 1 et fréquemment considéré comme tel.

Quand p_i est exprimé en atmosphère et la vitesse d'évaporation en g/cm^2 , l'équation [I.18] devient

$$k_i = 44,3 \alpha_i p_i (M/T)^{1/2} \quad [\text{I.19}]$$

où M est la masse moléculaire des espèces qui s'évaporent. [30]

A noter que la vaporisation de l'oxyde dépend du flux de gaz sur les échantillons. On estime souvent que l'évaporation peut se manifester à vitesse appréciable dès que la pression de vapeur de l'espèce atteint 10^{-9} bar.

Les problèmes rencontrés avec le silicium méritent d'être signalés. C'est un des rares cas où l'évaporation d'un oxyde de valence inférieure (SiO) devient importante sous une activité réduite de l'oxygène à haute température. De plus, un hydroxyde ou un oxyde hydraté s'évapore suffisamment vite pour que la surface du silicium ne se recouvre pas d'oxyde : on obtient une surface libre.

2.8.2. Stabilité chimique en présence de gaz avec oxydants multiples :

Des cas concernés par la présence simultanée d'espèces oxydantes et sulfurantes ; il s'agit-là d'une situation largement répandue dans les atmosphères de combustion. La situation pourrait apparaître simple dans le cas d'un métal pur, comme le montre la figure I.17.a, et les considérations purement thermodynamiques montrent qu'il est en principe quasiment impossible d'obtenir simultanément de l'oxyde et du sulfure à la surface du métal : pour que ceci se réalise, il convient que les conditions expérimentales imposées soient telles que l'on se situe rigoureusement sur la frontière oxyde- sulfure, sans fluctuation possible durant la période d'exposition.

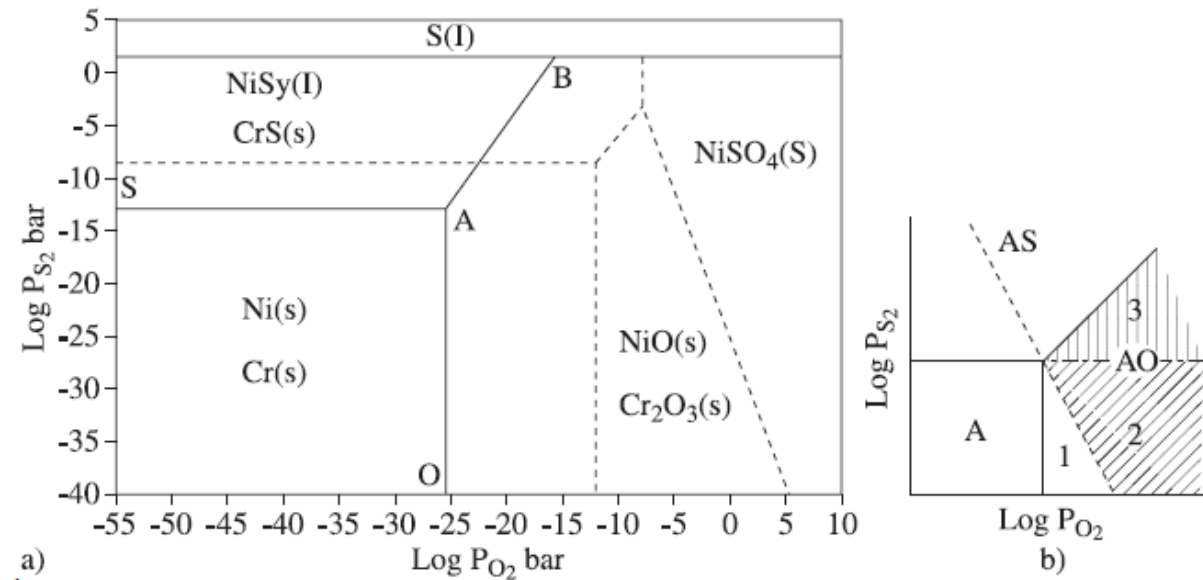


Figure I.17.a) Diagramme de stabilité des espèces formées sur Ni et Cr en atmosphère complexe, **b)** diagramme schématique. [31]

Or, cette affirmation a été mise en défaut expérimentalement dans divers cas, en particulier ceux relatifs à la corrosion du nickel et du cobalt: du sulfure peut être formé à l'interface interne oxyde-métal alors que les conditions imposées sont telles que l'on se situe toujours dans le domaine de stabilité exclusive de l'oxyde. On peut en fait justifier aisément ce résultat en considérant la diffusion d'espèces sulfurées par les défauts (microfissures) de la couche d'oxyde protectrice :

– Dans la zone 3 (figure I.17.b), la pression partielle de soufre dans l'atmosphère corrosive est supérieure à la pression limite $P^*_{S_2}$ de formation du sulfure. Cette pression peut être atteinte par diffusion interne de soufre à travers les défauts de la couche d'oxyde et conduire à la formation de sulfure.

– Dans la zone 2, la pression de soufre dans l'atmosphère est insuffisante pour aboutir à un tel résultat. Par contre on peut envisager la diffusion du dioxyde SO_2 par décomposition selon :



Il libérera du soufre : la pression de ce dernier sera d'autant plus élevée que la pression d'oxygène sera faible. Le maximum sera atteint à l'interface interne où la pression d'oxygène est égale à la pression d'équilibre de l'oxyde $P^*_{O_2}$. Si la pression de dioxyde dans l'atmosphère corrosive est suffisante, il y aura alors sulfuration.

– Dans la zone 1, la situation est différente puisque seul l'oxyde est stable.

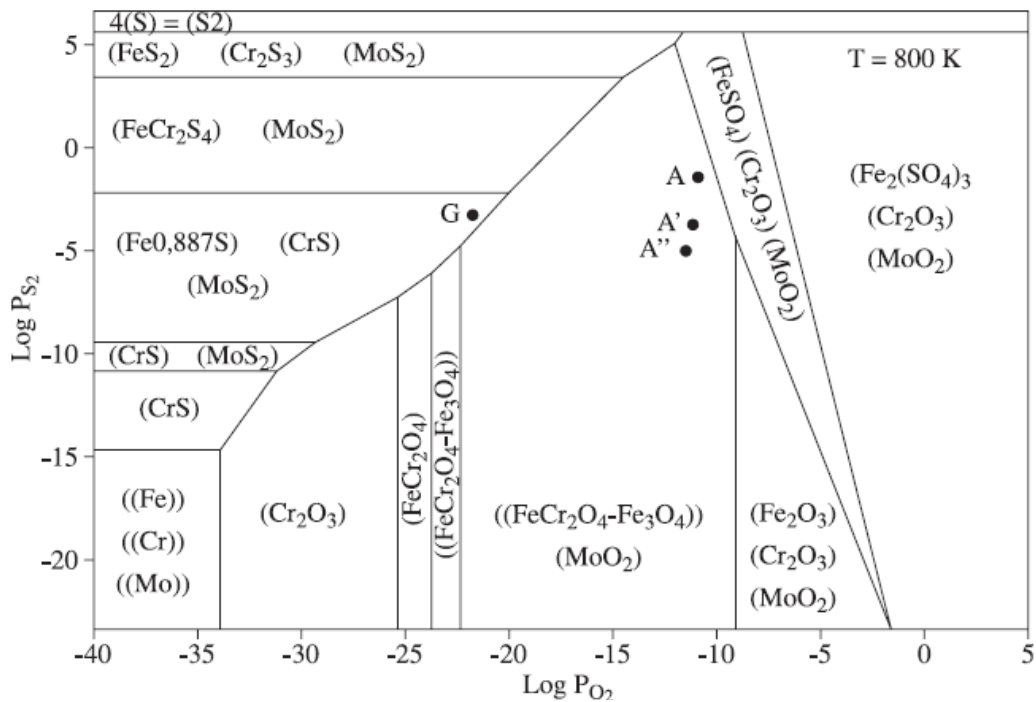


Figure I.18 : Diagramme de stabilité des phases formées sur un alliage Fe2, 25Cr1Mo prenant en compte l'activité des éléments dans l'alliage. [31]

On montre ainsi que, même si les considérations purement thermodynamiques semblent indiquer que les oxydes sont stables, il convient d'analyser plus précisément la situation. La formation de sulfures peut être possible (et on constate paradoxalement que plus les oxydes sont stables, plus la formation de sulfure est, a priori, aisée) et l'on sait que ces derniers peuvent entraîner l'apparition d'eutectiques facilement fusibles responsables d'une accélération catastrophique de la corrosion.

I.3. L'oxydation cyclique.

Généralités :

Certaines pièces mécaniques sont soumises à des chargements mécaniques et thermiques dans un environnement corrosif. La résistance de ces alliages à ces contraintes dépend en partie de leurs capacités à former une couche d'oxyde protectrice. Un oxyde protecteur étant un oxyde avec une cinétique de croissance lente et ayant une forte adhérence à l'alliage. La cinétique de croissance, ainsi que la nature et la microstructure de l'oxyde formé sont dans un premier temps, étudiées en utilisant des tests isothermes. Ce qui est observé sur les échantillons après

refroidissement n'est pas l'adhérence mais l'ampleur de l'écaillage. En effet, il n'est pas possible de déduire directement la quantité de surface écaillée à partir des propriétés d'adhérence de l'oxyde sur le substrat, car l'écaillage dépend également de l'intensité des contraintes (contraintes de croissance et contraintes dues à la différence entre les coefficients de dilatation de l'oxyde et du substrat), ainsi que de l'épaisseur et des propriétés mécaniques de la couche d'oxyde et du substrat métallique.

Le chargement thermique étant cyclique, les échantillons peuvent s'écailler à chaque cycle.

De ce fait le comportement du matériau en oxydation cyclique est différent de celui en oxydation isotherme.

Durant les trois dernières décennies, l'accent a été mis sur l'étude des performances des alliages à haute température en oxydation cyclique en plus des études isothermes classiques.

Le but des essais d'oxydation cyclique est de tester un matériau dans des conditions proches de celles d'utilisation. La rupture mécanique de la couche d'oxyde qui a pour résultat la fissuration et l'écaillage de la couche d'oxyde, est le mode de dégradation dominant. Le moment où l'écaillage se produit dépend d'interactions complexes (température de fonctionnement maximum, fréquence des cycles, temps accumulé à haute température,

vitesse de chauffe et de refroidissement et atmosphère).

Les mécanismes d'écaillage de la couche d'oxyde sont très étudiés. Ces études ont montré que les paramètres critiques le contrôlant sont l'énergie d'adhésion de l'oxyde, l'épaisseur de la couche d'oxyde et l'ampleur de la relaxation des contraintes possible durant la première partie du cycle de refroidissement.

I.3.1. Les essais d'oxydation cyclique :

Un essai d'oxydation cyclique exige des arrêts (baisse de température) réguliers et périodiques dans le but de connaître le rôle de tels arrêts sur le processus en cours d'oxydation. Cela implique que la procédure d'arrêt, c'est-à-dire l'étape de refroidissement, soit correctement définie, contrôlée et par conséquent reproductible.

Lorsqu'un matériau s'oxyde, des atomes métalliques réagissent avec l'oxygène contenu dans l'environnement pour former de l'oxyde en suivant la réaction

chimique (I.21) soit en utilisant la réécriture correspondant à la réaction ionique (I.22).



Donc, lorsqu'un matériau s'oxyde, il va gagner de la masse par absorption d'oxygène. En oxydation cyclique, le matériau testé peut s'écailler lors du refroidissement et pendant le palier froid et donc perdre de la masse. De plus lors de la réaction d'oxydation (21) et (22) du métal est consommé pour former l'oxyde, donc plus l'essai est long plus le métal est consommé. [32, 33]

I.3.2. Grandeurs calculées :

A partir d'une courbe de variation de masse d'un échantillon enregistrée lors de l'oxydation, on détermine plusieurs grandeurs telles que :

- La cinétique de croissance de la couche d'oxyde.
- Le changement de masse nette (NMC), correspond à la variation de masse d'un échantillon par unité de surface après refroidissement, figure I.19.
- Le gain de masse globale (GMG), il correspond à la variation de masse d'un échantillon par unité de surface après refroidissement plus la variation de masse d'oxyde écaillé par unité de surface, figure I.19.

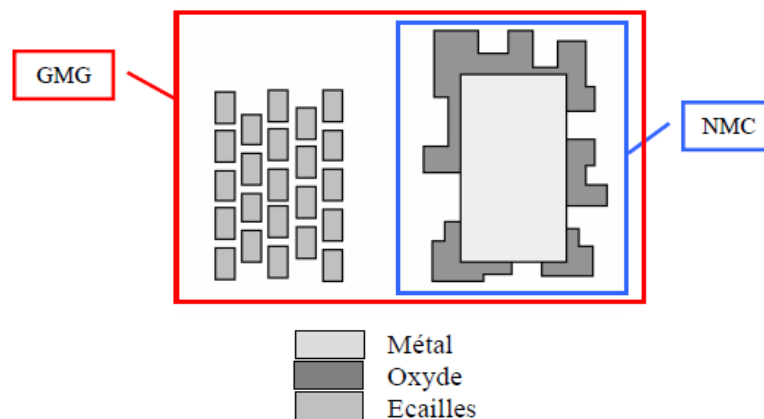


Figure I.19: Schéma représentatif de la signification de NMC et GMG.

I.3.3. Les différents types de courbes de variation de masse et d'écaillage :

Les cycles thermiques provoquent l'écaillage de la couche d'oxyde. L'écaillage résulte de la combinaison de différents phénomènes. Tout d'abord, d'une mauvaise

adhérence de l'oxyde, puis, des contraintes de croissance qui apparaissent lors de la formation de la couche d'oxyde pendant le maintien à haute température, et enfin des contraintes d'origine thermique lors du refroidissement, ces contraintes sont liées à la différence des coefficients de dilatation thermique de l'oxyde et du métal, figure I.20. Dans la majorité des systèmes, l'oxyde est en compression et le métal en traction. L'écaillage conduit à la consommation de métal plus rapide du fait de la réoxydation du substrat. Cette succession d'écaillage et de réoxydation accélère la détérioration du substrat.

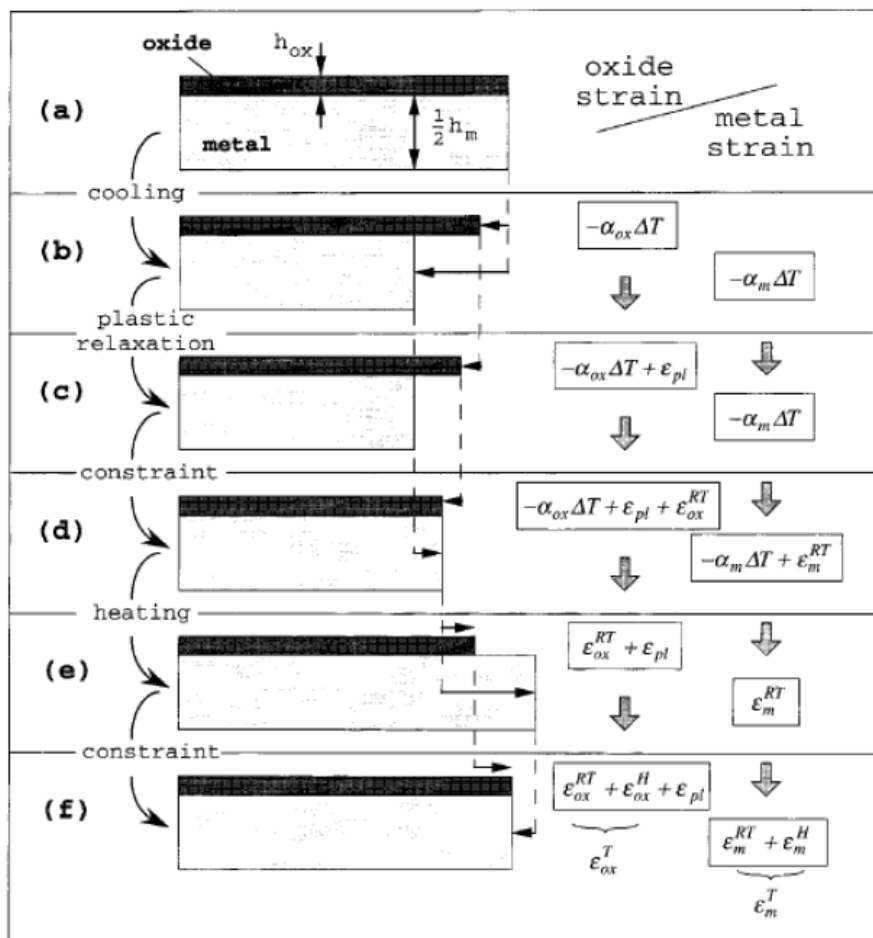


Figure I.20: Illustration schématique des déformations de l'oxyde et du métal lors d'un cycle de refroidissement/chauffage accompagné par la relaxation des contraintes. [33]

Différents types de courbes peuvent être rencontrés lors de l'essai d'oxydation cyclique, suivant le type de matériau utilisé et les conditions d'essai :

- La courbe de variation de masse est toujours en phase « gain de masse » Figure I.21.a: le gain de masse par oxydation est plus important que la perte de masse par écaillage (ou bien il n'y a pas d'écaillage).
- La courbe de variation de masse à une forme en « cloche » et à atteint son régime linéaire Figure I.21.b: pendant ce régime linéaire, la masse d'oxyde formée à chaque cycle est égale à la masse d'oxyde perdue par écaillage.
- La courbe présente un changement de régime linéaire Figure I.21.c: la dégradation du matériau est telle que de nouveaux oxydes moins protecteurs se forment.
- Le breakaway est atteint Figure I.21.d.

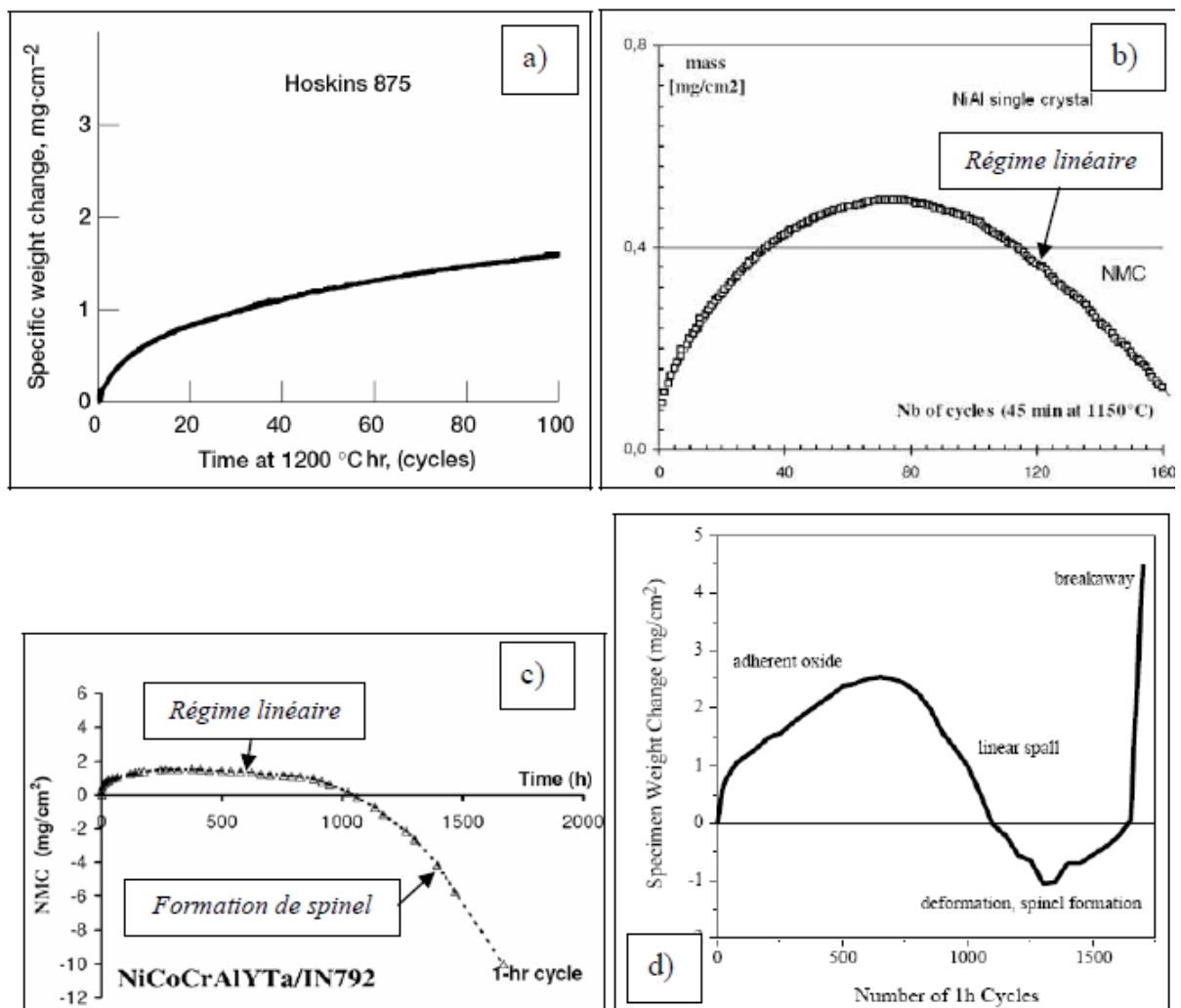


Figure 1.21 : Types de courbe de variation de masse : (a) phase de gain de masse, (b) régime linéaire atteint, (c) formation d'oxyde moins protecteur et (d) breakaway. [34]

➤ **Les différents types d'écaillage :**

Suivant le type de matériau oxydé et donc d'oxyde formé (figure I.22.a), l'écaillage peut se produire soit à l'interface métal/oxyde, soit dans la couche d'oxyde (figure I.22.b). Enfin, l'oxyde peut se fissurer, être non protecteur mais rester accroché sur l'échantillon.

