

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

*Ecole Nationale Polytechnique*

Département : Métallurgie

P0008/

05B



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en  
Métallurgie

Thème :

*CINETIQUE DE L'OXIDATION THERMIQUE DE  
CERTAINES NUANCES D'ACIERS INOXYDABLES  
FERRITIQUES*

Proposé et dirigé par :  
Mr. A. DELLALI

Présenté par :  
NOUREDDINE Mustapha

Promotion 2005

ENP : 10, avenue Hacène Badi, El Harrache, Alger

# الإهداء

إلى الأم الحنون.  
والأب الكريم  
بارك الله في أعمارهما

إلى إخوتي وأخواتي  
وفقههم الله جميعا لكل خير

إلى كل الأقارب والأصدقاء من دون استثناء.....

إلى كل من ساعدني في انجاز هذه المذكرة

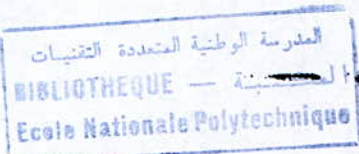
إلى كل هؤلاء.

إليكم هذا العمل المتواضع

نور الدين مصطفى



# REMERCIEMENTS



Je tiens tout d'abord à remercier dieu le tout puissant et miséricordieux qui m'a donné la force, la volonté et le courage pour achever ce travail.

Ce modeste travail a été réalisé sous la direction de Mr DELLALI chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique « ENP ».

Je tiens à lui témoigner tout particulièrement ma reconnaissance pour ses précieux conseils, son aide et suivi du travail ainsi que pour sa grande disponibilité.

Je tiens à remercier également l'ensemble du personnel de bibliothèque de l'ENP, pour leur coopération.

Que toute personne qui a contribué à la réalisation de ce travail, trouve ici toute ma reconnaissance.

J'exprime aussi ma plus grande reconnaissance à tous les enseignants de l'ENP et particulièrement les enseignants du département du Métallurgie.

Que Mesdames et Messieurs les membres de Jury trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

# SOMMAIRE

Introduction générale.....	6
----------------------------	---

## Chapitre I

I. Les aciers inoxydables.....	8
I.1. Critères techniques de choix des aciers inoxydables.....	8
I.2. Structure des aciers inoxydables.....	10
I.2.1. Système fer-chrome.....	10
I.2.2. Système fer-chrome-nickel.....	12
I.3. Aciers inoxydables martensitiques.....	14
I.2.4. Aciers inoxydables ferritiques.....	15
I.2.4.1 Aciers inoxydables ferritiques à 11 % de chrome.....	15
I.2.4.2 Aciers inoxydables ferritiques à 17 % de chrome.....	16
I.2.4.3 Aciers inoxydables superferritiques.....	16
I.2.5 Aciers inoxydables austénitiques.....	18
I.2.5.1 Alliages : fer-chrome-nickel (molybdène).....	18
I.2.5.2 Alliages fer-chrome-manganèse-nickel.....	19
I.2.5.3 Aciers inoxydables suprausténitiques.....	20
I.2.6 Aciers inoxydables austéno-ferritiques.....	21
I.2.7 Aciers inoxydables à durcissement par précipitation.....	22
I.3 Résistance à la corrosion à haute température.....	22
I.3.1 Généralités.....	22
I.3.2 Cas des atmosphères oxydantes.....	23



## Chapitre II

II. Oxydation des métaux.....	26
II.1. oxydation à basse température.....	26
II.1.1. Etude expérimentale de l'oxydation à basse température.....	26
II.2. L'oxydation à chaud des métaux .....	30
II.2.1. Aspects thermodynamiques de l'oxydation.....	31
II.2.2. processus de formation de la couche d'oxyde .....	34
II.2.3. La cinétique d'oxydation .....	35
II.2.3.1. Degré d'avancement d'une réaction, loi cinétique, lois de pression et de température .....	36
a) définition de la vitesse de réaction.....	36
b) Lois cinétiques.....	37
c) Lois de pression et de température.....	37
II.2.3.2. classification des différentes lois cinétiques.....	38
II.2.3.3. Evolution des lois cinétiques avec la température.....	40
II.2.3.4. Evolution des lois cinétiques avec le temps.....	40
II.2.4. Structure et propriétés des oxydes.....	42
II.2.4.1. Structure cristalline.....	42
II.2.4.2. Température de fusion.....	43
II.2.4.3. volume molaire.....	44
II.2.4.4. Coefficient de dilatation.....	44
II.2.4.5. Concentration de défauts ponctuels dans les oxydes stœchiométriques...	45
II.2.4.6. concentration des défauts ponctuels dans les oxydes non stœchiométriques.....	46
II.2.4.7. Concentration des défauts ponctuels dans les oxydes dopés.....	48