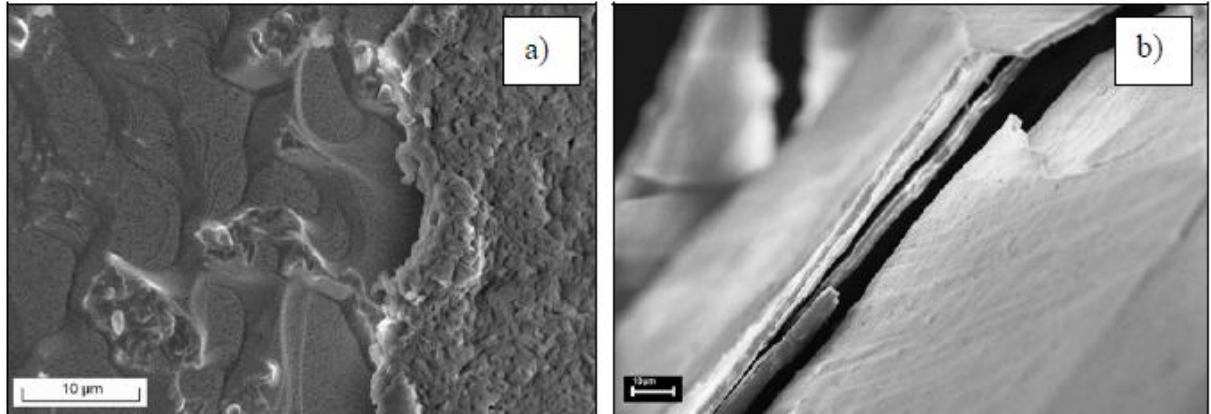


Figure I.22: Différents types d'écaillage : (a) à l'interface métal/oxyde (NiPtAl oxydé 100h à 1150°C sous air synthétique), (b) dans l'oxyde (Ti6242 oxydé 180 cycles de 1h à 750°C). [34]

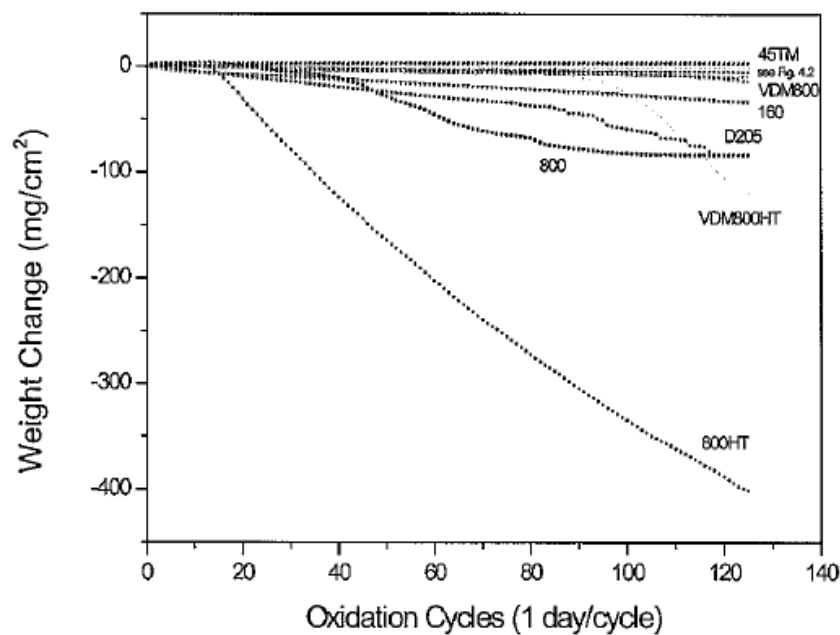


Figure I.23 : la cinétique de l'oxydation cyclique à 1000°C des différents alliages.

I.3.4. Comparaison entre thermogravimétrie et gravimétrie :

Pour réaliser l'oxydation cyclique, on a deux solutions : La première est la technique classique où la mesure de masse est discontinue : « gravimétrie ». La seconde est peu employée jusqu'à présent et la mesure de masse est continue : c'est l'analyse

thermogravimétrie (ATG). Suivant le domaine d'utilisation des matériaux, la durée d'un cycle est plus ou moins longue. Pour une turbine utilisée dans l'aéronautique la durée typique d'un cycle est de 2h dont 1h à chaud alors qu'elle est de 200h pour une turbine industrielle (production d'énergie). Donc, suivant les domaines d'application, la notion de cycle court n'est pas la même.

3.4.1. La gravimétrie:

Pour cela différents types d'appareils existent. Ils peuvent être constitués de fours électriques, résistifs ou à lampes (chauffé par rayonnement), et le mouvement des échantillons, par rapport au four, peut être horizontal ou vertical où les échantillons peuvent être sortis du four pour réaliser les cycles thermiques. Les essais peuvent être réalisés sous une atmosphère contrôlée (par exemple sous O₂) ou non (c'est-à-dire sous air laboratoire). Les échantillons peuvent être placés ou non dans des creusets. Mais ces techniques (utilisation de creuset ou non) ont des limites. En gravimétrie, les échantillons doivent être retirés régulièrement de l'installation d'oxydation cyclique afin de pouvoir être pesés manuellement.

Cette pesée nécessite de sortir les échantillons de l'environnement (contrôlé ou non) d'oxydation. Ceci, plus les manipulations (sortie des creusets ou des crochets) augmentent la variabilité de la mesure de masse.

3.4.2. L'analyse thermogravimétrique (pesée continue) :

Cette méthode est plus généralement utilisée pour réaliser des essais d'oxydation isotherme. L'analyse thermogravimétrique en oxydation cyclique a été utilisée pour la première fois, pour connaître l'influence de l'Yttrium sur la cinétique d'oxydation d'alliage FeNiCrAl. Cette technique permet de suivre en continue les variations de masse d'un échantillon. Depuis, plusieurs laboratoires l'ont utilisé pour l'oxydation cyclique de différents matériaux. [35]

Dans le cas de l'analyse thermogravimétrique, l'échantillon est pesée en continue à l'aide d'une balance de haute précision (pouvant aller de 4µg, jusqu'au microgramme). L'intérêt principal de cette méthode est qu'il va être possible de déterminer une cinétique de croissance de la couche d'oxyde à chaque palier haute température à partir d'une courbe de variation de masse, figure I.23. De plus, avec l'analyse thermogravimétrique, en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'oxydation transitoire (oxydation pendant la montée en température). En effet, lors du refroidissement l'échantillon peut s'écailler, et si de l'écaillage se produit la masse de

l'échantillon au début du cycle n+1 et plus faible que celle en fin du cycle n (figure I.23; courbe FeNi20Cr20Al5).

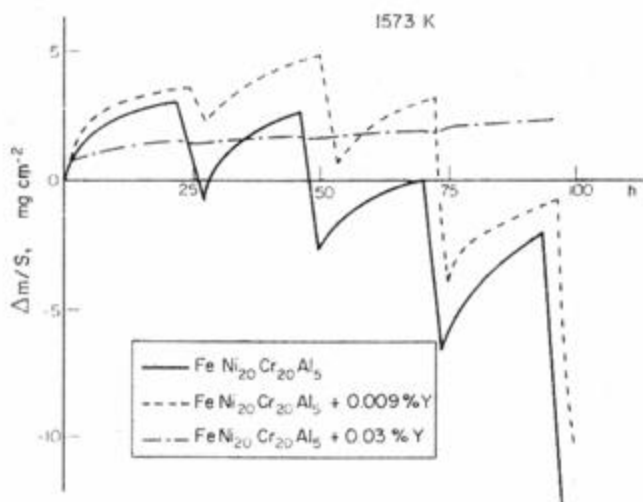


Figure I.24: Oxydation cyclique entre 1300°C et 250°C d'alliages bruts de coulé de Fe-20Ni-20Cr-5Al avec différentes teneurs en yttrium. [35]

En gravimétrie, la principale source d'erreur sur la pesée des échantillons est le fait de devoir les sortir de l'atmosphère contrôlée où ils se trouvent et le fait que cette opération soit manuelle. Ici la pesée est automatique, mais surtout les échantillons ne sortent pas de l'atmosphère contrôlée pendant toute la durée de l'essai.

Cette technique, bien qu'ayant de nombreux avantages, a certaines limites. En effet, pendant la chauffe ou le refroidissement les mesures de masses sont perturbées par la poussée d'Archimède. Lorsqu'un gaz est chauffé, il exerce une poussée d'Archimède plus faible que lorsque le gaz est froid. De ce fait, pour déterminer s'il y a eu écaillage ou non, par exemple, il faut comparer les masses pour une même température. Afin de limiter les effets de la poussée d'Archimède, certains fours sont symétriques. D'autres perturbations de second ordre (perturbation < 1 μg) peuvent modifier la poussée d'Archimède : le changement de volume de l'échantillon à cause de l'augmentation de volume par dilatation thermique ainsi que celle due à l'oxydation. De plus, les appareils de thermogravimétrie sont conçus pour accueillir uniquement un échantillon, ce qui rend les campagnes d'essais beaucoup plus coûteuses en temps et financièrement. Un autre point qui limite l'utilisation de la thermogravimétrie pour réaliser des essais d'oxydation cyclique est la vitesse de chauffe et de refroidissement.

En effet les fours des thermobalances sont généralement des fours résistifs, de ce fait les vitesses courantes de chauffe sont de l'ordre 1°C/s.

❖ **Rappel sur la structure atomique de l'oxyde Cr₂O₃ :**

L'oxyde de chrome Cr₂O₃ a une masse volumique de 5,21 g.cm⁻³ et une masse molaire de 151,99 g.mol⁻¹. Sa température de fusion est de 2266 ± 25°C et sa température d'ébullition est de 4000°C. Dans ce composé, le chrome est sous forme Cr³⁺. L'oxyde de chrome cristallise dans deux systèmes cristallins différents :

- Dans un système rhomboédrique : α-Cr₂O₃.
- Dans un système cubique à face centrée : γ-Cr₂O₃.

La forme α est la plus fréquemment observée dans les couches d'oxyde et les couches passives, alors que la forme γ est considérée comme instable. La maille cristallographique de α-Cr₂O₃ contient deux molécules de Cr₂O₃. Les paramètres cristallins de la structure rhomboédrique sont a=0,538 nm et α=54°30'. Cette structure peut être décrite par une maille multiple hexagonale contenant six molécules de Cr₂O₃, dont les paramètres sont a=0,495 nm et c=1,358 nm.

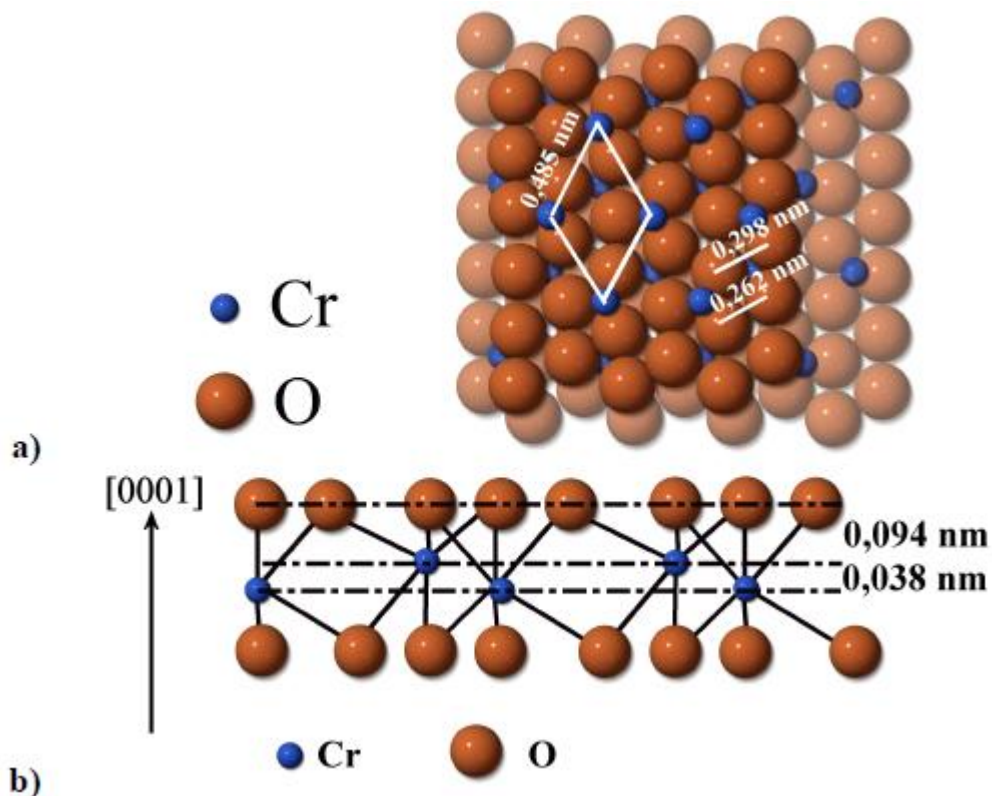


Figure I.25: a) Représentation de la face (0001) de l'oxyde de chrome α-Cr₂O₃ (vue du dessus) et b) Représentation d'une succession de plans d'oxygène et de chrome dans la direction [0001].

Dans cet arrangement fréquemment observé, selon la direction [0001], il y a alternance d'un plan d'oxygène et de deux plans de chrome (figure I.25.b). La distance entre le plan d'oxygène et celui de chrome est de 0,094 nm. La distance entre les deux plans de chrome successifs est de 0,038 nm et celle entre deux plans d'oxygène est de 0,226 nm. Selon le plan (0001) représenté sur la Figure I.26.a, la structure du plan d'oxygène est pseudo hexagonale avec une distance entre premiers voisins de 0,298 nm et 0,262 nm (soit 0,280 nm de moyenne). Pour le plan de chrome, la structure est hexagonale avec une distance entre premiers voisins de 0,485 nm (Figure I.25.a).

I.4. les superalliages :

Introduction :

L'utilisation de plus en plus sévère d'organes ou de pièces mécaniques soumises à des sollicitations thermiques, mécaniques ou thermomécaniques, a conduit le développement d'une gamme assez large d'alliages réfractaires depuis plusieurs décennies. La course vers une meilleure performance dans le domaine du transport ou de l'énergie a induit un développement et une amélioration continue d'alliages métalliques de plus en plus spécifiques.

I.4.1. Alliages réfractaires :

Ces alliages ont un double avantage : d'une part, résister à l'oxydation, à l'air libre ou en présence de gaz et, d'autre part, de garder un niveau de résistance suffisant sous des sollicitations élevées.

Ainsi, divers alliages réfractaires, à durcissement structural, de compositions chimiques très complexes, sont utilisés pour de nombreuses applications :

- Les aciers inoxydables réfractaires (ferritiques ou austénitiques).
- Les alliages fer - nickel (Fe-Ni), dont les plus célèbres sont l'Invar (Fe + 36 à 42 % de Ni).
- Les alliages à base de cobalt.
- Les alliages à base de nickel, connus sous la dénomination superalliages.

On retrouve ces derniers dans les secteurs industriels les plus variés tels que l'industrie électrique (résistances chauffantes), l'industrie mécanique et de l'équipement (fours, chaudières des centrales thermiques), l'industrie pétrochimique (robinets, vannes ou réservoirs) et enfin l'industrie aéronautique (disques et aubes de turbines de la partie chaude des moteurs d'avions).

Les superalliages présentent généralement tous de bonnes propriétés de tenue à l'oxydation. Dans ce cas, le choix des matériaux est souvent dicté par le coût, la disponibilité, l'expérience et le type d'application. Il n'y a pas de problèmes significatifs pour des températures allant jusqu'à 400°C. De rares difficultés sont rencontrées jusqu'à 750°C, mais le choix des matériaux devient plus limité pour des températures supérieures à 800°C. Les principales familles de métaux et alliages industriels utilisées dans les domaines des hautes températures sont regroupées dans le tableau I.3. Les superalliages sont largement utilisés dans des environnements extrêmes où la chaleur énorme et résistance à la corrosion est primordiale à l'intégrité du produit final.

| Alliage | T _{max} (°C) | Alliage | T _{max} (°C) | Alliage | T _{max} (°C) |
|-------------------------------------|--------------------------|--|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| Nuances ferritiques | | Nuances inoxydables austénitiques | | Alliages moulés | |
| 409 | 800 | 204Cu | 850 | HA | 650 |
| 429 | 950 | 304 | 850 | HC | 1 150 |
| 430 | 750 | 316 | 850 | HD | 1 100 |
| X1CrNb15 | 950 | 321 | 850 | HE | 1 065 |
| 430Ti | 815 | 153MA | 1 050 | HF | 900 |
| 436 | 950 | 309/302B | 1 000 | HH | 1 065 |
| 441 | 950 | 309S | 1 000 | HI | 1 120 |
| 444 | 950 | 310S | 1 050 | HK | 1 100 |
| 446 | 1 150 | 314/310 | 1 150 | HL | 1 150 |
| 1.4749 | 1 100 | 253MA | 1 150 | HN | 1 100 |
| Nuances ferritiques Fe-Cr-Al | | 30Ni-20Cr | 1 100 | HP | 1 100 |
| 12SR | 900 | 353MA | 1 170 | HT | 1 035 |
| 18SR | 1 000 | Alliages base Ni | | HU | 1 100 |
| Aluchrom I | 1 300 | 59 | 600 | HW | 1 100 |
| Aluchrom O | 1 350 | 718 | 650 | HX | 1 150 |
| Aluchrom W | 1 050 | 242 | 815 | 1.4710 | 750 |
| Aluchrom YHf | 1 200 | 333 | 1 200 | 1.4729 | 850 |
| 1.4713 | 800 | 600 | 1 150 | 1.4740 | 900 |
| 1.4724 | 850 | 601 | 1 200 | 1.4745 | 1 050 |
| 1.4742 | 1 000 | 602CA | 1 200 | 1.4777 | 1 100 |
| 1.4762 | 1 150 | 617 | 1 100 | 1.4743 | 900 |
| Alliages ODS | | 625 | 1 000 | 1.4826 | 950 |
| MA754 | 1 100 | HR-120 | 1 100 | 1.4832 | 950 |
| MA956 | 1 300 | HR-160 | 1 150 | 1.4855 | 1 050 |
| Alliages base Co | | 214 | 1 250 | 1.4865 | 1 020 |
| 25/L605 | 980 | 230 | 1 150 | 1.4849 | 1 020 |
| 188 | 1 100 | Nimonic 75 | 1 150 | 1.4859 | 1 050 |
| Alliages base Fe | | 45TM | 1 200 | 1.4857 | 1 100 |
| 31 | 600 | R41 | 980 | 2.4879 | 1 150 |
| 33 | 550 | S | 1 100 | 2.4778 | 1 200 |
| 800H/810 | 980 | X | 1 100 | GX40NiCrCo20-20-20 | 1 150 |
| 800HT/811 | 1 100 | X-750 | 870 | GX40NiCrCoW35-25-15 | 1 200 |
| A-286 | 815 | Waspaloy | 870 | GX40NiCrNb45-35 | 1 160 |
| 330/330 Nb | 1 100 | 556 | 1 100 | | |
| | | DS | 1 100 | | |
| | | Multimet | 980 | | |

(1) Suivant normes EN 10095-99, prEN 10295-98, références [1] [9] ou données des fabricants (Arcelor, Avesta Polarit, Krupp VDM, Rolled Alloys, Special Metals).

Tableau I.3 : Principales familles de métaux et alliages industriels utilisées à hautes températures. [L'article Doc. M 4 229].

I.4.2. Bref aperçu sur l'historique des superalliages :

Le développement des superalliages a commencé dans les années 1930 en Europe (Angleterre, France, Allemagne) et aux États-Unis, dû par le besoin d'alliages pour les turbomachines plus résistants à haute température. Les superalliages sont présents dans les réacteurs nucléaires, sous-marins, usines à vapeur, usines chimiques, mais les turbines à gaz terrestres et aéronautiques en constituent l'utilisation la plus répandue. Le développement des superalliages a été particulièrement dominé par les besoins des turbines aéronautiques, dont les exigences en termes de propriétés mécaniques à chaud sont les plus sévères.

Le Nimonic 80 constitue l'un des premiers superalliages développés à partir des alliages Ni20%Cr dans les années 1941-42. Le Nimonic 80 est à l'origine de la famille des superalliages durcis par précipitation de phase γ' à laquelle appartient l'Udimet 720. Il est renforcé par une solution solide de chrome dans le nickel et par du titane formant des carbures aux joints de grains et une faible proportion de précipités γ' . Les développements ultérieurs des superalliages ont d'abord consisté à augmenter la proportion de précipités γ' en ajoutant du titane, de l'aluminium, du tantale, du niobium et du cobalt et en diminuant la teneur en chrome. Pour remplacer le chrome en solution solide, des éléments comme le cobalt, le molybdène, le tungstène, et le vanadium ont été ajoutés. Ensuite, les éléments bore et zirconium ont été ajoutés pour augmenter la formation de carbures aux joints de grains.

L'évolution de la résistance en température des superalliages entre 1940 et 1990 est portée sur la figure I.26.

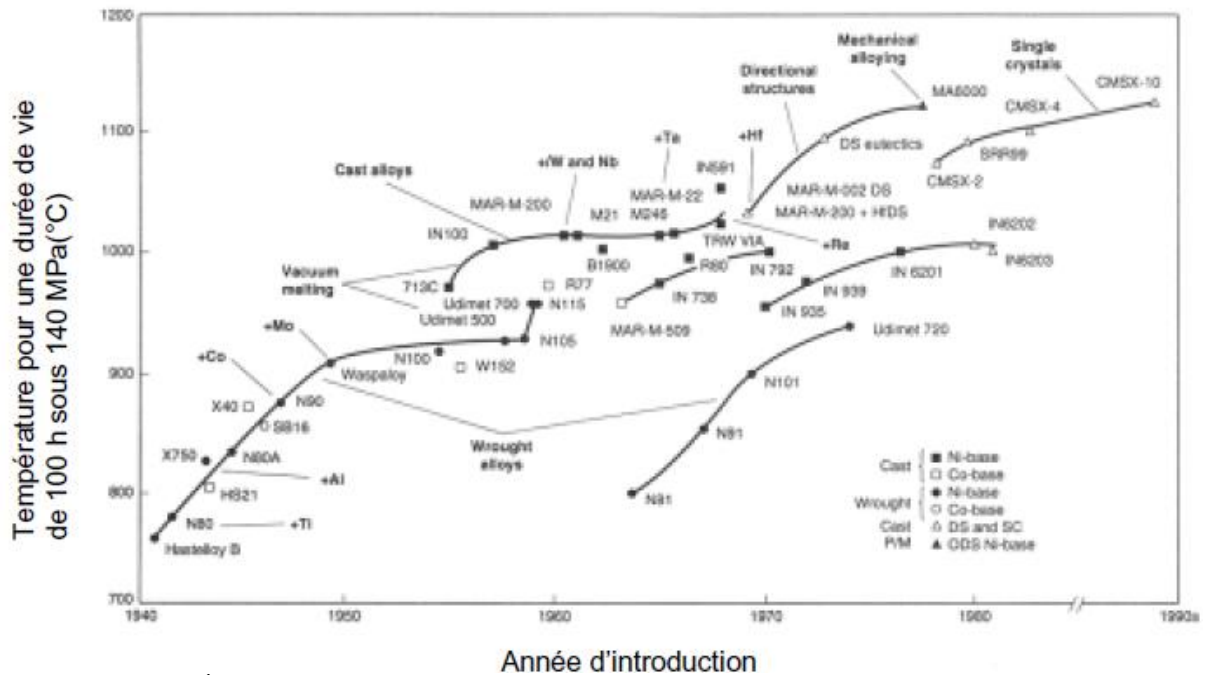


Figure I.26: Évolution de la tenue en température de superalliages en fonction de leur année d'introduction. [36]

❖ Les superalliages à base de nickel:

Il est reconnu depuis soixante ans que ces superalliages à base de nickel, représentant la famille des alliages métalliques fondés sur le système ternaire nickel-chrome-aluminium combinent des propriétés exceptionnelles de résistance mécanique, de ténacité et de tenue à l'oxydation depuis les plus basses températures jusqu'au delà de 1100°C, plus près de leur point de fusion qu'aucune autre classe de matériaux métalliques. Cette combinaison exceptionnelle de caractéristiques est due à trois facteurs essentiels :

- L'absence de transformation allotropique de leur matrice cubique à face centrée, qui offre des multiples possibilités de glissements.
- La stabilité jusqu'à la fusion de l'ordre à longue distance de la phase durcissante γ' de structure cubique L12.
- La faible cinétique d'oxydation associée à une couche d'oxyde solide adhérente au substrat et relativement imperméable (oxyde de chrome).