## Chapitre III

III. Technique expérimentales.....	50
III.1 Les matières premières.....	50
III.1.1 Les échantillons .....	50
III.1.1.1. Les aciers inoxydables ferritiques.....	50
III.1.2. Gaz utilisé.....	51
III.2 Observation métallographique au microscope optique.....	51
III.3. Thermogravimétrie.....	52
III.3.1. mode opératoire .....	52
III.3.2. Exploitation des courbes, détermination des constantes paraboliques d'oxydation.....	53
III.4 Dispositif expérimental d'oxydation.....	54
III.4.1 Conditions expérimentales.....	55
III.4.2 Dispositif d'oxydation.....	55
III.5 Techniques de caractérisation .....	56
III.5.1. Analyse de phases par diffraction des rayons X.....	56
III.5.1.1. Conditions de diffraction. Loi de Bragg.....	56
III.5.1.2. Remarques sur la loi de Bragg.....	57
III.5.1.3. Intensité des réflexions.....	58
III.5.1.4. Identification des phases d'un alliage.....	58
III.5.2. Microscope électronique à balayage.....	59
III.5.2.1. Principe de la méthode.....	59
III.5.2.2. Principe de l'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).....	61
III.5.2.3. Les électrons secondaires.....	62



## Chapitre IV

IV. Résultats et interprétation.....	63
IV.1. Caractérisation des échantillons à l'état de livraison.....	63
IV.1.1. Elaboration des échantillons.....	63
IV.1.2. Analyse chimique des échantillons.....	64
IV.1.2. Caractérisation métallographique .....	64
IV.2. Cinétique d'oxydation .....	66
IV.2.1. Influence du temps.....	66
IV.2.2. Influence de la température.....	67
IV.2.3. Influence des éléments d'alliage .....	70
IV.3. Caractérisation des couches d'oxyde formées.....	72
IV.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X des oxydes formés en surface.....	72
IV.3.2. Microscopie électronique à balayage .....	74
IV.3.2.1. Nuance Fe-18Cr (AISI 430).....	74
IV.3.2.2. Nuance Fe-18Cr-Ti.....	75
IV.3.2.3. Analyse par les électrons secondaires.....	78
Conclusion générale.....	81
Référence bibliographique.....	83
Annexe A.....	85
Annexe B.....	87

المدسة الوطنفة المتمددة التقنفةات  
المكففةة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# Introduction générale



## Introduction générale



La corrosion des matériaux à haute température, ou corrosion sèche, pose un problème qui intéresse autant les ingénieurs de l'industrie que les chercheurs. D'un point de vue économique, on estime que le quart de la production d'acier est détruit en service par la corrosion. Si la corrosion à haute température ne représente que 3 % des phénomènes de corrosion, la protection contre ce type de corrosion n'en constitue pas moins un enjeu industriel très important. Les problèmes rencontrés pour lutter contre la corrosion résultent souvent d'une méconnaissance des mécanismes, complexes pour la plupart, à l'origine de la dégradation des matériaux. Aussi, l'analyse des phénomènes de corrosion présente, par essence, un caractère pluridisciplinaire puisqu'elle demande des connaissances en métallurgie, en électrochimie, en thermodynamique et cinétique chimique, en chimie et physique du solide, et implique l'utilisation de méthodes de caractérisation des surfaces.

Pour les matériaux métalliques, la résistance à l'oxydation à haute température est une composante essentielle, qui est assurée grâce à la formation d'un film d'oxyde protecteur en surface qui agit comme une barrière et ralentit l'oxydation du métal sous-jacent. Cette couche d'oxyde doit résister aux sollicitations chimiques et mécaniques auxquelles elle est soumise. Ainsi, elle doit être compacte et stable chimiquement pour jouer son rôle de barrière, mais elle doit également présenter une bonne résistance mécanique afin de rester continue et adhérente au substrat dont elle assure la protection. C'est le cas en particulier pour les couches d'oxyde de chrome formées sur les substrats chrominoformeurs tels que les aciers inoxydables, largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels.

Les substrats qui font l'objet de cette étude sont des aciers inoxydables ferritiques à 18 % de chrome. Nous étudierons l'influence d'un élément stabilisant tel que le titane, souvent présents dans ces nuances industrielles dédiées en particulier au développement de nouvelles lignes d'échappement automobile.

L'objectif de notre étude est d'appréhender le mécanisme d'oxydation des aciers inoxydables ferritiques, dans une atmosphère d'oxygène sec. Nous voulons mettre en évidence le rôle du titane dans l'amélioration de la couche d'oxyde. Nous étudierons trois nuances : une nuance à 18 % de chrome non stabilisée et deux nuances ayant la même base mais stabilisées par le titane l'une à 0.2 % et l'autre à 0.4 % de titane.