Malgré une densité double de celle des alliages d'aluminium et une résistance moitié de celle des aciers, les particularités des superalliages de nickel en font des matériaux structuraux irremplaçables dans beaucoup de domaines de la construction mécanique, en particulier celle des moteurs aéronautiques, où les familles d'alliages et les

techniques de mise en œuvre se sont progressivement différenciées en vue d'une meilleure adaptation aux exigences fonctionnelles des concepteurs.

Les superalliages base nickel sont utilisés à des haute températures, dans des atmosphères agressives. Pour se comporter de manière satisfaisante dans de telles conditions, ils doivent posséder des propriétés thermiques optimales, ainsi qu'une bonne résistance mécanique couplée à une importante ductilité. Les superalliages étudiés consistent en une matrice austénitique γ , renforcée par la précipitation d'une phase intermétallique cohérente γ' . Grâce à l'amélioration des procédés d'élaboration et des traitements thermiques permettant un meilleur contrôle des microstructures, le nombre d'éléments constituant l'alliage a progressivement augmenté. Un superalliage comporte généralement entre 10 et 15 éléments dans des proportions notables.

La matrice austénitique est une solution solide majoritairement composée de nickel dans laquelle se retrouvent tous les éléments principaux de l'alliage et forme un système désordonné (phase γ). Les précipités forment un système ordonné (phase γ') de type A_3B (ex : $(Ni, Co, Cr)_3(Al, Ti, Ta)$) (figure I.27). La phase γ' , phase durcissante, précipite à l'état solide à une température inférieure au solvus. La précipitation d'une phase γ' ordonnée à longue distance (structure L12) dans la matrice γ désordonnée (cubique faces centrées) est à l'origine des bonnes propriétés mécaniques à chaud. En revanche, il n'est pas possible d'utiliser la phase γ' seule car elle est très fragile, ce qui rend impossible sa mise en forme.

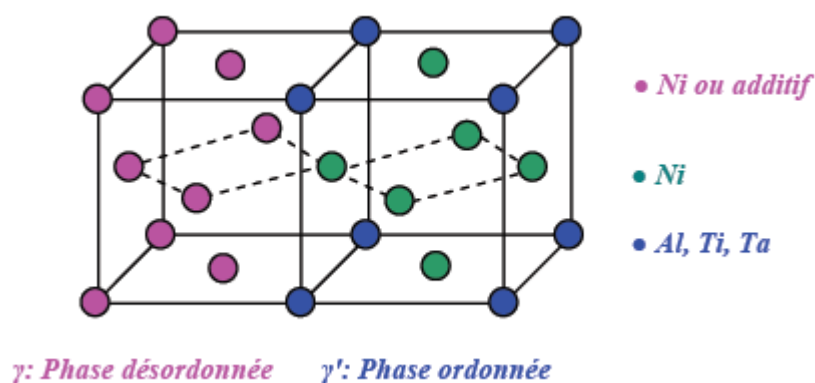


Figure I.27: Schéma représentatif des phases γ et γ' des superalliages à base de nickel. [37]

I.4.3. Les effets des différents éléments d'addition :

Les effets sont résumés dans le tableau I.4.

Les teneurs des différents éléments sont strictement contrôlées. La matrice γ à base de nickel sert de solvant aux éléments d'alliages réfractaires : le tungstène, le molybdène et le chrome possèdent une solubilité à l'état solide raisonnable, apportant un durcissement important en augmentant le paramètre de maille cristalline. Le chrome et le molybdène ségrègent fortement vers la phase γ , tandis que le tungstène durcit les deux phases. De plus, avec des rayons atomiques supérieurs à celui du nickel et des coefficients de diffusion très faibles, ils assurent la distorsion élastique du réseau cristallin et s'opposent facilement aux mouvements des dislocations. Le chrome apporte aussi une protection contre la corrosion et à l'oxydation par la formation en surface d'oxyde de chrome. Le molybdène, lui, augmente la résistance à la corrosion par piqûre et par fissuration.

La fonction du cobalt est relativement complexe. Élément très proche du nickel, il intervient peu comme élément durcissant ou comme constituant de la phase γ' . Sa présence peut cependant diminuer la solubilité dans la phase γ' d'éléments γ' -gènes, notamment le titane dans le système binaire Ni-Cr.

L'aluminium a essentiellement deux rôles. D'une part sa présence en quantité suffisante favorise la tenue à l'oxydation à haute température par la formation en surface d'une couche continue d'alumine. D'autre part, il a un rôle durcissant comme constituant de la phase γ' , dont il assure la stabilité de la structure cubique L12.

Les autres éléments, Ti, Ta, Nb, γ' -gènes, sont ajoutés pour leur tendance à former la phase γ' et conduisent à une plus grande stabilité thermique de la phase Ni_3Al en limitant la quantité de phase γ' se remettant en solution à haute température. Il a pu être démontré que les éléments Ti, Ta, W et Mo se substituent préférentiellement à Al alors que Cr et Co se partagent indifféremment entre les sites Ni et Al.

Les éléments d'addition ayant des rayons atomiques différents de celui de Ni ou de Al, le paramètre de maille va varier lors de leur ajout. Mais, comme ils se répartissent dans des proportions différentes entre les deux phases, ces dernières risquent de ne plus présenter le même paramètre. Il faut donc régler finement la composition chimique pour bien obtenir deux phases γ et γ' présentant une faible différence de paramètre de maille cristalline. C'est cette cohérence qui permettra de stabiliser la microstructure de l'alliage en limitant l'énergie superficielle des interfaces γ/γ' .

| Éléments | Renforcement de la matrice | Augmentation de la fraction volumique de précipités γ' | Joints de gains | Autres effets |
|----------|----------------------------|---|-------------------------|---|
| Cr | Modéré | Modéré | $M_{23}C_6$ et M_7C_3 | Améliore la résistance à la corrosion Favorise les phases TCP |
| Mo | Fort | Modéré | M_6C et MC | Augmente la densité |
| W | Fort | Modéré | | Favorise les phases TCP* σ et μ |
| Ta | Fort | Importante ($+\gamma''$) | | |
| Nb | Fort | Importante ($+\gamma''$) | NbC | Favorise les phases γ' et δ |
| Ti | Modéré | Très importante | TiC | |
| Al | Modéré | Très importante | | Al augmente la résistance à l'oxydation |
| Fe | | $\gamma' \rightarrow \beta, \eta, \gamma''$ ou δ | | Diminue la résistance à l'oxydation Favorise les phases TCP σ et de Laves |
| Co | Léger | Modéré pour certains alliages | | Élève le solidus ; peut élever ou abaisser le solvus |
| Re | Modéré | | | Retarde la coalescence des γ' Augmente le "misfit" γ'/γ |
| C | Modéré | | Carbures | |
| B, Zr | Modéré | | | Inhibe la coalescence des carbures Augmente la résistance du joint de grains Augmente la résistance en fluage et la ductilité |

Tableau I.4 : Effets des principaux éléments d'alliages dans les superalliages à base de nickel. [37]

[TCP = "Topologically closed-packed phases" que l'on traduit par "phases topologiquement compactes"].

I.4.4. Microstructure :

La microstructure de ces superalliages ainsi que leur composition ont évolué au fil des ans, comme en témoigne la figure I.28.

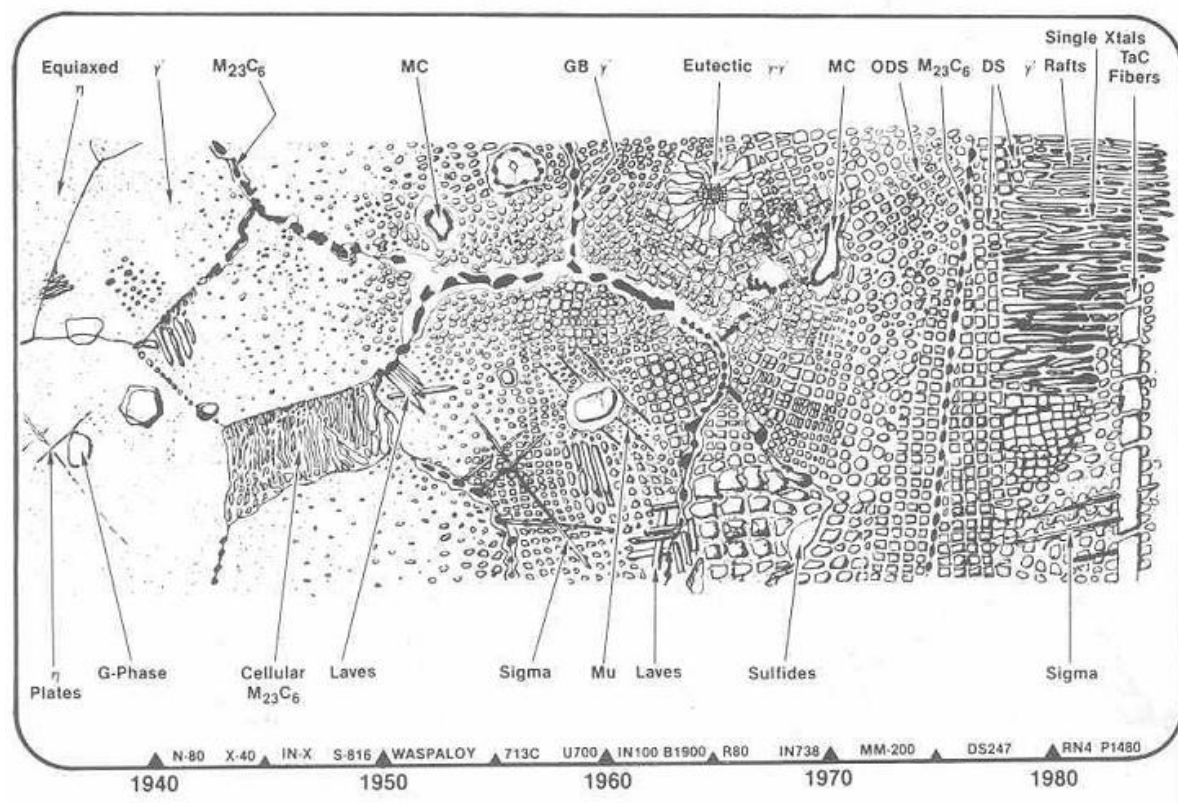


Figure I.28 : Evolution de la microstructure des superalliages. [38]

Une meilleure compréhension de l'influence des éléments d'addition a permis de créer des microstructures de plus en plus complexes, avec les carbures aux joints de grains permettant de combiner ductilité et résistance mécanique et de plus en plus de précipités intra et inter granulaires de type γ' s'opposant au déplacement des dislocations et assurant ainsi au matériau une bonne tenue mécanique.

Les dernières générations de superalliages (solidification dirigée et monocristaux) utilisent en plus, des techniques de fonderie particulières permettant d'obtenir un alignement des grains dans la direction des efforts, afin d'augmenter encore les propriétés mécaniques de ces matériaux.

La phase γ a une structure cubique faces centrées (c.f.c.). Lors de la solidification, cette dernière se met en place, à partir du liquide, sous forme d'un réseau dendritique dont la croissance des branches se développe selon les trois directions $\langle 100 \rangle$ du système cubique. Les orientations des trois directions de croissance des branches sont

indépendantes d'une dendrite à l'autre. La microstructure obtenue dépend des conditions de solidification. Pour les vitesses de refroidissement élevées, les dendrites croissent en adoptant une des directions de solidification préférentielle $\langle 100 \rangle$, dite primaire, autour de laquelle se développent des branches secondaires. Les dendrites possèdent alors une forme allongée dite colonnaire, plus ou moins alignée dans la direction du gradient thermique. Le terme de solidification dirigée est utilisé dans ce cas. À l'inverse, pour les faibles vitesses de refroidissement, il n'existe pas de direction préférentielle de croissance par rapport au gradient thermique. Les dendrites présentent une structure de taille relativement isotrope. La microstructure est alors qualifiée d'équiaxe.

Les précipités intermétalliques, de structure cubique faces centrées, composent la phase γ' (figure I.29: a). La précipitation de la phase γ' intervient en phase solide, à partir d'une température appelée solvus de la phase γ' . Le faible désaccord paramétrique entre les deux phases γ et γ' , généralement compris entre 0 et 0,2% suivant la composition chimique de l'alliage, permet une précipitation cohérente de la phase γ' au sein de la phase γ (figure I.29: b). [39]

Bien que la structure de ces alliages puisse être décrite assez simplement, leur composition chimique est en général très complexe et a évolué de façon importante d'une génération de superalliages à l'autre. Il est en effet fréquent de retrouver des systèmes à dix constituants ou plus.

Les excellentes propriétés mécaniques des superalliages à base de nickel proviennent, d'une part, de la précipitation au sein de la phase γ , de la phase γ' qui renforce l'alliage et, d'autre part, de la stabilité de la phase γ' à haute température. Les dislocations doivent en effet, pour se déplacer, contourner ou cisailer les particules de γ' .

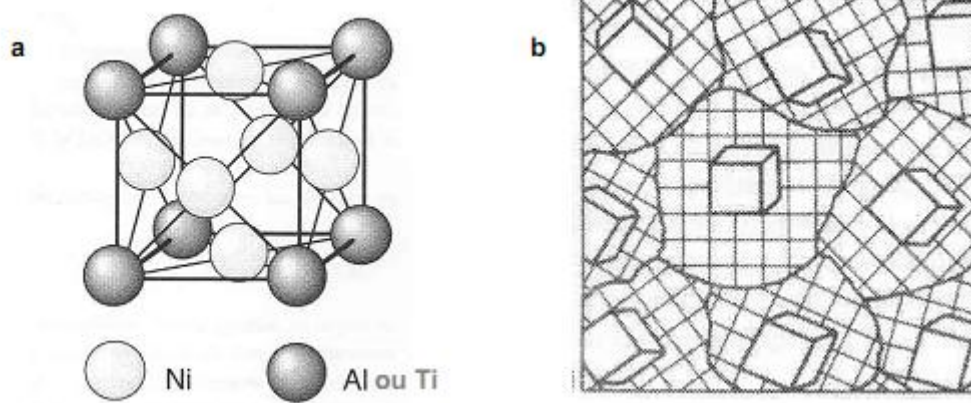


figure 1.29: a) Structure cristallographique d'un précipité $Ni_3(Ti-Al)$, b) Cohérence cristallographique des précipités γ' dans la matrice γ . [39]

Le contrôle et la maîtrise des caractéristiques de la phase durcissante sont essentiels et passent par la compréhension des mécanismes de transformation de phase ainsi que par la connaissance de l'influence des traitements thermiques sur la microstructure.

1.4.5. Traitements thermiques des superalliages :

Dans le cas des superalliages, les traitements thermiques interviennent à tous les stades de la mise en œuvre. Ils permettent de modifier, de façon contrôlée, certains paramètres tels que la qualité du produit fini, les propriétés mécaniques et microstructurales du matériau, ainsi que l'homogénéité chimique des produits obtenus. Avant d'aborder la description des traitements thermiques utilisés dans ce projet, il convient de rappeler les modes de durcissement des superalliages base nickel.

4.5.1. Modes de durcissement des superalliages :

Les superalliages sont renforcés selon 3 mécanismes :

- Le durcissement par précipitation de phase ordonnée γ' est le mode de durcissement majeur des alliages base nickel. La taille, la morphologie et la répartition des précipités pour une fraction volumique donnée vont conditionner les propriétés du matériau, particulièrement la limite d'élasticité, le durcissement par écrouissage, la rupture, la tenue en fatigue et la vitesse de fissuration, mais aussi le fluage. Les microstructures obtenues dépendent du choix des températures de traitement, de la

vitesse de refroidissement lors de la trempe et de la durée des traitements de précipitation.

- La précipitation des carbures et borures s'effectue surtout aux joints de grains afin d'en améliorer l'ancrage. Ces éléments sont généralement insensibles aux traitements thermiques et n'engendrent pas de risque de brûlure, c-à-d de fusion locale de la matrice qui les entoure.

- Le durcissement par effet de solution solide est obtenu par distorsion du réseau cristallin par substitution au nickel d'atomes lourds tels que le tungstène ou le molybdène, de grands diamètres et de faibles vitesses de diffusion dans le nickel.

4.5.2. Mise en solution :

L'objectif de ce traitement thermique est de mettre en solution la phase durcissante γ' précipitée parfois de façon incontrôlée lors de l'élaboration du matériau. En faisant varier les paramètres de ce traitement, on est ainsi capable de contrôler le taux et la distribution des précipités γ' et ainsi de préparer le matériau au traitement de vieillissement qui lui donnera les caractéristiques mécaniques et microstructurales voulues.

a. Influence de la température et du temps de mise en solution :

La mise en solution de la phase γ' peut s'effectuer de façon plus ou moins complète en jouant sur la température et la durée du traitement, le but étant de maîtriser la fraction de phase γ' restante à la fin du traitement. Pour une mise en solution partielle, la phase γ' non mise en solution se présente sous forme de particules majoritairement présentes aux joints de grains. Pour résumer, plus la température de mise en solution est élevée, plus le taux de précipités γ' sera faible dans le matériau. La reprécipitation des précipités γ' lors du refroidissement est conditionnée par la vitesse de refroidissement du traitement thermique de mise en solution.

b. Influence de la vitesse de refroidissement :

La vitesse de refroidissement influe sur la formation des précipités γ' lors du refroidissement. Plus elle est rapide, plus la microstructure finale ressemblera à celle obtenue à la température de mise en solution. Toutefois, il sera constaté par la suite que la cinétique de précipitation de la phase durcissante est extrêmement rapide et qu'il est quasiment impossible d'éviter sa reprécipitation.

✚ L'hypertrempe :

Pour éviter une précipitation non souhaitée, les superalliages à base de nickel (structure austénitique) subissent, en général, un traitement dit d'hypertrempe qui consiste en un chauffage entre 1050°C et 1150°C, suivi d'un refroidissement rapide. Ce traitement a pour but de conserver à température ambiante, la phase austénitique formée à haute température pourtant thermodynamiquement instable. Cette technique est appliquée pour permettre de maintenir, ou de remettre, en solution dans l'austénite tous les éléments d'alliage, en particulier les carbures dont la précipitation dans les espaces intergranulaires favoriserait la corrosion cristalline. Lors d'un traitement hypertrempe, on obtient donc des microstructures monophasées. De plus ce traitement permet d'homogénéiser la structure sans faire grossir le grain de façon excessive. Le choix de la température d'hypertrempe s'oriente vers la partie haute de l'intervalle pour les nuances d'alliages contenant du molybdène afin de dissoudre les phases intermétalliques et le cas échéant les carbonitrures. La durée du maintien à la température d'hypertrempe doit être relativement longue en raison de la faible conductivité thermique des alliages austénitiques. Des durées de chauffage de 0,7 à 2,5 minutes par millimètre d'épaisseur sont préconisées. Le haut de la fourchette est choisi pour une élimination complète des contraintes résiduelles et le bas pour limiter le grossissement du grain. [39, 32, 36]

4.5.3. Vieillessement :

Ces traitements ont pour but de précipiter le maximum de fraction volumique de phases durcissantes et d'optimiser leur morphologie. Les objectifs sont l'obtention de précipités stables permettant un usage de longue durée en températures et sous contraintes élevées.

L'augmentation du taux de phase γ' dans le matériau permet en outre d'augmenter ses propriétés mécaniques, en particulier sa dureté. Ces traitements interviennent en complément d'un traitement thermique de mise en solution.

La précipitation de la phase γ' est gouvernée, en partie, par l'histoire thermomécanique du matériau et, dans le cas des superalliages évolués, par la vitesse de refroidissement. La formation de la phase γ' s'effectue en 2 étapes : précipitation proprement dite et coalescence.

De même que pour la mise en solution, les paramètres ajustables des traitements thermiques de vieillissement sont la température, le temps de maintien en température

et le mode de refroidissement. Les traitements de vieillissement compris entre 800°C et 1050°C permettent la précipitation d'un grand nombre de particules γ' stables. Le but de ces traitements de vieillissement est bien entendu de maîtriser la précipitation de la phase γ' afin de conférer au matériau les propriétés mécaniques souhaitées. [32, 33]

4.5.4. Stabilisation :

Le traitement thermique de stabilisation (ou de relaxation des contraintes) s'effectue après soudage. Durant le soudage, des contraintes résiduelles sont introduites dans le matériau et peuvent altérer ses propriétés. Ce traitement a pour but de supprimer les contraintes résiduelles afin de stabiliser l'alliage soudé.

I.4.6. Les différents types des superalliages à base de nickel :

- **Les alliages Nickel-Chrome ou « Inconel » :**

Les « inconels » présentent une forte teneur en nickel et en chrome, leur conférant une résistance aux milieux oxydants et réducteurs. Ils sont adaptés aux milieux corrosifs à température élevée. Certains alliages présentent d'exceptionnelles tenues à la fatigue.

- **Les alliages Nickel-Cuivre ou « Monel »**

Les « monels » présentent une teneur en cuivre autour de 30 %. Ces alliages présentent une haute résistance mécanique, une bonne soudabilité et une excellente tenue à la corrosion dans une vaste gamme de températures et de conditions d'environnement.

- **Les alliages Nickel/Chrome-Molybdène/Fer ou « Hastelloy »**

Les « hastelloys » sont spécialement résistants aux milieux corrosifs aussi bien oxydants que réducteurs. Leur polyvalence et leur tenue à la fatigue en font des alliages utilisés en chimie fine. Certains sont utilisés en incinération d'ordures ménagères.

- **Les alliages Nickel-Fer-Chrome ou « Incoloy » :**

Le nom de marque déposée, Incoloy, est appliqué en tant que nom de préfixe à plusieurs alliages métalliques, à haute résistance à la corrosion et fortement résistant aux températures élevées, produit par des Corporation Spéciale en Métaux. Ces alliages Incoloy sont des alliages à base de nickel qui révèle des caractères qui incluent une bonne résistance à la corrosion dans des milieux aqueux, l'excellente

force et résistance à l'oxydation dans des milieux à haute température, le fluage de bonne résistance à la rupture, et la facilité de fabrication.

I.5. L'Incoloy 800H :

Introduction :

Pour des milieux oxydants plus corrosifs, il convient d'utiliser des matériaux plus appropriés en termes de résistance à la corrosion. Ces matériaux sont aussi choisis pour leurs excellentes caractéristiques mécaniques. C'est ainsi que sont apparus les superalliages (base nickel, base cobalt...) et en particulier les Incoloy (alliages commerciaux de l'International Nickel Company) qui utilisent le nickel pour sa ductilité et le chrome pour sa résistance à la corrosion. L'introduction du fer, en substitution partielle du nickel dans ces matériaux, permet de réduire les coûts sans pour autant modifier les propriétés mécaniques et chimiques.

Incoloy est une marque déposée de : **International Nickel Company Of Canada.**

I.5.1. Historique :

Incoloy 800 a été le premier de ces alliages, et il a été légèrement modifié en Incoloy 800H. Cette modification était de contrôler de carbone et la taille du grain pour optimiser les propriétés de rupture sous contrainte. Incoloy alliage 800 est un matériau largement utilisé pour la construction des équipements qui doivent avoir une résistance élevée et résister à l'oxydation, la carburation et d'autres effets nocifs de l'exposition à haute température. Pour les applications nécessitant une haute température optimale et des propriétés de fluage_ rupture, Incoloy 800H et alliages 800HT sont utilisés.