Nous présenterons tout d'abord, dans le premier chapitre, la structure des aciers inoxydables et leur oxydation à haute température.

Dans le chapitre II, nous présenterons l'oxydation des métaux à basse et à haute température.

Dans le chapitre III, nous aborderons les techniques expérimentales entreprises pour mener cette étude dans le but de suivre l'évolution de l'oxydation sous oxygène à haute température des aciers inoxydables.

Dans le chapitre IV, nous exposerons nos résultats expérimentaux en présentant alors le mécanisme d'oxydation de ces métaux et l'effet de quelques éléments d'alliage.



# Chapitre I

## les aciers inoxydables

## I. Les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables constituent une vaste famille **d'alliages métalliques** qui ont tous en commun de contenir du **fer** et du **chrome**.

Suivant leur teneur en chrome dont le seuil minimal est de 10,5 % et les traitements métallurgiques qu'ils ont subis, ils **présentent un large éventail de propriétés**[1].

### I.1. Critères techniques de choix des aciers inoxydables

Le choix d'un acier inoxydable est basé sur une série de critères dont certains sont en relation directe avec son excellente résistance à la corrosion. Cette propriété donne au matériau inoxydable une durée de vie quasi exceptionnelle dans la très grande majorité de milieux et donc des applications. A cette propriété fondamentale, on **doit** ajouter les caractéristiques mécaniques (résistance mécanique, ductilité, ténacité) qui couvrent une très grande plage de températures, allant des températures cryogéniques jusqu'à celles dépassant 1000 °C. Cette famille de propriétés fait notamment de l'acier inoxydable un matériau de structure dont le rapport élevé entre le module d'Young et la masse volumique permet à lui seul d'excellentes performances en termes d'allègement.

Grâce à leur grande facilité de mise en œuvre à l'aide des techniques usuelles basées sur la déformation à froid (formage, pliage, emboutissage...) et sur l'assemblage (soudage, brasage, collage...) les aciers inoxydables permettent un nombre toujours croissant de réalisations dans lesquels l'aspect du matériau (glacé, recuit brillant, poli, brossé...) joue également un rôle important. L'aptitude à l'emboutissage profond, en particulier celle des nuances austénitiques (alliages : Fe-Cr-Ni) permet d'obtenir des pièces de forme particulièrement complexe. L'acier inoxydable est considéré comme le matériau de choix dans les applications « alimentaires » et « médicales ». En effet, il n'altère pas les propriétés organoleptiques des aliments et il est facile à nettoyer, à désinfecter et à stériliser.

Enfin, l'acier inoxydable est 100 % recyclable. Compte tenu de sa valeur, il est effectivement recyclé à un taux élevé et le nouveau produit est en tout point identique à la nuance recyclée, performance qui, comparée à celle d'autres matériaux, mérite d'être soulignée. En fonction de ces différents critères et de l'agressivité du milieu avec lequel l'acier inoxydable sera en contact et donc de la résistance à la corrosion attendue, le tableau (I-1) donne un résumé des principales situations rencontrées [1].



Tableau I-1 : choix d'un acier inoxydable, en fonction des principaux critères techniques, pour les principales applications.

Application	Famille de nuances	Résistance à la corrosion	Caractéristiques mécaniques	Formage, emboutissage, cintrage	Soudage
Équipements pour la restauration collective, les hôpitaux, l'industrie alimentaire, l'industrie laitière, la fermentation	Austénitiques : Fe-Cr-Ni-(Mo)	***	*	*	**
Ustensiles ménagers, éviers	Austénitiques : Fe-Cr-Ni	***	*	***	*
Echappement automobile	Ferritiques : Fe-Cr-(Ti/Nb)	**	**	***	*
Cuves d'appareils électroménagers	Austénitiques Fe-Cr-Ni ferritiques Fe-Cr-(Ti)	**	*	***	**
Structures pour matériels de transport	Austénitiques Fe-Cr-Ni-(N) Ferritiques Fe-Cr	**	***	**	**
Couteaux, instrument chirurgicaux, etc.	Martensitiques : Fe-Cr-(Ni-Mo)	**	***		
Équipements pour les industries chimiques et papetières	Austénitiques : Fe-Cr-Ni-Mo austénoferritiques Fe-Cr-Ni-Mo	***	**	*	***
Exigences : *** : très élevées ; ** : élevées ; * : moyennes ;					

## I.2. Structure des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer ou plus exactement à base d'acier (alliage : fer-carbone) qui doivent contenir au moins 10,5 % de chrome (selon la norme européenne EN 10088-1) et souvent d'autres éléments d'addition tels que le nickel (ou son substitut le manganèse) et dans une moindre mesure le molybdène [1].

### I.2.1. Système fer-chrome

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome (figure I-1) montre que l'existence de la phase  $\gamma$  est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle  $\gamma$  » ; cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique, favorise le développement du domaine  $\alpha$ .

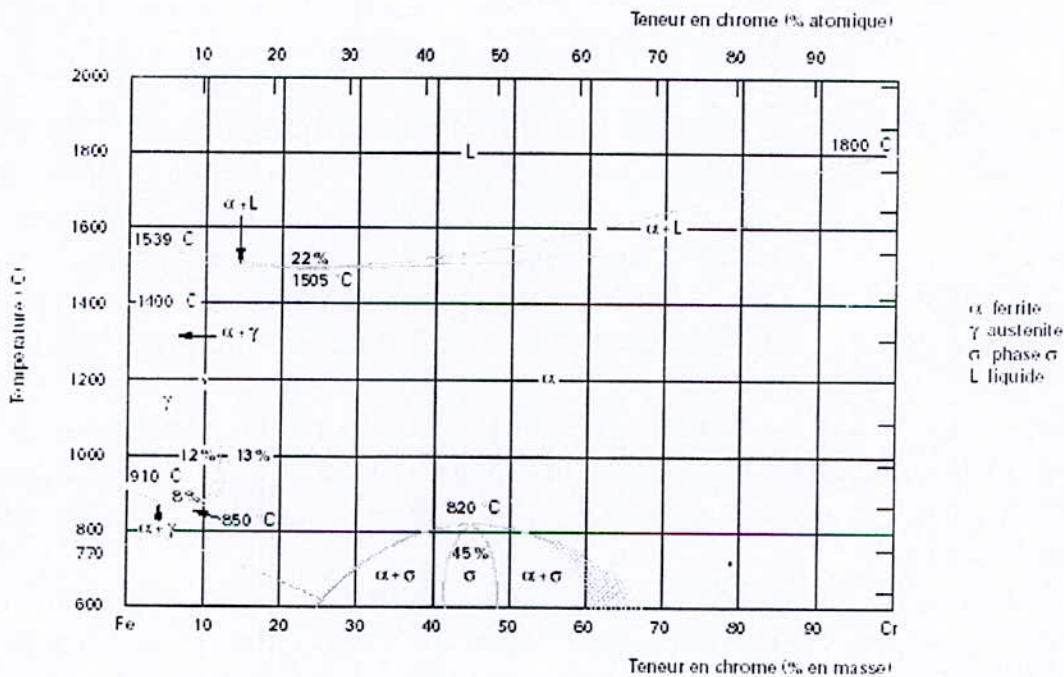
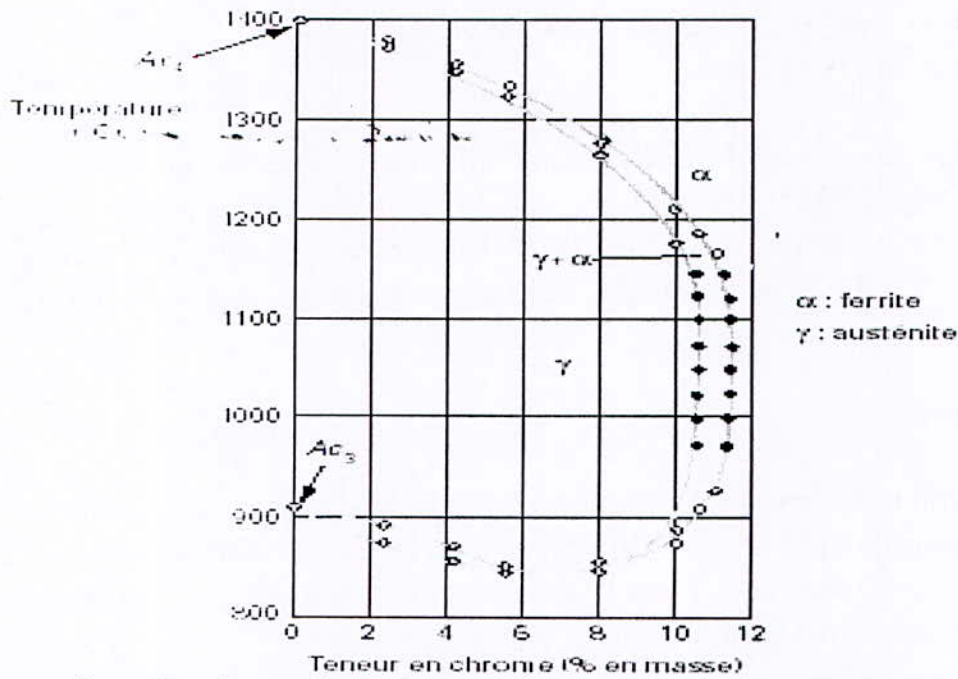


Figure I-1 : diagramme d'équilibre des alliages binaire fer-chrome[1].