Alliages 800, 800H et 800H/T sont identiques sauf que pour le niveau élevé de carbone 0.05 to 0.10% dans les alliages 800H, et l'addition jusqu'à 1% Al+Ti dans les alliages 800H/T.

| Decade | Alloy |
|-----------|--|
| 1900–1909 | Monel alloy 400 |
| 1920–1929 | Monel alloy K-500 |
| 1930–1939 | Inconel alloy 600, Monel alloy R-405, Permanickel alloy 300 |
| 1940–1949 | Inconel alloy X-750, Ni-Span-C alloy 902, Duranickel Alloy 301, Incoloy alloy 800, Incoloy alloy 801, Nimonic Alloy 75, Nimonic alloy 80, Nimonic alloy 80A, Nimonic alloy 90 |
| 1950–1959 | Inconel alloy 751, Incoloy alloy 825, Nimonic alloy 105, Nimonic alloys 108, PE 11, PE 16 |
| 1960–1969 | Inconel alloy 718, Inconel alloy 690, Inconel alloy 625, Incoloy alloy 840, Nimonic alloy 81 |
| 1970–1979 | Inconel alloy 601, Inconel alloy 617, Incoloy alloy 800H, Udimet alloy 720, Incoloy alloy 903, Nimonic alloy 101, Incoloy alloy MA 956, Inconel alloy MA 754, Nimonic alloy 86, Inconel alloy 706 |
| 1980–1989 | Incoloy alloy 925, Inconel alloy 601GC, Incoloy alloy 800HT, Inconel alloy 625LCF, Inconel alloy 725, Incoloy alloy 907, Incoloy alloy 908, Incoloy alloy 909 |
| 1990–1999 | Inconel alloy 622, Inconel alloy 686, Incoloy alloy 890, NILO alloy 365, Incoloy alloy 864, Inconel alloy 783, Inconel alloy 718SPF, Incoloy alloy 832 |

Tableau I.5: Le siècle d'inventions de l'alliage par les métallurgistes d'Inco et le Special Metals Corporation (The century of key alloy inventions by the metallurgists of Inco and the Special Corporation, the owners of the Huntington Alloy Division).

[40]

I.5.2. Description :

Incoloy 800H est principalement utilisé dans les applications avec des températures supérieures à 649 °C, il est un alliage fer-nickel-chrome avec une résistance modérée où la résistance au fluage et à la rupture est nécessaire. L'équilibre chimique permet cet alliage pour présenter une excellente résistance à la carburation, l'oxydation et les atmosphères de nitruration et dans de nombreux environnements aqueux. Il est particulièrement utile pour les équipements à haute température dans l'industrie pétrochimique car l'alliage ne constitue pas la phase sigma fragilisant longtemps après une longue exposition à haute température. Excellente résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte est une autre caractéristique importante de l'alliage 800H. [41]

Incoloy 800H ne deviendra pas fragilisé, même après de longues périodes d'utilisation à la gamme 655-873 °C où de nombreux aciers inoxydables deviennent cassants. [40]

I.5.3.L'alliage :

L'alliage 800H (UNS N08810) est une solution de traitement thermique (1150 °C), version contrôlée du carbone de l'alliage 800 avec des propriétés améliorées de température élevée. Elle a amélioré de fluage et les caractéristiques de rupture dans le 593 °C à 982 °C Plage de température. La résistance à températures élevées de l'Incoloy 800H se compare favorablement à celle de l'Inconel 600 jusqu'à environ 1000°C. Les données sur la rupture par fluage et sous contrainte de l'Incoloy confirment que l'Incoloy 800H est convenable dans les applications où une force substantielle est nécessaire à ces niveaux de températures. Par conséquent, la résistance de l'Incoloy 800H vous donne les mêmes bénéfices qu'un équipement léger d'alliage corroyé qui résulte de l'utilisation de l'Inconel 600.

Les alliages 800H sont austénitiques, alliages de solution solide contenant de petites quantités de précipités de nitrure de titane, carbures, carbonitrides et carbures de chrome. [41]

I.5.4. Les désignations et les normes:

Les désignations sont présentées comme suit:

- Commerciale: 800H.
- Européenne : X10NiCrTiAl32-21.
- USA : UNS-N08810.
- Usuel : 21Cr32NiTiAl.
- ASTM et AISI : grade N08810, norme B408-B564.
- DIN : 1.4876-1.4959.
- ISO : MC-FeNi32Cr21AlTi.
- AFNOR : Z8NC32-21.

I.5.5. Les éléments d'addition :

Le chrome donne dans la résistance à l'oxydation d'alliage et la corrosion. Le pourcentage élevé de nickel maintient une structure austénitique, afin que l'alliage soit ductile. La teneur en nickel contribue également à la résistance à l'écaillage, la corrosion générale, et la corrosion sous contrainte. La teneur en nickel rend les alliages très résistants à la fois à la fissuration par corrosion sous contrainte (chloride stress-corrosion cracking) et à la fragilisation de la précipitation de la phase sigma. La teneur en fer

fournit résistance à l'oxydation interne ainsi que sa présence autour de 40 % confère aux « Incoloy » des propriétés de résistance à la carburation. Ils offrent d'excellentes résistances à température élevée, ainsi qu'à l'attaque du soufre et à la corrosion.

I.5.6. Caractéristiques :

Ces alliages sont caractérisés par :

- Bonnes propriétés de rupture en fluage à des températures au dessus de 600°C avec perte de ductilité pendant un utilisation en long terme au dessous de 700°C, du au limitation de (Ti+Al)% au max 0.7%.
- Bonne résistance à la réduction, oxydation et atmosphères nitrurantes.
- Stabilité métallurgique pour les applications à haute température en long terme.

✚ Composition Chimique %:

| Ni | Fe | Cr | Cu | Ti | Al | C | Mn | S | Si |
|---------|----------|--------------|----------|-----------|-----------|---------|---------|-----------|---------|
| 30-35.0 | 39.5 min | 19.0 23.0 | 0.75 max | 0.15-0.60 | 0.15-0.60 | 0.1 max | 1.5 max | 0.015 max | 1.0 max |

Tableau I.7 : Composition chimique en % de l'alliage 800H (UNS N08810).

✚ Constants Physiques et Propriétés Thermiques:

| | |
|--|-------------|
| Température de curie (°C) | -115 |
| Densité (g.cm ⁻³) | 7,95 |
| Point de fusion (°C) | 1350 - 1420 |
| Coefficient d'expansion thermique à 20-100C (x10 ⁻⁶ K ⁻¹) | 14,2-15,8 |
| Conductivité thermique à 23C (W m ⁻¹ K ⁻¹) | 11,5 – 12,9 |

| | |
|--|--------|
| Résistivité électrique (μOhmcm) | 93-100 |
| Perméabilité magnétique | <1.02 |

Tableau I.8 : les propriétés physiques et thermiques de l'Incoloy 800H.

Propriétés Mécaniques

L'Incoloy 800H présente des propriétés mécaniques exceptionnelles à haute température (jusqu'à une température de service), voir tableau I.9 :

| | |
|--|---------|
| Dureté Brinell | 180-250 |
| Allongement à la rupture (%) | <45 |
| Module d'élasticité (GPa) | 196 |
| Résistance à la traction (MPa) | 400-900 |
| Résistance aux chocs IZOD (Jm^{-1}) | 160 |

Tableau I.9 : les propriétés mécaniques de l'Incoloy 800H.

La Figure I.30 montre l'évolution des contraintes R_e et R_m d'un alliage d'Incoloy 800H en fonction de la température. Au-dessus de cette température les propriétés mécaniques de l'alliage se dégradent rapidement. Leurs propriétés mécaniques sont, par conséquence, très élevées.

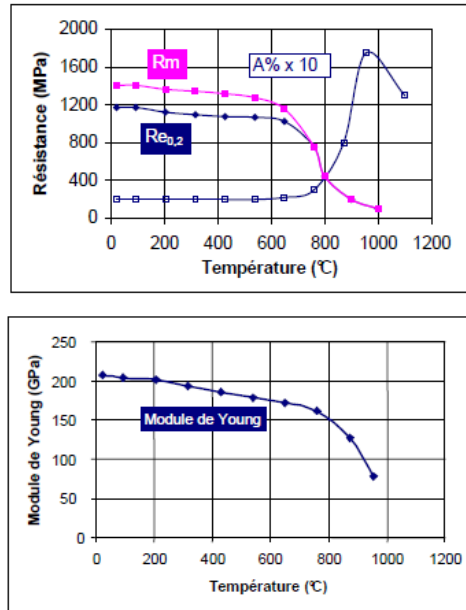


Figure I.30: propriétés mécaniques des Incoloy 800H.

I.5.8. Produits standard:

Sheet (Feuille), Plate (tôles épaisse), Strip (bande), Round Bar (ronde bar), Flat Bar (plats), Hexagon, Pipe & Tube (welded & seamless), Pipe & Tube (soudés et sans soudure), Wire (fil), Forging Stock (ébauche de forgeage) : ronds, appartements, forgeage stock, tuyaux, tubes, plaques, feuilles, rubans et fils. Fittings (ie flanges, slip-ons, blinds, weld-necks, lapjoints, long welding necks, socket welds, elbows, tees, stub-ends, returns, caps, crosses, reducers, and pipe nipples) Raccords (brides à-dire, slip-ons, des stores, des cous de soudure, lapjoints, cous de soudage long, socket soudures, coudes, tés, stub-ends, des retours, des casquettes, des croix, des réducteurs, et les raccords filetés de tuyaux), Wire Télégramme

I.5.9. Applications :

Il est utilisé dans une variété d'application impliquant une exposition à des environnements corrosifs et aux températures élevées, il est utilisé pour :

- Les centrales électriques pour les surchauffeurs et les conduites de réchauffage.
- Les fours industriels et pour les installations de traitement thermique.
- Les centrales électriques pour super-chauffage et de tubes en réchauffeur, dans les centrales nucléaires, les fours industriels et de traitement thermique de l'équipement.
- Le traitement chimique et pétrochimique.

- Industries chimiques et la pétrochimie pour échangeurs de chaleur et autres systèmes de canalisations en milieu acide nitrique en particulier là où la résistance aux contraintes des chlorures, corrosion sous contrainte est nécessaire.

I.5.10. Résistance à la corrosion:

Le pourcentage élevé du Cr et Ni dans les alliages 800H assure une excellente résistance à l'oxydation. Les alliages sont aussi très résistants à la carburation, nitruration.

Le film d'oxyde protecteur lequel formé est adhérent dans les conditions statiques et cycliques du chauffage et refroidissement et la résistance à la carburation est améliorée quand un film fin d'un oxyde est formé sur l'alliage.

La résistance à l'hydrogène est excellente et l'alliage 800H un des matériaux standards utilisés pour la production d'hydrogène dans vapeur/ processus de reformer hydrocarbon.

L'alliage 800H n'est pas suggéré pour les services des acides sulfuriques sauf à faibles concentrations et températures. Comme les aciers inox austénitiques, les alliages 800H sont sous réserve de sensibilisation (précipitation des carbures de chrome aux joints du grain) si sont chauffés pour période excessive à haute température.

Le matériau sensible peut être exposé à une attaque intergranulaire par certains agents corrosifs compris acides de décapage où test d'ébullition 65% acides nitriques.

La résistance à l'oxydation de l'Incoloy est égale à celle des alliages de cette famille. Il résiste mieux à l'attaque du soufre, "taches verdâtres", et des sels de cyanure fondus. Il possède une bonne résistance à la cémentation mais il est moins résistant aux atmosphères de nitruration.

Les alliages sont particulièrement bien adaptés pour les applications à hautes températures comme parties des fours et les équipements de chauffage associés, pour les unités pétrochimiques, etc. Avec les hautes teneurs précisées du Cr et Ni, l'alliage offre une résistance supérieure à l'oxydation, l'écaillage et à la carburation.

I.5.11. Formage à froid et soudage:

Alliages 800H montrent des excellentes caractéristiques de formage à froid normalement associées avec les aciers inox. La haute teneur en Ni empêche l'austénite de la transformation martensitique. Comme conséquence du cycle de recuit

appliquées pour les alliages 800H, gros taille de grain produit visiblement surfaces ondulées appelées « peau d'orange ».

L'Incoloy peut être usiné et soudé facilement par les techniques couramment utilisé pour les aciers inoxydables, par arc de tungstène (GTAW), MIG (électrode fusible gaz) où par autres techniques. Il permet également de concevoir fixtures et pièces pour un rendement maximum

I.5.12. Caractéristiques métallurgiques :

Les compositions chimiques de l'Incoloy 800H varient d'un alliage à un autre selon son application future.

La configuration chimique du nickel (4s² 3d⁸, la couche 3d non saturée) confère à cet élément une grande versatilité d'association chimique pour former des solutions solides ou des phases intermétalliques stables. Le nickel s'associe avec le fer, le chrome et le cobalt pour former la matrice γ .

L'Incoloy 800H fait partie des superalliages durcis par la précipitation de la phase γ' du type L12. Ceci est dû au fait que les éléments durcissant sont toujours le titane et l'aluminium alors que le niobium et le tantale sont occasionnellement employés pour durcir la phase γ' en formant des précipités du type $(\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Nb}, \text{Ta}))$.

Par ailleurs, l'Incoloy 800H contient des éléments carburigènes ayant tendance à former des carbures (Ti, Cr, Nb, Mo, C, B). Ces derniers se précipitent, généralement, dans les joints de grain.

La matrice γ :

Le nickel a une structure cubique à face centrée. Le fer, le chrome, le molybdène et niobium, ayant des rayons atomiques proche de 12 % de celui de nickel, se substituent dans le nickel pour donner une solution solide. C'est le durcissement par solution solide. Une des particularités de cet alliage est sa forte teneur en fer. La présence de cet élément conduit, en plus de l'abaissement notable du prix au kilogramme de l'alliage, à un effet sur la précipitation des phases durcissantes. La faible mobilité du fer dans la matrice produit un ralentissement de la cinétique de durcissement. Cet effet sur la cinétique permet une amélioration de la soudabilité de l'alliage.

La matrice γ' :

Le titane et l'aluminium conduisent à la formation de la phase γ' de composition $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ dont le rôle est aussi durcissant, mais d'un degré moindre que les précipités γ'' . C'est une phase ordonnée de structure cristallographique cubique de type L12.

Comme le montre la figure I.30, les atomes de titane ou d'aluminium sont situés aux sommets du cube alors que les atomes de nickel sont au centre des faces. Ces précipités ont une taille moyenne de 0.2 nm. La phase γ' précipite aux environ de 650°C, ce qui explique la bonne rigidité et résistance de ces alliages à haute température.

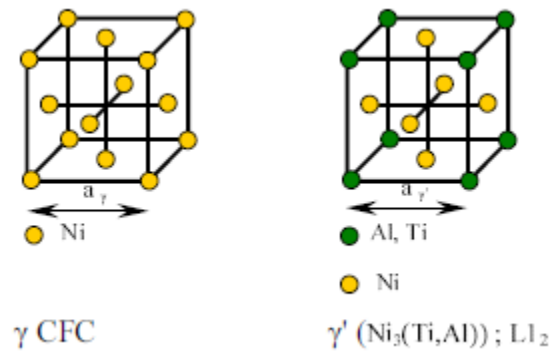


Figure I.30: Mailles cristallographiques de la matrice et des deux phases ordonnées conduisant au durcissement de l'alliage.

✚ Les carbures :

Le carbone présent en faible quantité dans la composition chimique de l'Incoloy 800H est susceptible d'être piégé par les éléments carburigènes (Ti, Cr, Mo, Ta, W). Plusieurs types de carbure peuvent être formés : des carbures secondaires de type $M_{23}C_6$ (exemple Cr_{23}C_6) qui se trouvent généralement en grande majorité dans les joints de grain de la matrice γ . Alors que des carbures primaires de type MC (exemple TiC, MoC. . .) sont fréquemment répartis de manière plus homogène dans l'ensemble du matériau.

La présence des carbures dans les joints de grain améliore les propriétés mécaniques de ces alliages, ils jouent un rôle de barrière contre les efforts de cisaillement transmis par une matrice efficacement durcie par les phases γ' .

Les carbures primaires de type MC se forment au voisinage du point de fusion et en particulier lors de la solidification de l'alliage. Par contre les carbures secondaires de type $M_{23}C_6$, qui jouent un rôle très important dans la résistance de ces alliages au fluage, sont obtenus par des traitements thermiques de vieillissement.

CHAPITRE II:

**MATERIAUX ET
THECNIQUES
EXPERIMENTAUX**

Chapitre II: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Plusieurs techniques d'observation et d'analyse ont été nécessaires afin de caractériser le matériau utilisé dans cette étude,

Des analyses thermiques et chimiques ont été réalisées pour étudier les phénomènes de surface.

L'étude de l'oxydation à haute température se fait par des essais qui caractérisent la formation d'une couche protectrice et permettent la détermination des différentes morphologies en fonction de la température. Pour cela, nous avons le choix entre les essais d'oxydation isothermes et essais cycliques. Parmi ceux – ci, l'essai cyclique est le mieux adapté.

Les essais d'oxydation employés seront explicités, ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les morphologies et l'identification des oxydes formés.

L'objectif de notre étude est l'étude de l'oxydation à haute température de l'Incoloy 800H, en déterminant la cinétique de l'oxydation et les variations microstructurales.

II.1. Matériau:

1.1. Choix du matériau d'étude

Dans notre étude, le métal choisi est le superalliage désigné par Incoloy 800H selon Special Metals Corporation et International Nickel Company. Il est utilisé dans l'industrie chimique et les tubes pour chaudières. La provenance de notre échantillon est de l'échangeur de l'unité 101C-NH₃ (production de l'ammoniac), FERTIAL SPA usine D'Annaba, figure II.1.

Il est bien clair que ces matériaux ne sont pas les meilleurs candidats pour cette étude en raison de leur richesse en termes d'éléments d'addition et surtout de la diversité des types d'oxydes que peut former le fer et le chrome.

1.2. Caractéristiques de l'alliage 800H

L'alliage 800H est un superalliage à base nickel qui se caractérise par une forte teneur en fer et en chrome avec addition de Ti, Al (tableau II.5), sa composition chimique a été optimisée pour la tenue au fluage à haute température ainsi qu'à la corrosion sèche. Ces alliages à base de nickel-fer sont des nuances à durcissement structural. Ils combinent deux modes de durcissement : un durcissement de solution solide du chrome et du fer dans le nickel (phase γ) qui dilatent le réseau cristallin et un durcissement par précipitation de phases intermétalliques ordonnées, principalement de $Ni_3(Ti, Al)$ (phase γ' stable) et destinées à bloquer le mouvement des dislocations. La phase γ' se présente sous forme quasi-sphérique, de diamètre variant de 20 à 60 nm.

Les compositions chimiques de l'Incoloy 800H varient d'un alliage à un autre selon son application future. On trouve l'Incoloy 800H à l'état standard qui est utilisé pour les applications les moins critiques. Le tableau II.1 présente la composition de cet alliage.

| Ni | Fe | Cr | Cu | Ti | Al | C | Mn | S | Si |
|---------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|---------|---------|-----------|---------|
| 30-35.0 | 39.5 min | 19.0-23.0 | 0.75 max | 0.15-0.60 | 0.15-0.60 | 0.1 max | 1.5 max | 0.015 max | 1.0 max |

Tableau II.1: la composition chimique en % de l'alliage 800H (UNS N08810).

1.3. Traitement thermique et Préparation des surfaces:

Les échantillons sont découpés sous forme parallélépipédique, par tronçonnage, puis usinés.

La découpe des échantillons se fait par une tronçonneuse de précision couplée à un disque diamanté. Toutes précautions ont été prises afin d'éviter toutes modifications structurales lors de la coupe en utilisant un lubrifiant adéquat.

Tout les échantillons subissent un traitement de mise en solution suivi d'une trempe à l'eau, figure II.2. Le but de ce traitement thermique est de mettre en solution le carbone et les autres éléments dans la matrice, ce qui permet d'obtenir à l'ambient une phase austénitique homogène où tous les éléments (surtout C et N) se trouvent en solution solide.

La température de chauffage est de 1150°C pendant 2h et le refroidissement est effectué à l'eau.

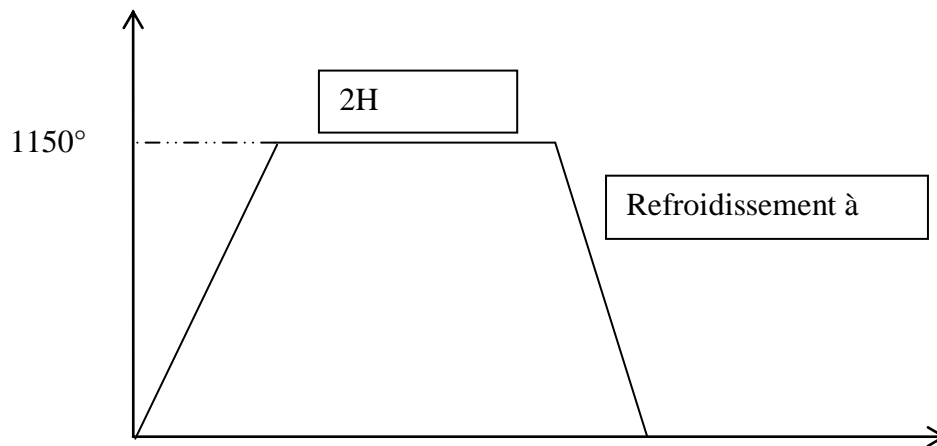


Figure II.2 : Le cycle de traitement thermique effectué.

Après traitement thermique et avant le traitement d'oxydation, tous les échantillons sont polis, les six (6) surfaces, avec du papier abrasif de 320, 600, 800, 1200, 2400, 4000 et finis par un polissage avec la pâte diamantée. Après le polissage on nettoie les échantillons à l'eau puis, aux ultrasons dans un bain d'acétone et enfin ils sont séchés.

II.2. Moyens expérimentaux

2.1. Microscope optique :

Les échantillons destinés à l'observation métallographique sont observés à l'aide d'un microscope optique, il est possible de visualiser tous type de surfaces avec un grossissement pouvant aller à 1200 fois, le microscope est de type LEIKA, figure II.3. Ces échantillons sont enrobés à froid, polis mécaniquement et finis par la pate diamantée.

L'attaque est électrolytique. L'électrolyte utilisé, pour la mise en évidence de la structure, est le réactif oxalique à 10% dans l'eau distillé.

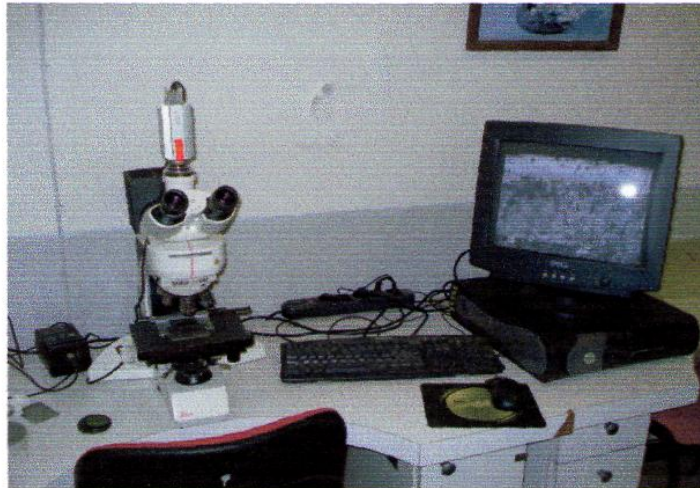


Figure II.3 : Le microscope optique LEIKA.