Le détail de la boucle  $\gamma$ (figure I-2), montre que, pour des teneurs en chrome inférieures à 10,5 %, l'alliage Fe-Cr subit au chauffage une transformation et inversement au refroidissement. Pour des teneurs en chrome supérieures à 11,5 %, seul le domaine  $\alpha$  existe. L'alliage métallique ne subit aucun changement de phase et reste donc ferritique (phase  $\alpha$ ). Entre une teneur en chrome comprise entre 10,5 et 11,5%, les deux phases  $\alpha$  et  $\gamma$  coexistent sous la forme d'une structure mixte ou biphasée  $\alpha + \gamma$ .





Ac<sub>1</sub> point de transformation  $\gamma \rightarrow \delta$  pour le fer pur à 1400 °C

Figure I-2 : Détail de la boucle  $\gamma$  du diagramme fer-chrome pour des alliages contenant environ 0.004 % de carbone et 0.002 % d'azote [1].

L'étendue du domaine  $\gamma$  va être très fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase  $\alpha$  (structure ferritique) ; ce sont les éléments dits alphagènes. D'autres, à l'opposé, auront tendance à favoriser l'existence de la phase  $\gamma$  (structure austénitique) ; ce sont les éléments dits gammagènes parmi lesquels le carbone et l'azote (figure I-3). Suivant l'équilibre entre ces différents éléments, les alliages Fer-Chrome-Carbone peuvent avoir les structures suivantes :

- **martensitique**, après trempe (c'est-à-dire chauffage et maintien au-dessus de 950 °C suivi d'un refroidissement rapide) d'un alliage se situant à l'intérieur de la boucle  $\gamma$ . L'alliage à 13 % de chrome et 0,3 % de carbone (X30Cr13/1.4028) est représentatif de cette famille ;
- **semi-ferritique**, après chauffage puis refroidissement d'un alliage se situant dans la zone biphasée ( $\alpha + \gamma$ ). L'alliage à 17 % de chrome et 0,06 % de carbone (X6Cr17/1.4016) est le plus représentatif de cette famille ;
- **ferritique**, après traitement thermique d'un alliage se situant à droite de la boucle  $\gamma$ . Il peut s'agir soit d'un alliage à teneurs élevées en chrome et en molybdène du type X2CrMoTi29-4/1.4592 (29 % Cr, 4 % Mo, 0,02 % C) ou le plus souvent un alliage à 17 % de chrome du type X3CrTi17/1.4510 (17 % Cr, 0,03 % C) stabiliser par une addition de titane. Pour obtenir cette structure ferritique il est indispensable non seulement d'avoir une teneur en carbone faible mais également de prévenir le risque de précipitation de carbures de chrome en utilisant un élément stabilisant (titane, niobium, vanadium, zirconium) qui a une plus grande affinité pour le carbone que le chrome.