2.2. Microscope Électronique à Balayage (MEB) :

Le fonctionnement de cette méthode d'observation est maintenant bien connu. Rappelons cependant qu'un faisceau d'électrons quasi monocinétique balai point par point, la surface de l'objet à observer, qui émet alors différents signaux (par exemple, des électrons secondaires). L'image se forme point par point, sur l'écran d'un oscilloscope dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau du microscope. Le microscope électronique à balayage fournit des images caractérisées par une très grande profondeur de champ et une bonne résolution. Des analyses chimiques peuvent également être réalisées lorsqu'un système d'analyse EDX est couplé au microscope.

Cette méthode nous a été d'autant plus utile qu'une part importante de notre étude a été basée sur les observations morphologiques après traitement d'oxydation.

Au cours de cette étude, un Microscope Electronique à Balayage, figure II.4, de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM du Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux (département de physique, université Mentouri-Constantine), a été utilisé pour la caractérisation de la morphologie des couches d'oxyde formées ainsi que les précipités après l'essai d'oxydation.



Figure II.4 : Microscope électronique à balayage de type TESCAN Vega TS 5130 MM.

Les échantillons destinés à l'observation par le microscope électronique à balayage sont enrobés à froid, polis uniquement mécaniquement au papier abrasif, puis attaqués en utilisant une attaque électrolytique. L'échantillon est porté par une platine goniométrique de type eucentrique, en général perfectionnée, permettant les divers mouvements de translation, d'inclinaison et de rotation, figure II.5.

L'électrolyte utilisé, pour la mise en évidence des précipités est le Kalling (100ml éthanol, 100ml HCl, 5g CuCl_2).



Figure II.5 : Vue du platine porte-objet goniométrique du MEB.

2.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

Nous avons fait appel à cette technique, afin d'étudier la nature et la morphologie des phases existantes à l'état de réception ainsi après traitement thermique et les phases formés lors de l'oxydation de nos échantillons.

Les spectres de diffraction $I(\theta)$ ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre caractérisé par les rayons X qui ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, figure II.6, de marque BRUKER-AXS type D8, opérant dans les conditions: 40 mA, 40 kV et comprenant un ensemble divisé en trois parties essentielles:

- * Un tube de rayons X avec anticathode de cuivre (raie $\text{K}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$).
- * Un goniomètre avec détecteur à rayons X, qui permet de mesurer les angles et l'intensité des rayons diffractés.
- * Une baie de mesure électronique traitant le signal obtenu au niveau du détecteur.

L'enregistrement du diffractomètre de l'échantillon analysé est porté en fonction de sa position donnée par la valeur 2θ .

La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d(hkl) \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad \text{avec :}$$

$d(hkl)$: distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) .

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances interréticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de θ pour lesquelles le matériau diffracte.

L'indexation des diffractogrammes est effectuée grâce aux fichiers ASTM (American Society of Testing Material).



Figure II.6 : Diffractomètre de type BRUKER - AXS D8.

II.3. Moyens d'oxydation :

Afin de pouvoir comparer les variations de masse pour nos échantillons, il est nécessaire de connaître la surface et la masse avant oxydation. Ces opérations sont réalisées après la phase de nettoyage. Les dimensions des échantillons (figure II.7) sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse, ces dimensions sont : 15x5x3 mm, et ils sont pesés, avant et après l'essai d'oxydation, à l'aide d'une microbalance. Chaque échantillon a été oxydé en condition cyclique.

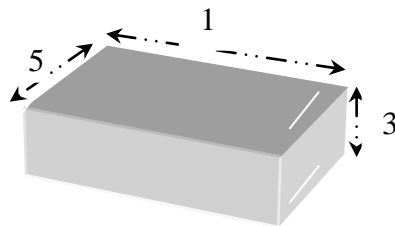


Figure II.7 : La forme de l'éprouvette de l'essai d'oxydation en mm.

II.3.1. Le cycle thermique :

Le cycle thermique utilisé dans les essais d'oxydation à haute température est constitué de deux rampes de température et de deux paliers (figure II.8).

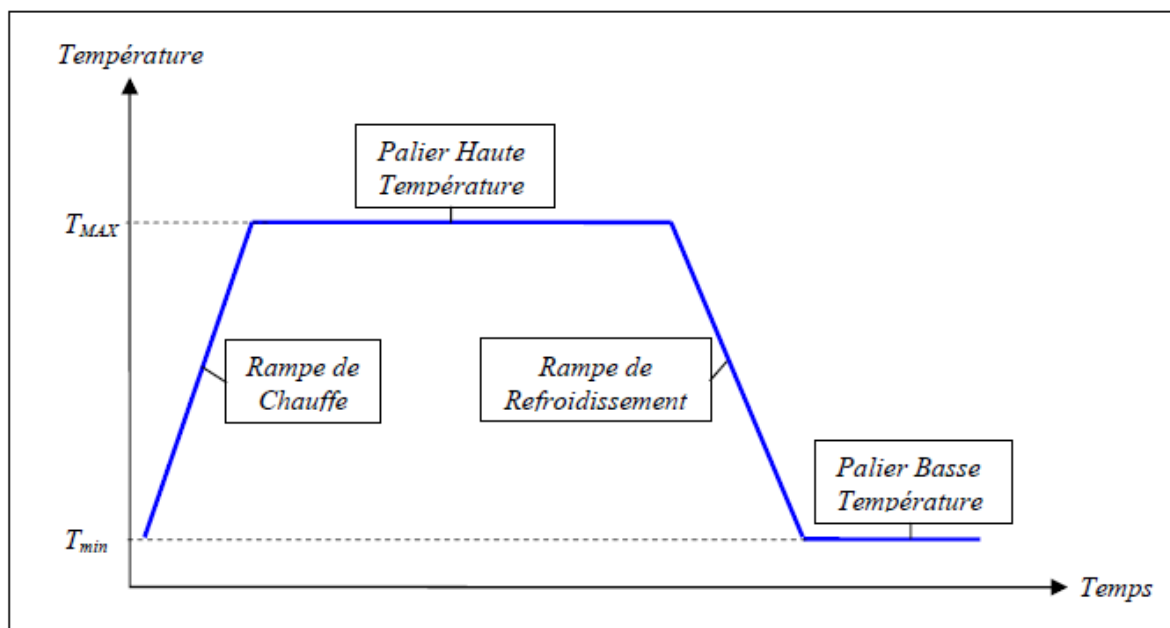


Figure II.8 : Cycle thermique simple de l'oxydation à haute température.

II.3.2. La gravimétrie:

L'analyse gravimétrique permet donc de mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température : soit par la pesée continue où analyse thermique isotherme, soit par la pesée discontinue où analyse thermique cyclique.

L'analyse thermique cyclique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physico-chimique.

- Essais sans utilisation de creuset :

Dans ce type d'essais, les échantillons sont suspendus dans le four. Un des avantages de ce type d'essais est qu'il est plus flexible et plus simple à mettre en œuvre. Cette méthode est aussi préférée pour des environnements complexes, comme un mélange de gaz ou la vapeur d'eau, où il est nécessaire que l'environnement entourant l'échantillon ait une composition constante ou lorsque le débit de gaz peut être variable. Les durées de chauffe et de refroidissement sont relativement courtes : les échantillons sont placés et enlevés de l'enceinte du four. La vitesse de refroidissement peut même être augmentée en utilisant un refroidissement par flux de gaz forcé sur les échantillons hors du four. Ce type d'essais permet la mesure de la masse nette.

- **Essais avec creuset :**

Dans ce type d'essais, les échantillons sont placés individuellement dans des creusets qui peuvent être soit en silice (pour $T^{\circ}\text{C} < 1000^{\circ}\text{C}$), soit en alumine. Ces creusets vont ainsi pouvoir recueillir les écailles. Les creusets et les échantillons seront pesés régulièrement. Le premier avantage de cette méthode est que nous allons pouvoir mesurer directement la variation globale de masse de l'échantillon. Ce qui va nous permettre de connaître précisément la vitesse de consommation du métal (ce qui n'est pas possible pour les essais sans creuset). La masse perdue par écaillage est mesurée par différence entre la masse totale du creuset (masse regroupant le creuset proprement dit, l'échantillon et les écailles) et la masse de l'échantillon seul.

Les essais en creuset, comme ceux sans creuset ont certaines limitations. L'inertie thermique du creuset et le problème de résistance aux chocs thermiques de l'alumine fait qu'il est impossible de réaliser des essais à rampe rapide. Aussi, lorsqu'un jeu de plusieurs creusets est inséré dans un four préchauffé, la température du four est souvent modifiée pendant 10 min ou plus. Cette variation de température peut entraîner des différences conséquentes sur l'histoire thermique du matériau. De plus les échantillons étant isolés dans les creusets fermés il va y avoir un effet de confinement de l'atmosphère, c-à-d que l'atmosphère autour de l'échantillon peut être différente de celle du four, le milieu oxydant est alors mal contrôlé. Or, pour mettre en évidence les effets de l'environnement (mélange de gaz, vapeur d'eau) il est nécessaire de pouvoir contrôler l'atmosphère autour de l'échantillon.

Enfin, dans ce type d'essais, la principale source d'erreur pour la mesure de masse est la différence entre les ordres de grandeur. L'ordre de grandeur de la masse du creuset est de 10-13g alors que la variation de masse de l'échantillon due à l'oxydation n'est de l'ordre que de quelques microgrammes. Dans notre cas, on fait appel à l'essai avec creuset. Figure II.9.

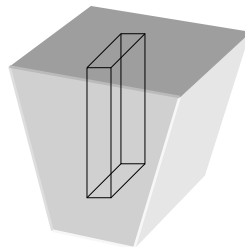


Figure II.9 : Schéma présentant de l'échantillon dans le creuset.

✓ **La gravimétrie cyclique (pesée continue) :**

Nous avons réalisé des essais d'oxydation cycliques sous air du laboratoire dans une gamme de température large allant de 800°C à 1100 °C (un essai à 800°C, autre à 900°C et à 1100°C), température proche de la température de fusion de l'alliage. Les cinétiques d'oxydation sont déterminées pour chacune des températures étudiées, les produits d'oxydation sont analysés et les conditions de perte d'adhérence de la couche d'oxyde protectrice sont déterminées.

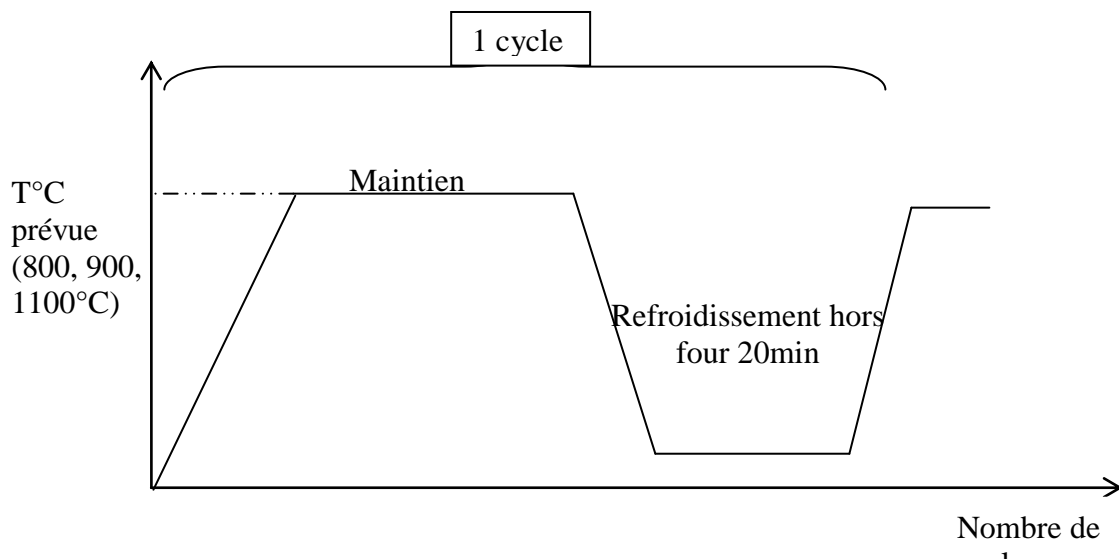


Figure II.10 : Le cycle de l'essai de l'oxydation effectué.

Afin de pouvoir tracer la courbe de variation de masse par unité de surface pour les différents échantillons, nous les avons périodiquement sortis du four d'oxydation cyclique pour les peser avant de les replacer dans le four. Cette opération est réalisée après une n cycle.

Pour notre cas, le tableau II.2 suivant regroupe les conditions des nos essais.

| | Essai cyclique |
|--|-----------------------|
| Atmosphère : | Air laboratoire |
| Durée du palier haute température : | 1h |
| Durée du palier basse température : | 20min |
| Température du palier chaud : | 800 – 900 – 1100 (°C) |
| Température du palier froid : | - |
| Nombre de cycle : | 20cycles |

Tableau II.2: conditions d'essai pour notre étude.

CHAPITRE III:

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Chapitre III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Introduction :

Comme il a été mentionné précédemment, l'objectif de ce travail est d'étudier l'oxydation à haute température de l'Incoloy 800H, destiné justement au travail dans des environnements sévères à des températures élevées et de hautes pressions, par des essais de gravimétrie cyclique à différentes températures.

Dans cette approche, nous avons essentiellement travaillé dans des atmosphères naturelles dont l'élément réactif principal est le dioxygène O₂, les couches formées sont alors des oxydes métalliques.

Parmi les réactions qui se déroulent à l'interface métal /atmosphère celle entre l'O₂ et le chrome, est importante pour nos expériences.

III.1. Étude de l'état de réception avant l'essai de l'oxydation:

1.1. A l'état de réception :

➤ la métallographie :

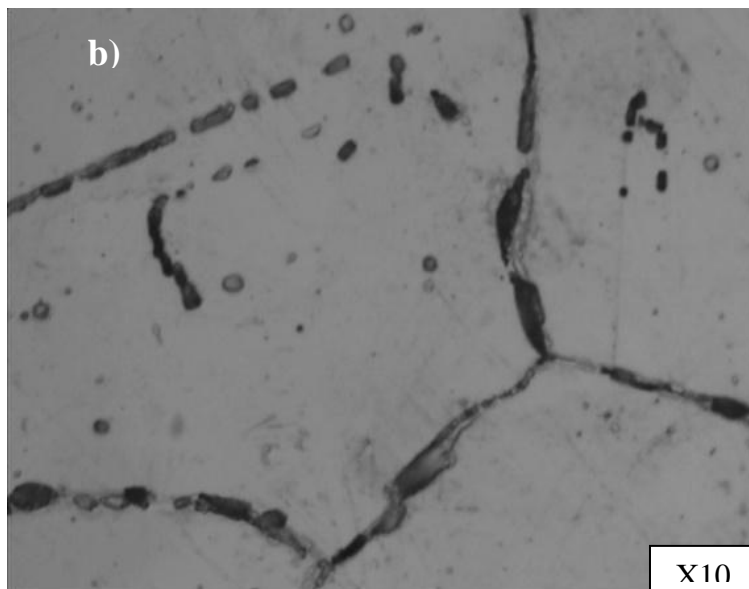
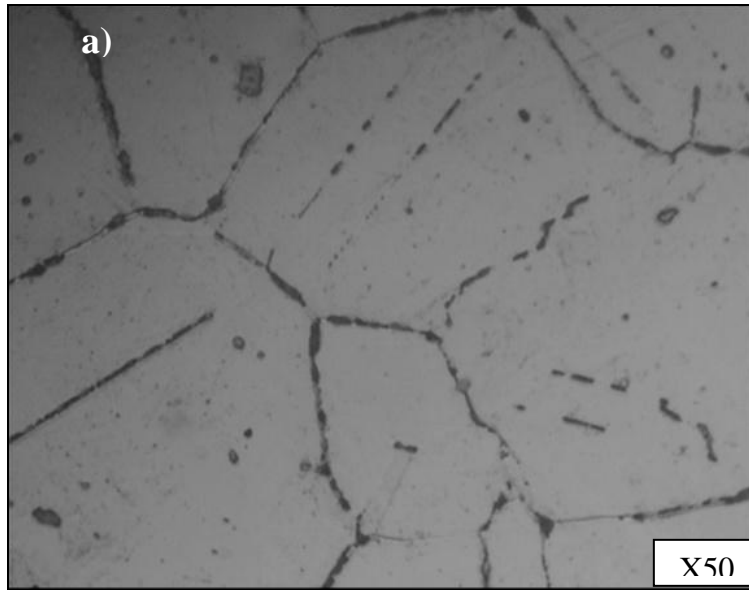
La caractérisation de la microstructure de l'alliage dans son état de réception est une étape très importante avant de suivre l'évolution de la précipitation des phases au cours des différents traitements d'oxydation. La microstructure de cet alliage dépend de son histoire thermomécanique pendant les opérations d'élaboration et de mise en forme.

La morphologie et la taille des grains de l'alliage Incoloy 800H dans son état de réception ont été observées par microscopie optique, les micrographies obtenues, après attaque électrochimique par le réactif oxalique 10%, avant l'essai de gravimétrie cyclique, de différents grossissements, ont été reportées dans la figure III.1.

Celle-ci montre une structure à matrice monophasée, avec une précipitation aux joints et aux seins des grains : Il s'agit d'une matrice austénitique constituée de gros grains d'austénite γ dont la taille est hétérogène

La précipitation intergranulaire (aux joints des grains) montre des précipités ayant des formes plutôt allongé dans le sens du joint de grain dont les tailles sont différentes, cette précipitation serait de type primaire.

Par contre la précipitation intragranulaire (au sein des grains) se localise essentiellement sur les macles. Cette précipitation serait de type secondaire.



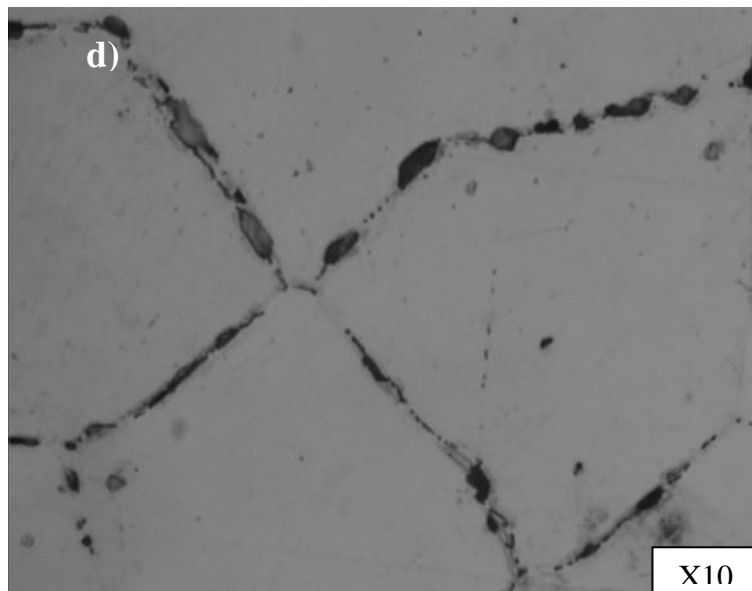
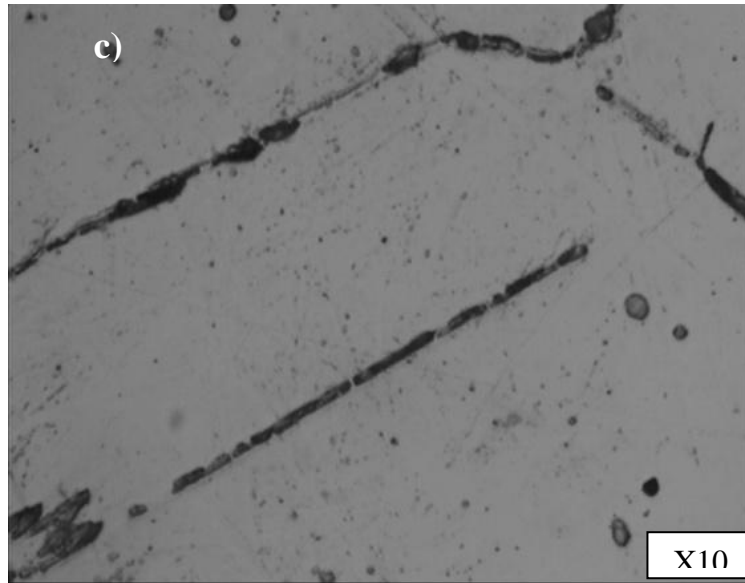


Figure III.1: *Micrographies optiques obtenues sur l'alliage Incoloy 800H à l'état de réception (réactif oxalique 10%): Aspect des précipités aux joints et à aux seins des grains austénitiques.*

Nous pouvons dire avec une certaine approximation que le matériau ayant fait l'objet de cette étude a été soumis à un traitement thermique ayant provoqué les deux séquences de précipitation. Il ne s'agit nullement d'une structure brute de coulée ni d'une structure de corroyage.

- A partir de la documentation [35, 40, 41] que nous avons consultée, la précipitation observée dans notre cas serait constituée essentiellement de carbures secondaires éventuellement de type $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 (des précipités de forme généralement globulaire, réseau cristallin CFC et cohérents avec la matrice) (la combinaison des

deux n'est pas à écarter). Nous ne pouvons nous prononcer sur la nature exacte de cette précipitation par manque de moyens matériel. Par contre la précipitation observée aux seins des grains serait plutôt des carbures primaires de type MC (des précipités facettés, du réseau cristallin CFC et non cohérentes avec la matrice), suivant la documentation [09]. Les macles (origines thermique et mécanique) observées sont formées lors de la recristallisation. La présence des carbures provient du fait que le titane est un élément très carburigène qui s'associe facilement au carbone présent dans l'alliage.

➤ **L'analyse par diffraction des R(X):**

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon à l'état de réception présenté sur la figure III.2, montre la présence de la phase γ unique. Les pics les plus intenses et les plans (hkl) correspondants sont précisés sur le tableau III.1.

| 2 θ mesuré | 2 θ ASTM | N° de Fiche | hkl | Phase |
|-------------------|-----------------|-------------|-----|--------------------|
| 43,36 | 43,621 | 33-0397 | 111 | γ austénite |
| 46,72 | 46,130 | 36-1482 | 321 | Carbure M_7C_3 |
| 50,56 | 50,837 | 33-0397 | 200 | γ austénite |
| 67,12 | 67,457 | 36-1482 | 133 | Carbure M_7C_3 |
| 74,56 | 74,772 | 33-0397 | 220 | γ austénite |
| 75,04 | 75,04 | 36-1482 | 153 | Carbure M_7C_3 |

Tableau III.1: Pics de diffraction X de l'échantillon à l'état de réception.

Nous avons donc effectué des analyses par diffraction des R(X) sur les échantillons à l'état de réception pour connaître la nature des phases présentes. Le résultat donne le diffractogramme représenté sur la figure III.2 (l'indexation du diffractogramme est effectuée par la méthode de Bragg avec l'utilisation des fichiers ASTM).

Après dépouillement des résultats du tableau ci-dessus, nous avons constaté que la structure de la matrice (Phase dominante) est cubique à faces centrées, de paramètre de maille expérimental : $a = 3,578\text{\AA}$, et qui serait l'austénite γ (fiche ASTM 33-0397). Les résultats semblent confirmer les constatations métallographiques et mettent en évidence l'existence d'une phase secondaire qui serait un carbure de type M_7C_3 (fiche ASTM 36-1482). La présence de ces précipités n'a pas pu être mise en évidence de

manière net, ceci est du à la masse importante de l'austénite par rapport aux précipités.