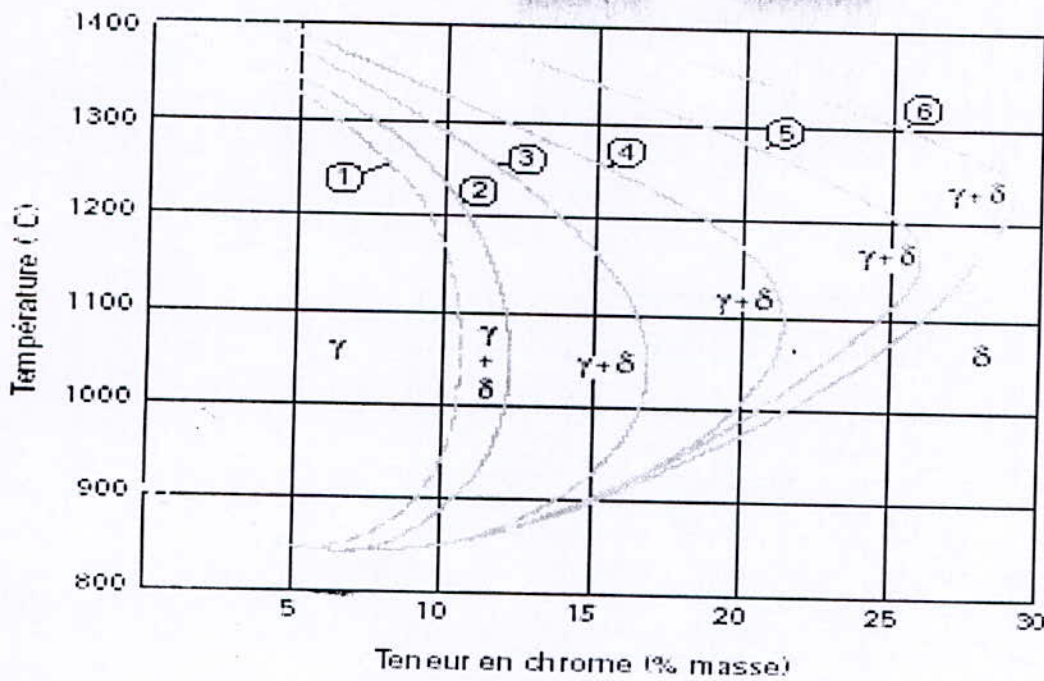


Figure I-3 : Influence de la somme des éléments de carbone plus azote sur les domaines austénitiques ( $\gamma$ ) et ferritiques ( $\alpha$ ) et ( $\delta$ )[1].

Pour être complet, il faut noter que les alliages fer-chrome peuvent former une **phase intermétallique** dite **phase  $\sigma$**  qui se développe en dessous de 820 °C (figure I-1). Les alliages à très haute teneur en chrome ( $\text{Cr} > 30\%$ ) sont particulièrement sensibles à ce phénomène. Cependant, son domaine d'existence peut également être rencontré dans des nuances à 17 % de chrome ayant subi un long maintien en température dans l'intervalle 550 à 850 °C. Cette situation est rare et elle ne peut se présenter que, soit lors du refroidissement de pièces moulées présentant une très grande inertie thermique, soit lors du soudage multipasse à l'arc d'assemblages de forte section.

Une dernière transformation peut se produire entre 400 et 550 °C. Il s'agit d'une **démixtion** de la phase  $\alpha$  en deux phases ferritiques dont l'une à teneur plus élevée en chrome est connue sous le terme de **phase  $\alpha'$** . Elle se présente sous la forme de très fins précipités dans la matrice  $\alpha$ . Ce mécanisme est analogue à un phénomène de durcissement structural mais il peut entraîner une fragilisation de l'alliage [1].

### I.2.2. Système fer-chrome-nickel

Le nickel, élément gammagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique. La figure I-4 qui est une coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni



montre le déplacement de la boucle  $\gamma$  vers les teneurs élevées en chrome lorsqu'on augmente la teneur en nickel. L'effet gammagène du nickel est cependant beaucoup plus faible que celui du carbone. Si, par convention, l'effet gammagène du nickel est affecté d'un coefficient égal à l'unité, celui du carbone est généralement affecté d'un coefficient égal à 30.

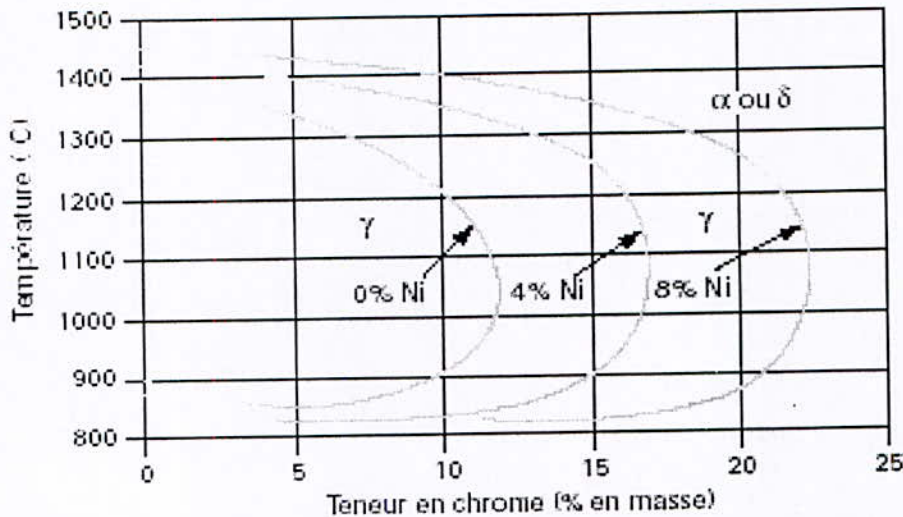


Figure I-4 : coupe du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs croissantes en nickel. Influence du nickel sur l'extension de la boucle  $\gamma$ [1].

Pour un alliage contenant 18 % de chrome (le plus représentatif des nuances austénitiques), on montre (figure I-5), que si la teneur en nickel reste inférieure à environ 2 %, la structure demeure ferritique dans tout l'intervalle de température. Au-delà d'une teneur en nickel de 2 %, on observe l'apparition d'une structure biphasée  $\alpha + \gamma$  dite austénoferritique. Au-delà d'environ 4 % de nickel, le domaine d'existence de l'austénite  $\gamma$  s'élargit depuis la température de fusion jusqu'à environ 500 °C pour des teneurs en nickel de l'ordre de 8 à 10 %.

Partant du constat que certains éléments d'alliages ont un effet alphagène, c'est-à-dire qu'ils favorisent la formation d'une structure cristallographique cubique centrée comme le chrome et que d'autres ont un effet gammagène, c'est-à-dire qu'ils favorisent la formation d'une structure cristallographique cubique à faces centrées comme le nickel, on a regroupé ces éléments en deux familles :

— la première est celle des **éléments dits « alphagènes »** ; ce sont : le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, le tungstène, l'aluminium et le tantale ;

— la seconde est celle des **éléments dits « gammagènes »** ; ce sont : le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse. Suivant la teneur de ce dernier élément dans l'alliage, son comportement est plus complexe et peut mettre en défaut cette classification.



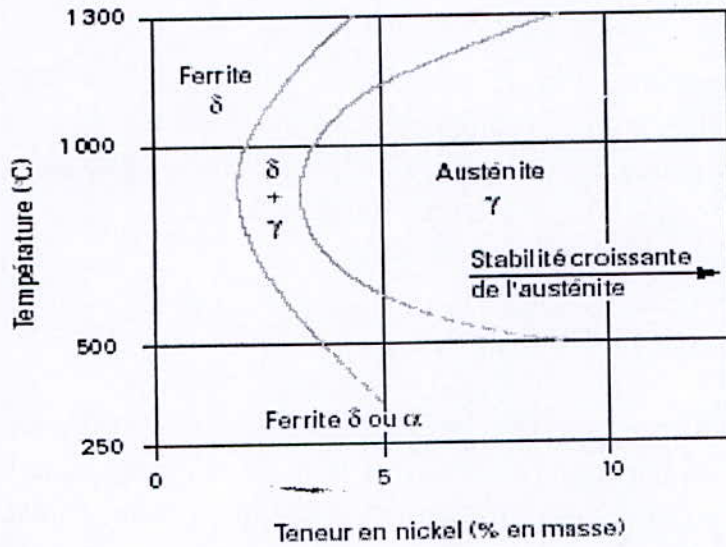


Figure I-5 : Structure à l'équilibre d'un acier à 18 % de chrome et à bas carbone ( $\leq 0.01$  % C). Influence de la teneur en nickel [1].

### 2.3 Aciers inoxydables martensitiques

L'obtention d'une structure entièrement martensitique, après trempe, confère à ces nuances une limite d'élasticité, une résistance à la rupture et une dureté très élevées. Comme pour tous les aciers non ou faiblement alliés, le carbone joue un rôle essentiel. Pour les aciers inoxydables, suivant la norme EN 10020, la teneur maximale en carbone est limitée à 1,2 %. Leur teneur en chrome est comprise entre 11,5 et 18 %, ils peuvent contenir jusqu'à 6 % de nickel et jusqu'à 1,5 % de molybdène. Suivant leur composition chimique, ils sont divisés en quatre groupes (tableau I-2) [1].

Tableau I-2: classification des aciers inoxydables martensitiques.

Groupe	Composition chimique (% en masse)			
	Carbone	Chrome	Nickel	Molybdène
1	$\leq 0.15$	11.5 à 13.5	$\leq 1.0$	$\leq 0.6$
2	0.15 à 0.50	12.0 à 14.5	$\leq 1.0$	$\leq 0.8$
3	0.60 à 1.20	14.0 à 18.0	$\leq 1.0$	$\leq 0.8$
4	$\leq 0.22$	12.0 à 18.0	1.5 à 6.0	$\leq 1.5$



## I.2.4. Aciers inoxydables ferritiques

En principe, les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation. Les nuances industrielles les plus utilisées peuvent, selon leur teneur en chrome, être divisées en trois groupes (tableau I-3).