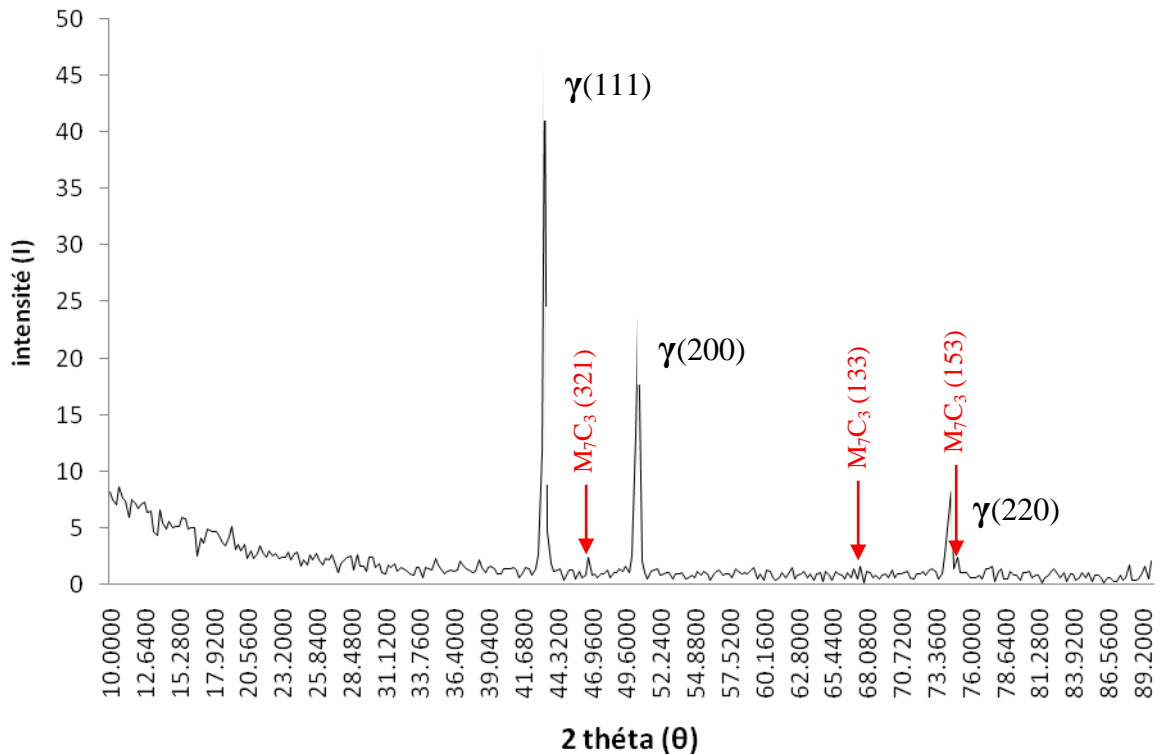


Figure III.2: Diffractogramme X obtenu sur l'échantillon de l'Incoloy 800H à l'état de réception.

1.2. Etat traité :

➤ Structure à l'état recuit :

Comme nous l'indiquions précédemment, les échantillons de l'Incoloy 800H ont subi un traitement de recuit avant oxydation afin de limiter le grossissement ultérieur des grains mais aussi afin de les décarburer et ce, malgré les faibles teneurs en carbone de ces matériaux (tableau II.1). Le but du traitement de recuit est de :

- Fixer la microstructure de l'Incoloy.
- Eliminer une partie des impuretés, telles que métalloïdes.
- Supprimer les contraintes induites par les traitements antérieurs de l'échantillon et par le polissage mécanique.
- Obtenir un état de surface reproductible exempt d'oxyde.

Ce recuit a été effectué pendant 1h à 1150°C avec refroidissement à l'eau.

La figure III.3 (a, b) représente l'aspect des micrographies obtenues dans le cadre de l'analyse métallographique des échantillons après le traitement thermique et avant l'essai de gravimétrie cyclique.

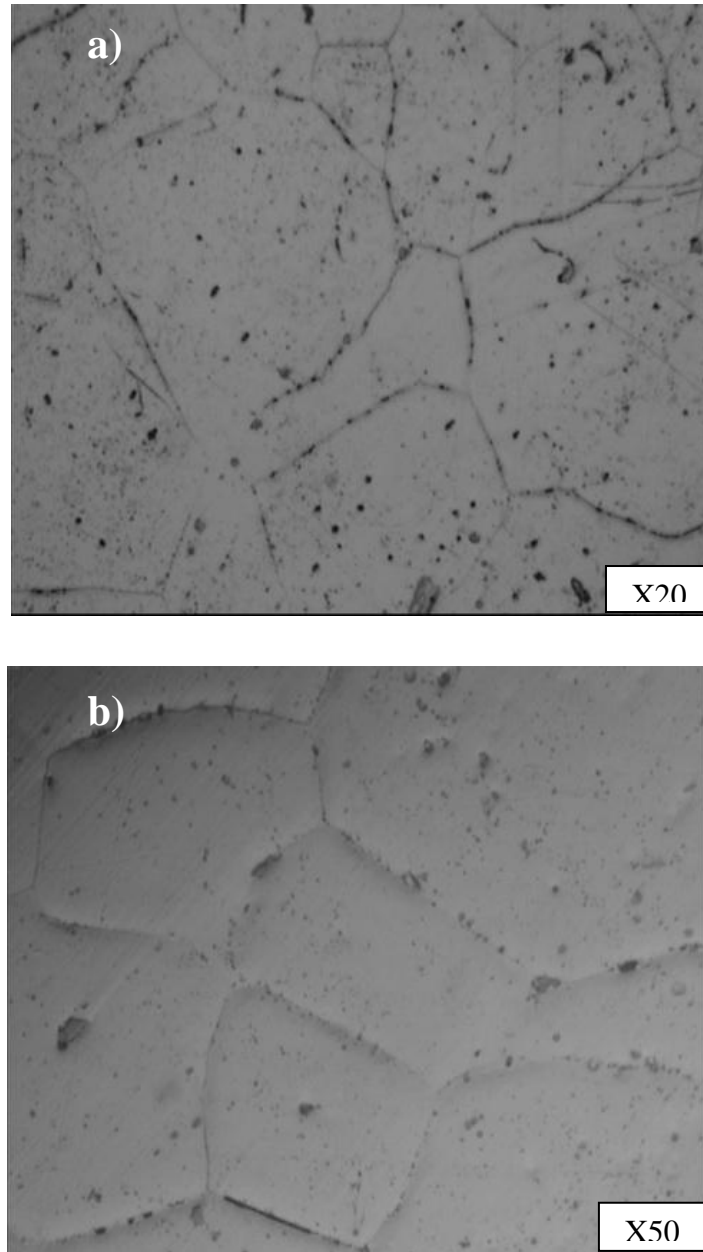


Figure III.3: a), b) Structure de l'alliage Incoloy 800H après traitement de mise en solution (1150°C, 1h, à l'eau) (réactif oxalique 10%), Structure monophasée austénitique avec fins précipitations aux joints des grains.

➤ **L'analyse par diffraction des R(X):**

Cette analyse confirme les résultats obtenus de la métallographie ; à savoir une matrice monophasée.

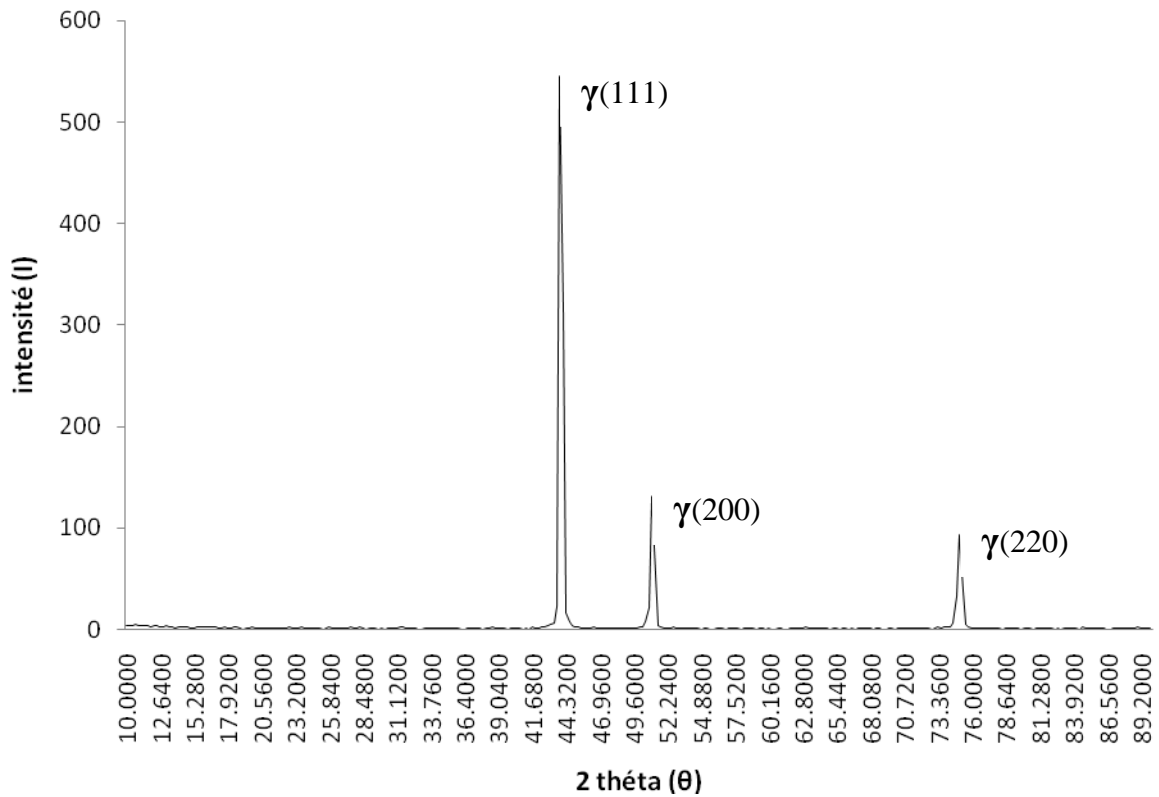


Figure III.4 : Diffractogramme X obtenue sur l'échantillon de l'Incoloy 800H, après le traitement thermique.

Nous constatons qu'à cet état l'alliage présente une phase austénitique homogène (γ). Aucune trace de précipitation ou autre phase secondaire n'a pu être mise en évidence. Tableau III.2.

| 2θ mesuré | 2θ ASTM | N° de Fiche | hkl | Phase |
|------------------|----------------|--------------------|------------|--------------|
| 43,84 | 43,621 | 33-0397 | 111 | γ austénite |
| 51,04 | 50,837 | 33-0397 | 200 | γ austénite |
| 75,04 | 74,772 | 33-0397 | 220 | γ austénite |

Tableau III.2: Pics de diffraction X de l'échantillon après traitement de recuit et avant le traitement d'oxydation.

En conclusion, la diffraction des rayons x montre :

- A l'état de réception la structure est constituée de la matrice monophasée austénitique et d'une précipitation de carbure de type M_7C_3 .
- Après le traitement thermique la structure est constituée que d'austénite γ .

III.2. Étude après l'essai d'oxydation cyclique:

➤ 2.1. Cinétique d'oxydation :

La croissance de la couche d'oxyde est généralement caractérisée par des essais d'oxydation isotherme ou cycliques. La cinétique de croissance de l'oxyde est généralement parabolique pour des oxydes protecteurs car la cinétique est contrôlée par la diffusion.

L'obtention d'une couche obéissante à la loi parabolique, adhérente et non poreuse, permet de dire que dans notre cas la formation de la couche d'oxyde joue un rôle protecteur.

Les modifications dues à la croissance des grains d'oxyde couplée à la diffusion aux joints de grains ou dues à la rapide oxydation transitoire qui se produit avant la formation de l'oxyde protecteur peuvent faire que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde suit une loi en puissance ou logarithmique.

Afin de pouvoir tracer la courbe de variation de masse par unité de surface, pour les différentes températures, les échantillons, nous les avons périodiquement sortis du four d'oxydation cyclique pour les peser avant de les replacer dans le four. Cette opération est réalisée une fois par 3 cycles. Chaque cycle est de 1h dans le four d'oxydation à la température prévue (800°C, 900°C ou 1100°C) puis refroidissement hors four pendant 20min.

❖ Courbes de variation de masse :

La cinétique a été étudiée par l'évolution du gain de masse (Δm) en fonction du temps : $\Delta m = \varphi(t)$, les prises de masse des échantillons ont été déterminées pour les températures : 800°C, 900°C, 1100°C, pour des cycles jusqu'aux 20 cycles sous l'air du laboratoire.

Dans notre cas, les résultats obtenus lors des expériences d'oxydation menées à temps courts (20 cycles), sur l'alliage 800H, par contre, les études réalisées sur l'alliage 800H oxydé à haute température sont faites pour des durées plus longues (min 180 cycles).

Alors, notre étude est pour définir les premiers stades d'oxydation, autrement dit les stades initiaux de l'oxydation à haute température de l'Incoloy 800H, cette étude a permis de caractériser les étapes initiales de formation des couches d'oxydes à haute température. L'alliage 800H s'oxyde dans l'air à haute température, en formant dès les premiers instants une couche d'oxyde majoritairement composée de chrome de type Cr_2O_3 , où le chrome a une grande affinité avec l'oxygène.

✚ A 800°C :

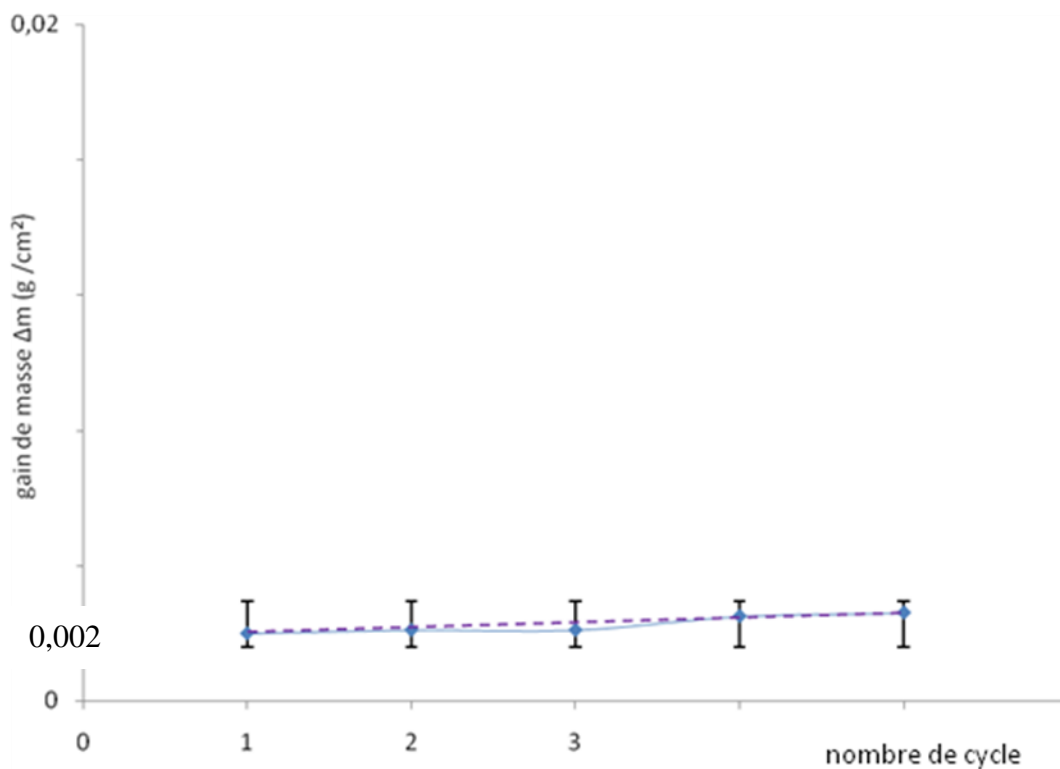


Figure III.5 : Courbes de variation de masse pour l'échantillon oxydé 20 cycles à 800°C sous air du laboratoire. (I=3 cycles)

L'échantillon oxydé à 800°C forme une couche fine, qu'elle est interrompue à différentes points, ou le gain de masse est presque constante.

✚ 900°C :

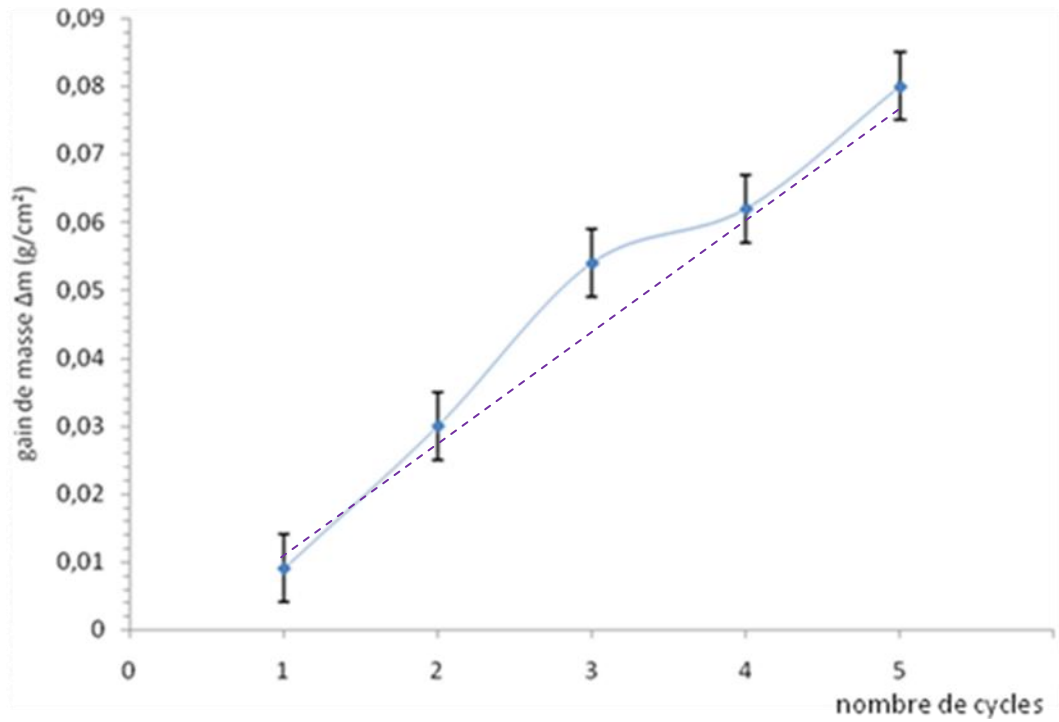


Figure III.6 : Courbes de variation de masse pour l'échantillon oxydé 20 cycles à 900°C sous air du laboratoire.

L'échantillon oxydé à 900°C forme une couche d'oxyde uniforme presque sur toute la surface plus épaisse que celle formée à 800°C, et la courbe croissante.

✚ 1100°C :

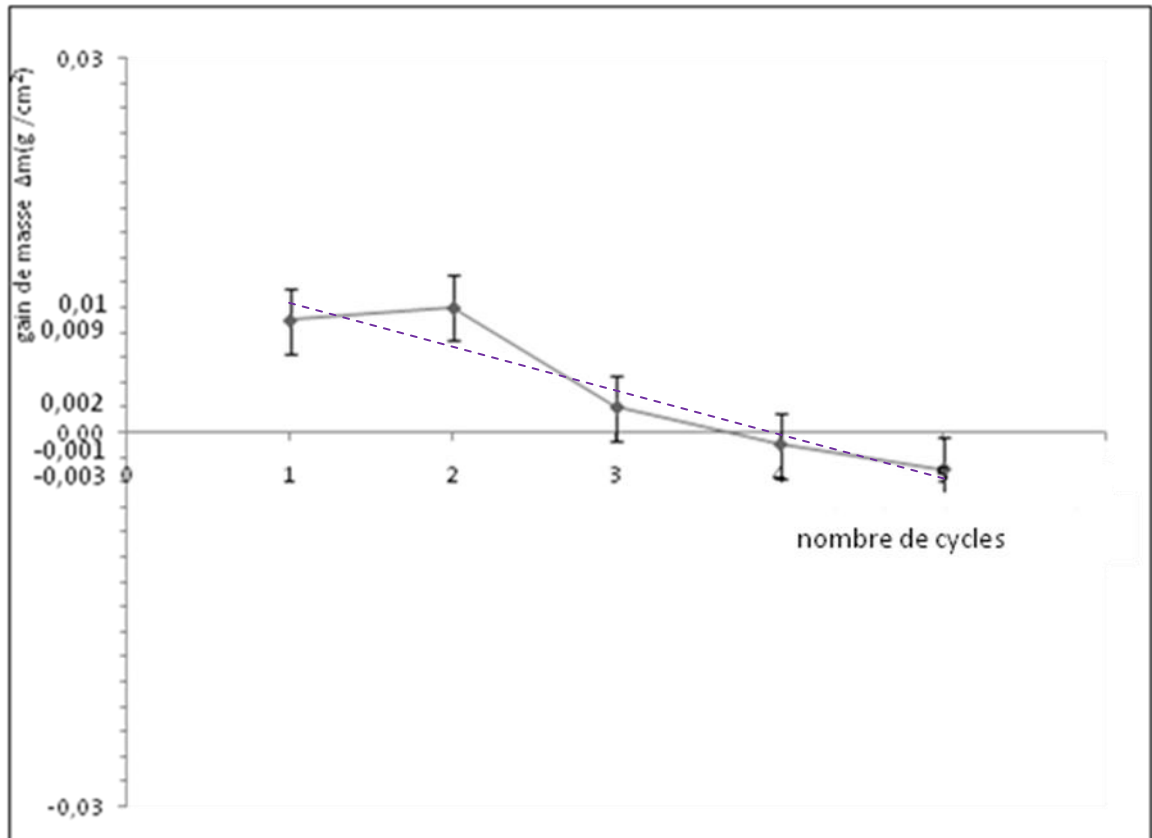


Figure III.7 : Courbes de variation de masse pour l'échantillon oxydé 20 cycles à 1100°C sous air du laboratoire.

L'oxydation à 1100°C de l'échantillon est plus agressive. Il apparait le phénomène d'écaillage qui croit avec le temps, c'est l'explication de la perte au lieu de gain de masse en fonction du court temps.

On conclut :

Au début de l'oxydation, dans les deux cas d'oxydation à 800°C et 900°C, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde n'est pas parabolique, la cinétique d'oxydation croît très légèrement ou à 800°C est presque constante. Alors, l'évolution du gain de masse suit une loi croissante. Ces courbes montrent clairement aussi que l'oxydation est un processus thermiquement activé.

Dans le cas d'oxydation à 1100°C, l'évolution du gain de masse suit une loi décroissante de type parabolique.

1.1. Analyse des échantillons oxydés par microscopie électronique à balayage:

La surface des échantillons oxydés est observée au microscope optique(MO) et le microscope électronique à balayage (MEB).

Le microscope électronique à balayage est utilisé en mode électrons secondaires :

SE : (Secondary Electrons) ce qui permet d'obtenir un contraste topographique de la zone observée, ou en mode électrons rétrodiffusés BSE : (Back Scattering Electrons) où le capteur est sensible au numéro atomique moyen de la cible, procurant un très fort contraste entre les éléments en présence. Les résultats sont représentés sur les figures suivantes :

✚ *Structure de la couche d'oxyde formée à 800°C par microscope optique :*

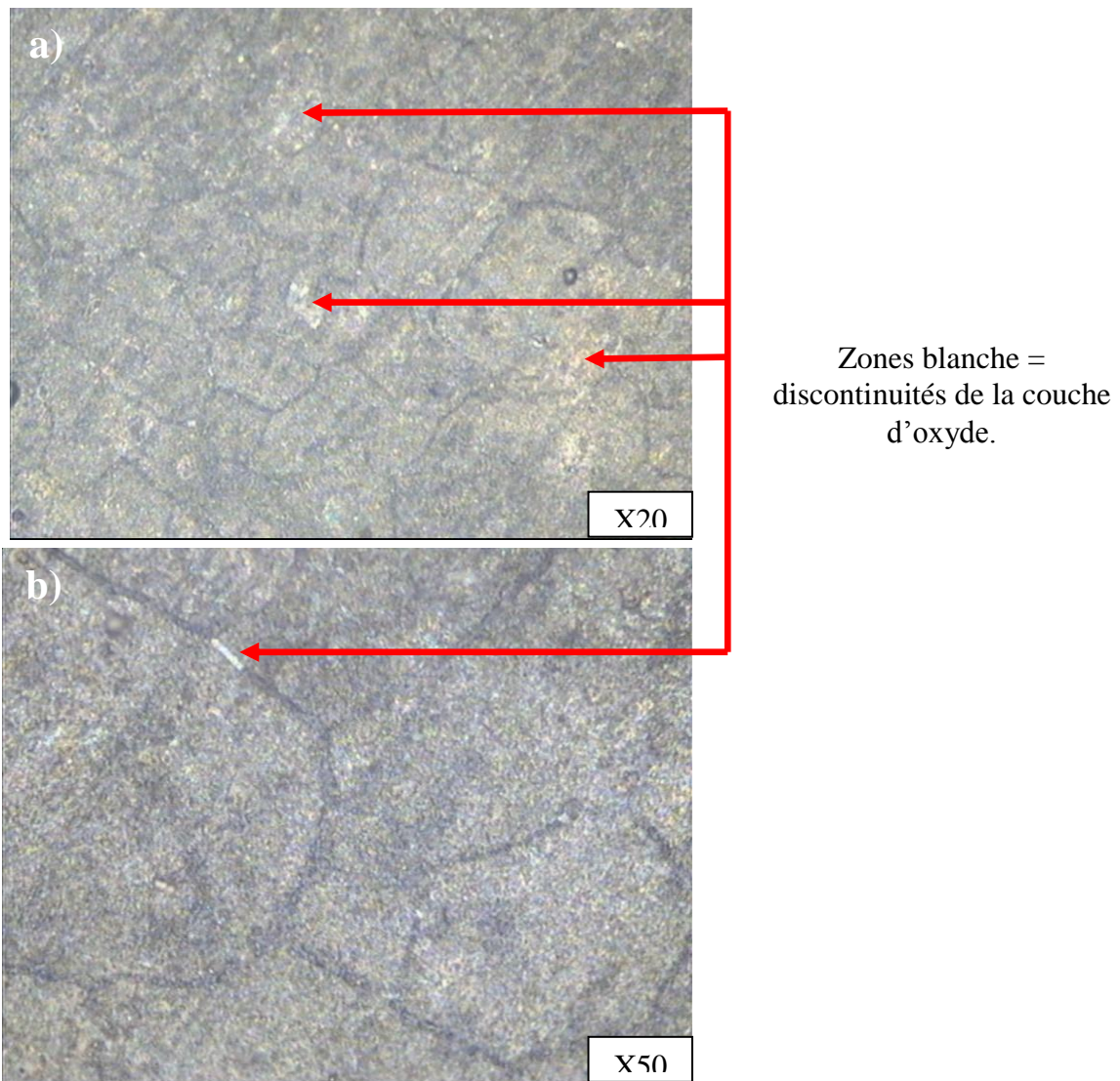


Figure III.8 : a) et b) : Structure de la couche d'oxyde formée, par microscope optique, pour l'échantillon Incoloy 800H oxydé à 800°C sous air laboratoire après 20 cycles.

Nous remarquons ici la structure d'une couche fine d'oxyde déposée sur les grains austénitiques du métal de base l'Incoloy 800H. La surface montre des discontinuités de la couche d'oxyde (zones blanches sur l'image). La couche d'oxyde est peu épaisse mais malgré tout relativement continue.

✚ Morphologie de la couche d'oxyde formée à 900°C par microscope électronique à balayage:

La figure III.9 montre une vue d'ensemble de la surface oxydée avec une mince pellicule homogène d'oxydes, et on remarque aussi la présence des précipités aux joints de grains, ce sont des réseaux de carbures primaires aux joints des grains austénitiques.

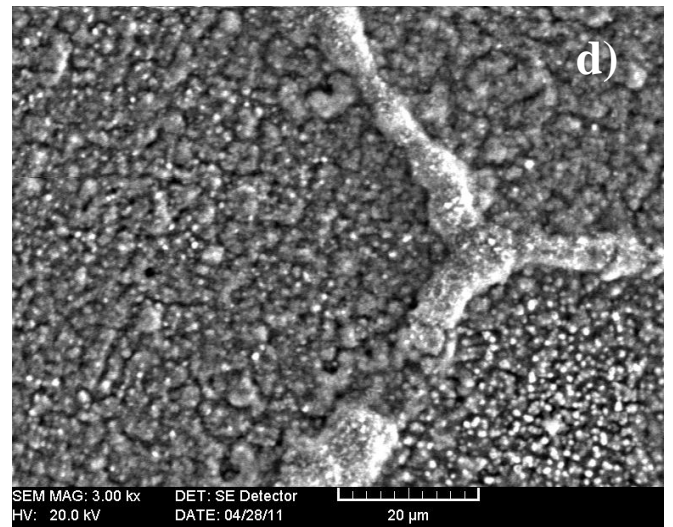
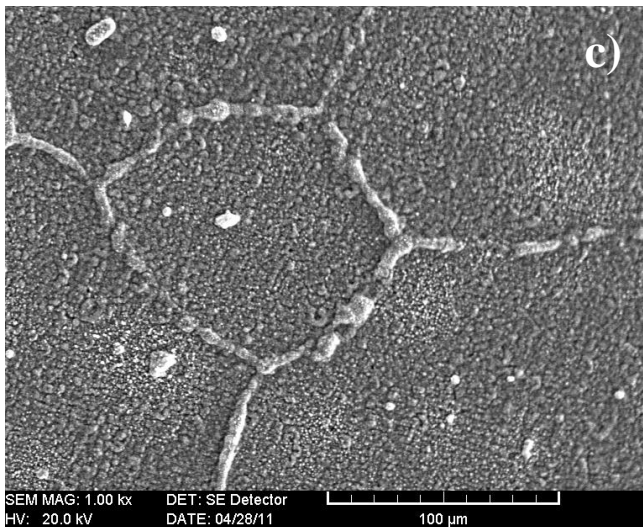
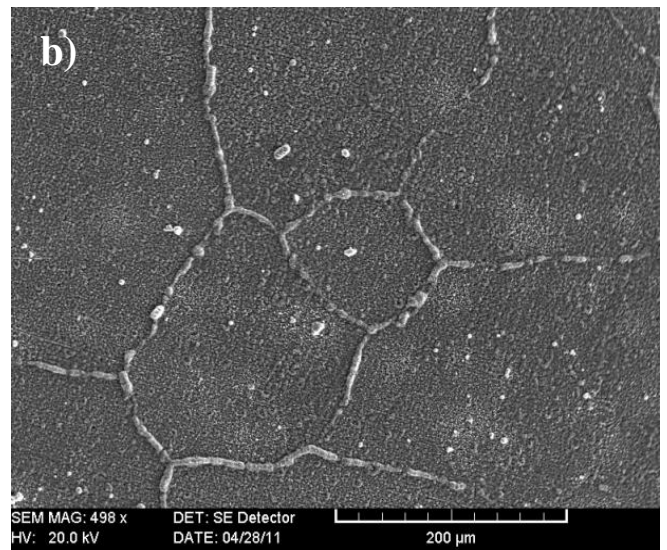
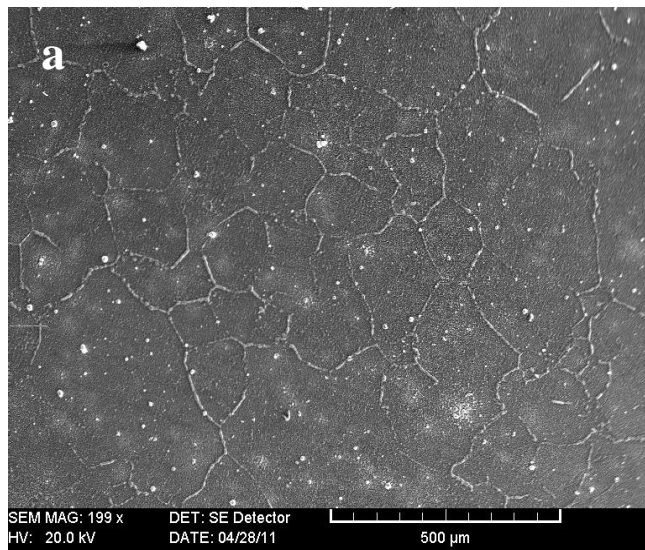


Figure III.9 : la morphologie de la couche d'oxyde formée après oxydation à 900°C, par MEB, image en électron secondaire.

L'échantillon utilisé dans cette analyse n'a pas été poli ni attaqué. Nous avons observé cet échantillon tel qu'il se présente après le traitement d'oxydation. La structure apparaît clairement constituée de gros grains austénitiques avec un réseau de carbure aux joints des grains. La couche d'oxyde apparaît « tapissant » les grains d'austénite.

La figure III.9 montre la morphologie typique de la couche d'oxyde après 20 cycles d'oxydation à 900 °C. La couche d'oxyde est homogène et la surface est constituée d'une couche de base avec une mince pellicule homogène d'oxyde, de morphologie très plane sur laquelle sont présents des précipités aux joints de grains. D'après les

résultats bibliographiques, ces précipités se présentent comme des réseaux de carbures aux joints des grains de l'austénite.

Ce type de morphologie a été observé pour toutes les températures de 800 °C à 1100 °C et pour toutes les durées (cycles) d'oxydation. Seules les tailles des précipités, leurs densités ainsi que leurs épaisseurs varient. La couche d'oxyde est homogène.

Morphologie de la surface polie oxydée à 1100°C par microscope électronique à balayage:

Afin de révéler les précipités au sein de l'échantillon, une attaque électrochimie est faite par le réactif de Kalling (100ml éthanol, 100ml HCl, 5g CuCl₂), à température ambiante de 1 à 2 minute en agitant périodiquement l'échantillon, pour la mise en évidence des précipités après oxydation à 1100°C pendant 20 cycles à l'air du laboratoire.

La figure III.10, montre une vue d'ensemble de la surface polie et attaquée. Celle-ci fait apparaître des grains austénitiques caractérisés par la présence des macles.

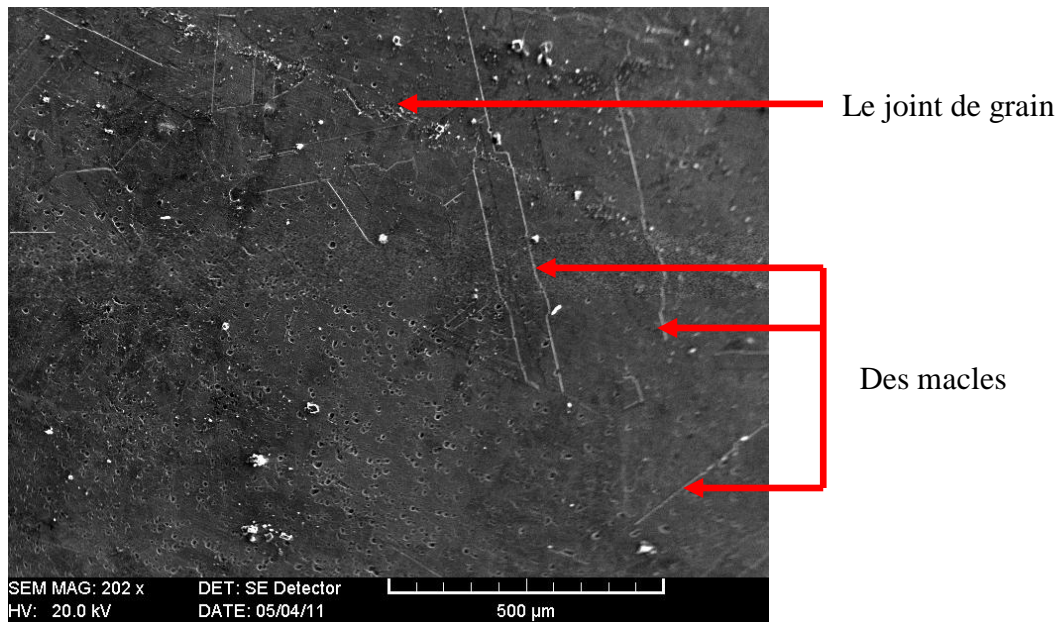
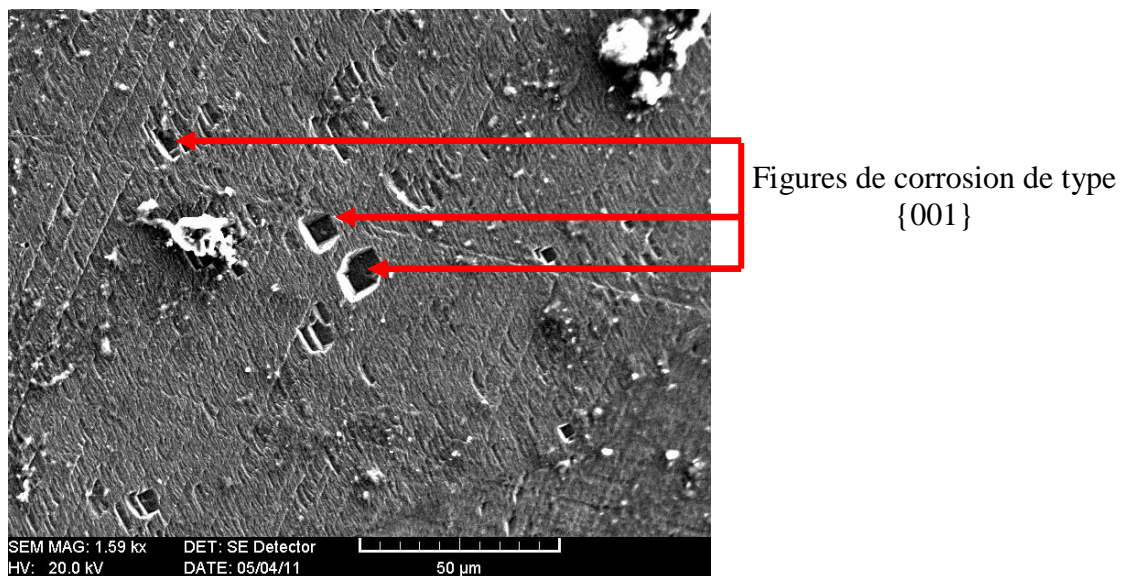
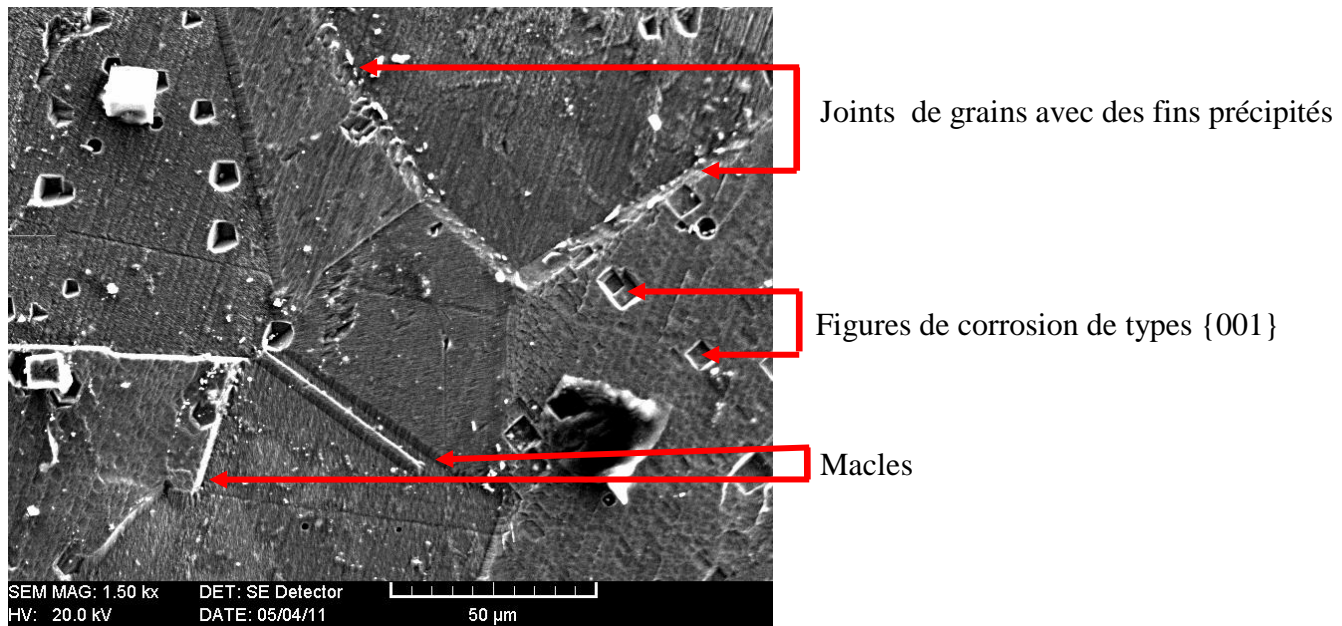


Figure III.10: la structure d'un échantillon oxydé à 1100°C, poli et attaquée électrochimiquement par le réactif kalling.

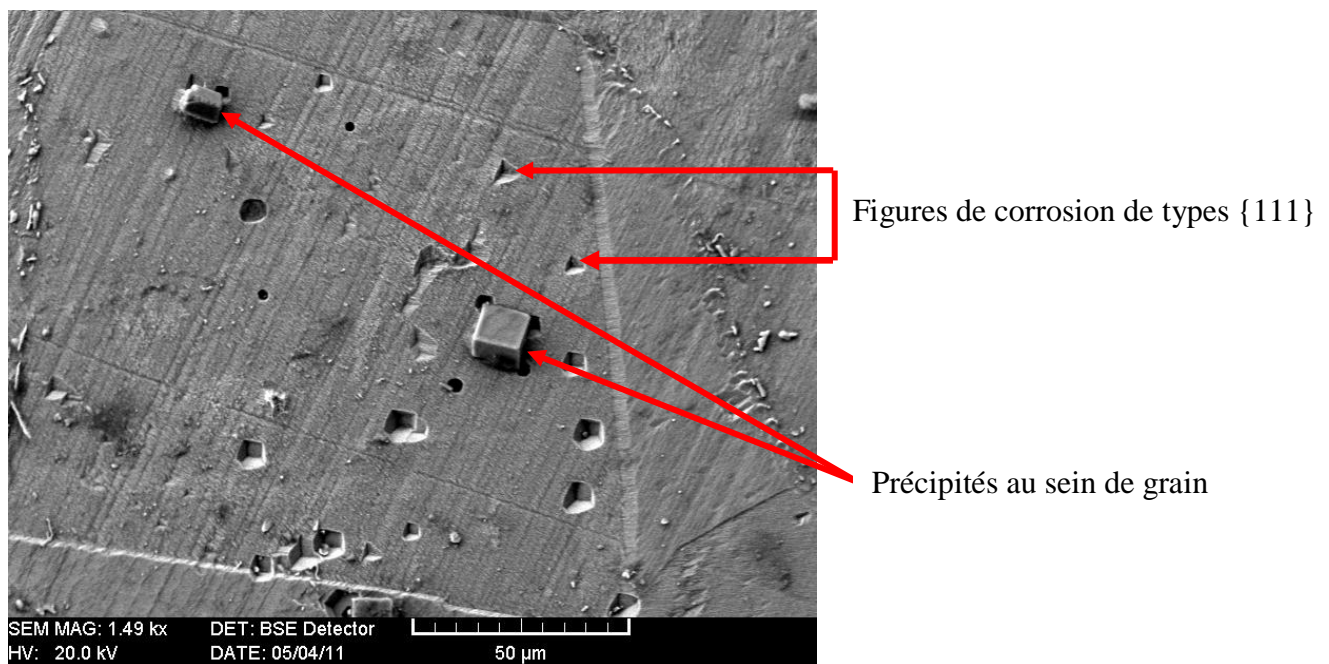
L'attaque au réactif de Kalling met en évidence des figures de corrosion. Elles apparaissent de manière très nette sur la figure III.11, des figures de type {100} et de type {111}.



La figure III.11 : montre surface attaquée, pas de précipités mais, elle présente des figures de corrosion de type {001} (corrosion préférentielle selon le plan {001}).



La figure III.12 : montre la surface attaquée, de fins précipitées aux joints de grains avec des figures de corrosion de type {001} et des macles.



La figure III.13 : montre une surface attaquée, des fins précipités bien claires aux joints de grains avec des figures de corrosion de type {001} et {111}, et la présence des macles et des précipités en forme de cube au sein de grain.

1.2. Aspect de la surface :

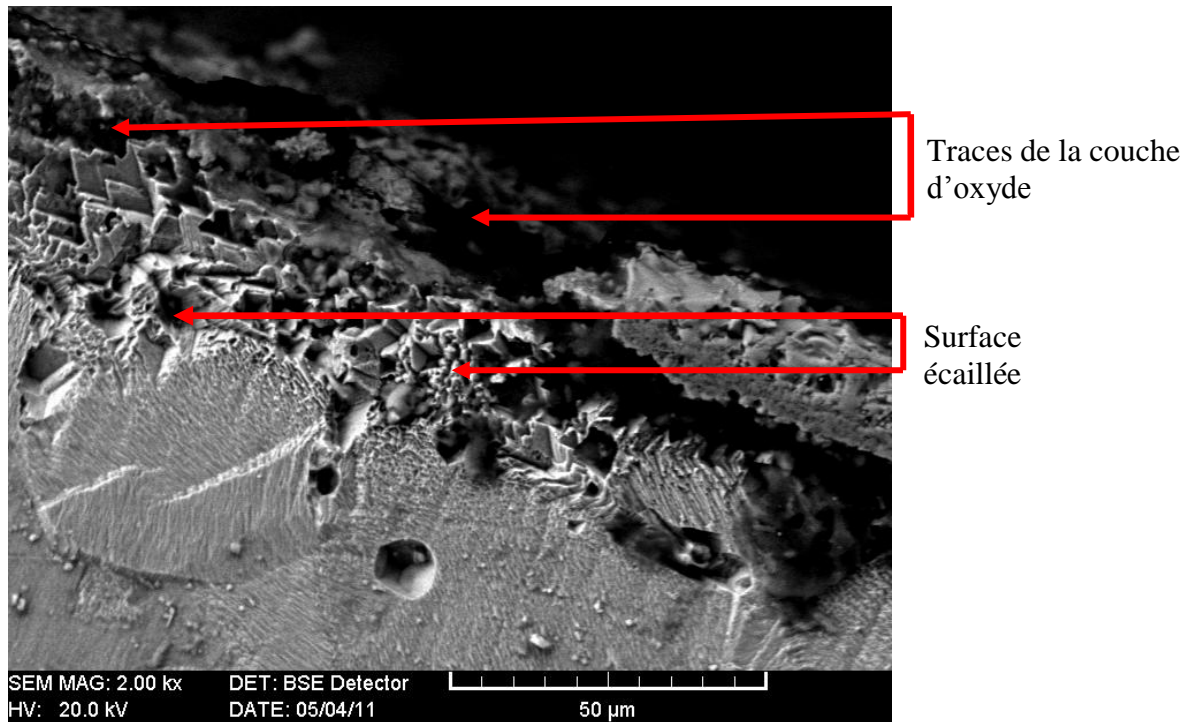


Figure III.14 : Aspect de la surface de l'échantillon oxydé 20 cycles à 1100°C.

La figure III.14 montre l'existence des traces d'oxydes sur la surface de l'échantillon. Ceci explique la perte de masse. L'écaillage se traduit par la perte de masse, il résulte de la combinaison de différents phénomènes. Tout d'abord, d'une mauvaise adhérence de l'oxyde, puis, des contraintes de croissance qui apparaissent lors de la formation de la couche d'oxyde pendant le maintien à haute température, et enfin, à des contraintes d'origine thermique lors du refroidissement, liées à la différence de coefficients d'expansion thermique entre l'oxyde et le métal de base. Habituellement l'oxyde est en compression, le métal de base en tension. L'écaillage conduit à une consommation en chrome plus rapide du fait de la réoxydation du métal de base mis à nu par l'écaillage.

L'oxyde de chrome Cr_2O_3 à haute température (supérieure à 1000°C) se décompose en trioxyde du chrome CrO_3 qui s'évapore, l'alliage perd alors sa résistance, c'est la perte en poids (dégradation de l'alliage).

Le métal sous la couche d'oxyde, dans les endroits où il y a de l'écaillage, révèle la présence de pores facettés et une surface rugueuse, produite certainement par le détachement de la couche d'oxyde précédemment en contact avec l'alliage. Les

cavités facettées peuvent être produites par une différence entre le coefficient de diffusion des éléments composant l'alliage ou par l'injection de lacunes par croissance cationique de l'oxyde.

L'analyse par microscopie électronique à balayage met en évidence les points suivants :

- La formation d'une couche d'oxyde en surface dès les premiers cycles d'oxydation pour les différentes températures 800°C, 900°C et 1100°C.
- La présence de précipités aux joints des grains austénitiques. Cette précipitation a eu lieu après le traitement de type secondaire (d'après la bibliographie MxCy).
- La présence de précipité au sein de la matrice austénitique, également de type primaire MC.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche sur l'Incoloy 800H porte plus particulièrement sur l'oxydation de cet alliage et son caractérisation microstructurale.

L'étude réalisée a nous permis de caractériser les étapes initiales de formation des couches d'oxydes sous air du laboratoire à haute température de cette alliage. Le résultat important issu de cette étude est la présence, dès les premiers stades d'oxydation, d'une couche d'oxyde. Donc, pour des oxydations en phase gazeuse, quelle que soit la température, où la teneur en oxygène dans l'atmosphère oxydante, un oxyde se forme en surface sur les alliages base nickel ou base fer.

Nous présentons ci après une synthèse des résultats expérimentaux obtenus :

- L'étude de l'alliage 800H a été abordée du point de vue de son cinétique d'oxydation. Les essais d'oxydation à 800°C, 900°C et 1100°C de 20 cycles de durée ont été réalisés sous l'air du laboratoire.

Dans les deux cas d'oxydation à 800°C et 900°C, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde n'est pas parabolique, il est de forme presque linéaire.

Les essais d'oxydation à 800°C, ont révèlent que la cinétique d'oxydation croît très légèrement, l'étude par microscopie révèle une couche en surface caractéristique d'une croissance des oxydes par diffusion, l'oxyde développé sur l'alliage de cinétique presque constante est composé principalement de la chromite Cr_2O_3 . D'autres études (DRX) confirment la présence des oxydes dans tous les alliages oxydés.

Les essais menés à 900°C indiquent une cinétique d'oxydation plus rapide pour l'alliage 800H, l'évolution du gain de masse suit une loi croissante, La couche d'oxyde est composée principalement de la chromite Cr_2O_3 .

Ces courbes montrent clairement que l'oxydation est un processus thermiquement activé.

Dans le cas d'oxydation à 1100°C, l'évolution du gain de masse suit une loi décroissante, ou l'oxydation est agressive par rapport les deux cas précédentes (800°C et 900°C).

La présence d'écaillage a été mise en évidence pour la température 1100°C, nous l'expliquant par la volatilisation de la couche d'oxyde qui est le Cr_2O_3 .

La volatilisation de l'oxyde de chrome, sous forme de CrO₃ suivant la réaction:

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + (3/2) \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrO}_3$, limite l'utilisation des alliages chromino-formeurs à des températures égales ou inférieures à 1000 °C. Cette volatilisation est, de plus, exacerbée par la présence de vapeur d'eau.

- De point de vue structure, à l'état de réception, l'alliage présente une matrice austénitique constituée de gros grains d'austénite γ dont la taille est hétérogène avec une précipitation intergranulaire (aux joints des grains) de type primaire et une précipitation intragranulaire (au sein des grains) se localise essentiellement sur les macles de type secondaire. A partir de la documentation [35, 40, 41] que nous avons consultée, la précipitation observée dans notre cas serait constituée essentiellement de carbures secondaires éventuellement de type M₂₃C₆ ou M₇C₃ (précipités de forme généralement globulaire, réseau cristallin CFC et cohérentes avec la matrice) (la combinaison des deux n'est pas à écarter), par contre, la précipitation observée aux seins des grains serait des carbures primaires de type MC (précipités facettés, du réseau cristallin CFC et non cohérentes avec la matrice), suivant la documentation [09]. La diffraction des rayons X confirme nos observations microscopiques, des précipités seraient des carbures de type M₇C₃ (*d'après fiche ASTM 36-1482*).

- Après le traitement thermique de recuit (1100°C/1h, refroidissement à l'eau), la structure est constituée que d'austénite γ . Ce résultat est confirmé par DRX.

- Après les essais d'oxydation cycliques, la surface est constituée d'une mince pellicule homogène d'oxyde, la couche d'oxyde apparaît « tapissant » les grains d'austénite et homogène, de morphologie très plane sur laquelle sont présents des précipités aux joints de grains. La structure apparaît clairement constituée de gros grains austénitiques avec un réseau de carbure au joint des grains. D'après les résultats bibliographiques, ces précipités se présentent comme des réseaux de carbures aux joints des grains de l'austénite.

Ce type de morphologie a été observé pour toutes les températures de 800°C à 1100°C et pour toutes les durées (cycles) d'oxydation. Seules les tailles des précipités, leurs densités ainsi que leurs épaisseurs varient. La couche d'oxyde est homogène.

- à 1100°C, après un polissage électrochimique par le réactif Kalling (ce réactif sert à mettre en évidence les précipités), des grains austénitiques caractérisés par la présence des macles.

L'attaque au réactif de Kalling met en évidence des figures de corrosion (corrosion préférentielle selon le plan {100} et {111}), elles apparaissent de manière très nette, des figures de corrosion de type {100} et de type {111}.

Aussi, on révèle des fins précipités aux joints de grains bien claires, et surtout précipité cube parfait, au sein de grain, entouré.

La présence de précipités aux joints des grains austénitiques a eu lieu après le traitement d'oxydation de type secondaire (d'après la bibliographie sont M_xC_y : $Cr_{23}C_6$ et/ou Cr_7C_3). La présence de précipités au sein de la matrice austénitique de type primaire MC (d'après la bibliographie : TiC).

- A 1100°C, des traces d'oxydes sur la surface de l'échantillon. Ceci explique la perte de masse on l'appelle « écaillage ».

L'écaillage se traduit par la perte de masse, il résulte de la combinaison de différents phénomènes. Tout d'abord, d'une mauvaise adhérence de l'oxyde, puis, des contraintes de croissance qui apparaissent lors de la formation de la couche d'oxyde pendant le maintien à haute température, et enfin, à des contraintes d'origine thermique lors du refroidissement, liées à la différence de coefficients d'expansion thermique entre l'oxyde et le métal de base. Habituellement l'oxyde est en compression, le métal de base en tension. L'écaillage conduit à une consommation en chrome plus rapide du fait de la réoxydation du métal de base mis à nu par l'écaillage.

D'après la documentation, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 à haute température (supérieure à 1000°C) se décompose au trioxyde du chrome CrO_3 (volatil) qui s'évapore, l'alliage perd alors sa résistance, c'est la perte en poids (dégradation de l'alliage).

Le métal sous la couche d'oxyde, dans les endroits où il y a de l'écaillage, révèle la présence de pores facettés et une surface rugueuse produite, très certainement, par le détachement de grains d'oxyde précédemment en contact avec l'alliage. Les cavités facettées peuvent être produites par une différence entre le coefficient de diffusion des éléments composant l'alliage ou par l'injection de lacunes par croissance cationique de l'oxyde.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1]: A.F. GOURGUES Lorenzon; Durabilité et effets d'environnement (TD); Matériaux pour l'ingénieur, 2002.
- [2]: PANICAUD Benoit; Contraintes de croissance et cinétiques d'oxydation dans des couches d'oxydes thermiques de fer et de nickel; Thèse doctorat, 2004.
- [3]: A.S. Khanna; Introduction to high temperature oxidation and corrosion; ASM International. 2002.
- [4]: Christophe GOBERTA; Oxydation à haute température des aciers inoxydables. Effet de l'état de surface sur le comportement à l'oxydation ; Article ; Matériaux & Techniques 2006.
- [5]: R. Molins; Microstructure et chimie du substrat ; article PlastOx, EDP Sciences 2009.
- [6]: Frédéric JAY; Des particules revêtues aux matériaux massifs, caractérisation et étude de l'oxydation à haute température ; Thèse doctorat 2008.
- [7]: G. Moulin, M. Lambertin; Les essais de suivi de la corrosion à haute température ; revue de métallurgie 2001.
- [8]: Jan-Eric Nimsch Christian, R. G. Gallrapp; Corrosion à haute température ;
- [9]: CHOMETTE Sébastien ; Etude des évolutions microstructurales et comportement mécanique des alliages à base de nickel 617 et 230 à haute température ; thèse de doctorat, 2009.
- [10]: Anne-marie huntz, Michel lambertin, Gérard moulin; Oxydation des matériaux métalliques, chapitre 5.
- [11]: Mayerling Martinez Celis; Transformation de phases et comportement de l'oxydation d'alliages Fe-Al ; Thèse doctorat, 2007.
- [12]: Valentin 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 doctorat, 2005.
- [13]: Alexandre MEGE; Comportement à l'oxydation haute température de films nanocomposites du système Me-Si-n (Me=Ti, Cr) déposé par procédés sous vide sur acier ; Thèse doctorat, 2008.
- [14]: Sandrine SUREAU; Quantification de la cinétique de l'oxydation cyclique d'alliage alumino formeur ; Thèse doctorat, 2006.

- [15]: Laurent ANTONI, Alain GALERIE; Corrosion sèche des métaux, cas industriels : oxydation, carburation ; Technique de l'ingénieur M 4 224.
- [16]: YING-YU CHUANG, Y. AUSTIN CHANGA; Thermodynamic Analysis and Calculation of the Fe-Ni-Cr Phase Diagram; Metallurgical Transactions A, volume 18a 1987.
- [17]: C. Issartel, H. Buscail; Water vapour effect on ferritic 4509 steel oxidation between 800 and 1000°C ; Oxidation of Metals, springer 2010.
- [18]: Sarah HAMADI; Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminure de nickel dopé au zirconium, thèse de doctorat 2009.
- [19]: Smith, W.F. McGraw-Hill; Structure and properties of engineering alloys, second edition, 1993.
- [20]: Yann DANIS; Etude de la soudabilité d'un superalliage base nickel fortement chargé en éléments durcissants titane et aluminium : l'inconel 738, thèse de doctorat 2008.
- [21]: Paul, André MEURY; Alliage métalliques pour l'étalon de masse de la balance du watt et des références secondaires, thèse de doctorat 2005.
- [22]: Y. HONNORAT; Recent breakthroughs in nickel base superalloys, Journal de Physique 111, Volume 3, novembre 1993.
- [23]: ZEMZEMI farhat; Caractérisation de modèles de frottement aux interfaces pièce-outil copeau en usinage : application au cas de L'usinage des aciers et de l'inconel 718, thèse de doctorat 2007.
- [24]: DELEUME Julien; Facteurs métallurgiques et mécaniques contrôlant l'amorçage de défauts de corrosion sous contrainte dans l'alliage 718 en milieu primaire des réacteurs a eau sous pression, thèse de doctorat 2007.
- [25]: CUNAT Pierre-Jean; Alloying Elements in Stainless Steel and Other Chromium-Containing Alloys, "The Euro Inox Handbook of Stainless Steel" Publisher, Brussels, 2002.
- [26]: Shailesh J. Patel; A Century of Discoveries, Inventors, and New Nickel Alloys, research and technology at Special Metals Corporation 2006.
- [27]: The story of the "INCOLOY® alloys series," from 800 through 800H, 800HT, Publication Number SMC-046, Special Metals Corporation, 2004.
- [28]: L. Tan, X. Ren, K. Sridharan, T.R. Allen; Effect of shot-peening on the oxidation of alloy 800H exposed to supercritical water and cyclic oxidation, article journal Elsevier 2008.

- [29]: J. Gan a,* , J.I. Cole a, T.R. Allen b, S. Shutthanandan c, S. Thevuthasan; Irradiated microstructure of alloy 800H, *Journal of Nuclear Materials* 351, 2006.
- [30]: S.M. Zhua,b, L. Wang”, G.B. Li”, S.C. Tjongb; Laser surface alloying of Incoloy 800H with silicon carbide: microstructural aspects, *Materials Science and Engineering A20&*, 1995.
- [31]: A.M. Iglesias, M.A. del C. Raffo Calderon; Thermal resistance contributions of oxides growth on Incoloy 800 steam generator tubes, *Nuclear Engineering and Design* 219, 2003.
- [33]: R.C. Yin; Carburization performance of Incoloy 800HT in CH₄/H₂ gas mixtures, *Materials Science and Engineering, A* 38, 2004.
- [34]: G. H. Meier, W. C. Coons,t and R. A. Perkinst; Corrosion of Iron-, Nickel-, and Cobalt-Base Alloys in Atmospheres Containing Carbon and Oxygen, *Oxidation of Metals*, Vol. 17, Nos. 3/4, 1982.
- [35]: N. Hussain, K. A. Shahid, I. H. Khan,t and S. Rahman; Oxidation of High-Temperature Alloys (Superalloys) at Elevated Temperatures in Air. II, *Oxidation of Metals*, Vol. 43, Nos. 3/4, 1995.
- [36]: Dave Cooke; Alloy 800HT Failure Cases Chevron H2 Manufacturing Furnace Steam Superheat Coils, 2006.
- [37]: R. Viswanathan; Boiler materials for USC plant, *Electric Power Research Institute*, 2003.
- [38]: Gaylord D. Smith; Corrosion resistance of nickel containing Al in petrochemical environments, *Inco Nickel Company*, 1990.
- [39]: Lucia Suarez, Pablo Rodriguez-Calvillo; Analysis of Deformed Oxide Layers Grown on Steel, *Oxid Met* DOI 10.1007, 2010.
- [40]: P. Viklund, R. Pettersson; HCl-Induced High Temperature Corrosion of Stainless Steels in Thermal Cycling Conditions and the Effect of Preoxidation, *Oxid Met* DOI 10.1007, 2010.
- [41]: Bingtao Li; Long _ term cyclic oxidation behavior of wrought commercial alloys at high temperatures. thèse doctorat 2003.
- [42]: MACHET Alexandre; Etude des premiers stades d’oxydation d’alliages inoxydables dans l’eau à haute température, thèse doctorat 2004.

LISTE DES FIGURES :

- Figure I.1:** Diagramme d'Ellingham pour l'oxydation à haute température.
- Figure I.2:** Histogrammes de fréquence.
- Figure I.3:** Perturbations provoquées par l'abrasion au voisinage de la surface d'un métal. **Figure I.4:** Effet de la rugosité de surface sur le film d'oxyde.
- Figure I.5:** Ni-30 Cr oxydé 2 min à 650°C : corrélation Cr_2O_3 et zone appauvrie en Cr. **Figure I.6:** Composite Al/alliage 601, oxydé 30 min à 750°C.
- Figure I.7:** Influence de la contrainte sur les couches d'oxydes après 96 h à 600°C et 900°C.
- Figure I.8:** Diagramme d'équilibre de phases fer-oxygène.
- Figure I.9:** Etapes conduisant au phénomène de breakaway.
- Figure I.10:** Cinétique d'oxydation présentant les phénomènes de breakaway et cicatrisation.
- Figure I.11:** Les étapes de l'oxydation à haute température des matériaux.
- Figure I.12:** Mécanisme de croissance externe par diffusion des lacunes cationiques.
- Figure I.13:** Mécanisme de croissance interne par lacunes anioniques.
- Figure I.14:** Lois cinétiques décrivant l'oxydation de différents métaux en fonction de la température
- Figure I.15:** Premiers instants de formation d'une couche d'oxyde.
- Figure I.16:** Modèle para linéaire d'oxydation de Haycock-Loriers.
- Figure I.17:** a) Diagramme de stabilité des espèces formées sur Ni et Cr en atmosphère complexe, b) diagramme schématique.
- Figure I.18:** Diagramme de stabilité des phases formées sur un alliage Fe₂, 25Cr1Mo prenant en compte l'activité des éléments dans l'alliage.
- Figure I.19:** Schéma représentatif de la signification de NMC et GMG.
- Figure I.20:** Illustration schématique des déformations de l'oxyde et du métal lors d'un cycle de refroidissement/chauffage accompagné par la relaxation des contraintes.
- Figure I.21:** Types de courbe de variation de masse.
- Figure I.22:** Différents types d'écaillage
- Figure I.23:** La cinétique de l'oxydation cyclique à 1000°C des différents alliages.
- Figure I.24:** Oxydation cyclique entre 1300°C et 250°C d'alliages bruts de coulé de Fe-20Ni-20Cr-5Al avec différentes teneurs en yttrium.
- Figure I.25:** a) Représentation de la face (0001) de l'oxyde de chrome $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (vue du dessus) et b) Représentation d'une succession de plans d'oxygène et de chrome dans la direction [0001].
- Figure I.26:** Évolution de la tenue en température de superalliages en fonction de leur année d'introduction.
- Figure I.27:** Schéma représentatif des phases γ et γ' des superalliages à base de nickel.
- Figure I.28:** Evolution de la microstructure des superalliages.
- Figure I.29:** a) Structure cristallographique d'un précipité $\text{Ni}_3(\text{Ti-Al})$, b) Cohérence cristallographique des précipités γ' dans la matrice γ .
- Figure I.30:** propriétés mécaniques des Incoloy 800H.

Figure II.1: partie inférieure de l'unité 101C-NH3 [document FERTIAL -Annaba].

Figure II.2: Le cycle de traitement thermique effectué.

Figure II.3: Le microscope optique LEIKA.

Figure II.4: Microscope électronique à balayage de type TESCAN Vega TS 5130 MM.

Figure II.5: Vue du platine porte-objet goniométrique du MEB.

Figure II.6: Diffractomètre de type BRUKER - AXS D8.

Figure II.7: La forme de l'éprouvette de l'essai d'oxydation en mm.

Figure II.8: Cycle thermique simple de l'oxydation à haute température.

Figure II.9: Schéma présentant de l'échantillon dans le creuset.

Figure II.10: Le cycle de l'essai de l'oxydation effectué.

Figure III.1: Micrographies optiques obtenues sur l'alliage Incoloy 800H à l'état de réception (réactif oxalique 10%).

Figure III.2: Diffractogramme X obtenu sur l'échantillon de l'Incoloy 800H à l'état de réception.

Figure III.3: a), b) Structure de l'alliage Incoloy 800H après traitement de mise en solution (1150°C, 1h, à l'eau) (réactif oxalique 10%)

Figure III.4: Diffractogramme X obtenue sur l'échantillon de l'Incoloy 800H, après le traitement thermique.

Figure III.5: Courbes de variation de masse pour l'échantillon oxydé 20 cycles de 1h à 800°C sous air du laboratoire.

Figure III.6: Courbes de variation de masse pour l'échantillon oxydé 20 cycles de 1h à 900°C sous air du laboratoire.

Figure III.7: Courbes de variation de masse pour l'échantillon oxydé 20 cycles de 1h à 1100°C sous air du laboratoire.

Figure III.8: a) et b) : Morphologie de la couche d'oxyde formée, par microscope optique, pour l'échantillon de l'Incoloy 800H oxydé à 800°C sous air laboratoire après 20 cycles.

Figure III.9: La morphologie de la couche d'oxyde formée après oxydation à 900°C, par MEB, image en électron secondaire.

Figure III.10: La structure d'un échantillon oxydé à 1100°C, poli et attaqué électrochimiquement par le réactif kalling.

La figure III.11: Surface attaquée, pas de précipités mais, elle présente des figures de corrosion de type {001} (corrosion préférentielle selon le plan {001}).

La figure III.12: Surface attaquée, des fins précipitées aux joints de grains avec des figures de corrosion de type {001} et des macles.

La figure III.13: Surface attaquée, des fins précipités bien claires aux joints de grains avec des figures de corrosion de type {001} et {111}, des macles et aussi précipité cube parfait au sein de grain entouré.

Figure III.14: Aspect de la surface de l'échantillon oxydé 20 cycles à 1100°C.

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau I.1: Pressions partielles d'équilibre calculées pour quelques espèces volatiles à 900°C dans une atmosphère Ar + 15 % H₂O.

Tableau I.2: Pressions d'équilibre (bar) d'espèces volatiles en présence de : Al₂O₃ et Cr₂O₃ sous 1 bar d'oxygène.

Tableau I.3: Principales familles de métaux et alliages industriels utilisées à hautes températures.

Tableau I.4: Effets des principaux éléments d'alliages dans les superalliages à base de nickel.

Tableau I.5: Le siècle d'inventions de l'alliage par les métallurgistes d'Inco et le Special Metals Corporation.

Tableau I.7: Composition chimique en % de l'alliage 800H (UNS N08810).

Tableau I.8: Les propriétés physiques et thermiques de l'Incoloy 800H.

Tableau I.9: Les propriétés mécaniques de l'Incoloy 800H.

Tableau II.1: La composition chimique en % de l'alliage 800H (UNS N08810).

Tableau II.2: Conditions d'essai pour notre étude.

Tableau III.1: Pics de diffraction X de l'échantillon à l'état de réception.

Tableau III.2: Pics de diffraction X de l'échantillon après traitement de recuit et avant le traitement d'oxydation.