### I.2.4.1 Aciers inoxydables ferritiques à 11 % de chrome

Les nuances les plus courantes du **groupe 1** ont une teneur en chrome de l'ordre de 11 à 12 % ainsi qu'une basse teneur en carbone (inférieure à 0,03 % et typiquement de l'ordre de 0,015 %). La plus importante, compte tenu des quantités produites est la nuance X2CrTi12/1.4512 (11,5 % Cr, Ti » 0,2 %). Elle est surtout utilisée dans les lignes d'échappement des automobiles car, grâce à de basses teneurs en éléments interstitiels (carbone et azote) et à la stabilisation par le titane, la structure du matériau est toujours ferritique (absence de trempe partielle). Cette structure permet d'atteindre d'excellentes performances à la mise en œuvre (formage, emboutissage, cintrage et soudage) et offre une résistance à la corrosion suffisante pour l'application considérée.

Tableau I-3 : classification des aciers inoxydables ferritiques.

Groupe	Teneur en chrome (% en masse)	Teneur en carbone (% en masse)	Autres éléments (dont stabilisants)
1	10.5 à 13	≤ 0.080	Stabilisant : Ti
2	16 à 18	≤ 0.080	Stabilisants : Ti, Nb, Zr, V Résistance à la corrosion : Mo
3	>20	≤ 0.020	Stabilisants : Ti, Nb Résistance à la corrosion : Mo

La seconde nuance X2CrNi12/1.4003 contient environ 11 % de chrome, 0,5 % de nickel, sa teneur en carbone étant d'environ 0,015 %. Avec un équilibre analytique de ce type, on obtient après traitement thermique à environ 800 °C, une limite d'élasticité légèrement supérieure à 320 N/mm<sup>2</sup> avec un allongement à rupture de l'ordre de 30 % ; la structure correspondante étant du type : ferrite et carbures dispersés de manière homogène. Lorsque cet alliage est soudé, l'absence voulue de stabilisant permet une transformation martensitique à plus de 90 % dans la **zone affectée thermiquement** (ZAT). La martensite à bas carbone, ainsi obtenue possède une excellente ténacité (KVC à - 30 °C de l'ordre de 10 daJ/cm<sup>2</sup>) et une



dureté modérée (HV  $\approx$  300). Avec de telles caractéristiques mécaniques, l'application principale de ce matériau est celle de structures soudées de haute fiabilité [1].

#### I.2.4.2 Aciers inoxydables ferritiques à 17 % de chrome

Les nuances du **groupe 2** comprennent la nuance de référence X6Cr17/1.4016 contenant 16,5 % de chrome et 0,05 % de carbone ainsi que toutes les nuances dérivées obtenues par abaissement de la teneur en interstitiels (carbone plus azote), par introduction de un ou deux stabilisants (titane et/ou niobium) et éventuellement par ajout de molybdène (figure I-7). L'addition d'une quantité suffisante, en fonction des teneurs en carbone et en azote d'un ou plusieurs éléments stabilisants permet de fixer l'azote et le carbone sous la forme de nitrures (TiN, formés en phase liquide) et de carbures (TiC, précipités à l'état solide) ou de carbonitrures [Nb (C, N)], précipités à l'état solide). Par définition, la stabilisation doit rendre l'acier insensible à la corrosion intergranulaire. Pour que la stabilisation soit réellement efficace, elle doit satisfaire aux formules suivantes :

— pour le titane :

$$\% \text{ Ti} > 0.15 + 4 (\% \text{ C} + \% \text{ N})$$

— pour le niobium :

$$\% \text{ Nb} > 0.2 + 5 (\% \text{ C} + \% \text{ N})$$

— pour le vanadium :

$$\% \text{ V} > 0.2 + 4 (\% \text{ C} + \% \text{ N})$$

— pour le titane et le niobium :

$$\% \text{ Ti} + (4/7) (\% \text{ Nb}) > 0.15 + 4 (\% \text{ C} + \% \text{ N})$$

Lorsque, comme dans ce dernier exemple, on utilise deux éléments stabilisants, il est courant de parler de bistabilisation. En plus du rôle qu'ils jouent sur la prévention du risque de corrosion intergranulaire, les éléments stabilisants sous forme libre c'est-à-dire la quantité en excès au-delà de ce qui est strictement (nécessaire) pour assurer la stabilisation, associés aux autres éléments d'addition, influencent la microstructure de l'alliage [1].

#### I.2.4.3 Aciers inoxydables superferritiques

On désigne généralement sous le nom de superferritiques les alliages du **groupe 3** (tableau I-3). La nuance caractéristique de ce groupe est désignée par X2CrMoTi29-4/1.4592 (figure I-7). Elle contient 29 % de chrome, 4 % de molybdène. Sa très basse teneur en carbone [(C + N) < 0,015 %] associée à une stabilisation par le titane lui confère, une bonne ténacité ainsi qu'une résistance exceptionnelle, y compris dans les zones soudées, dans des milieux aussi agressifs que l'eau de mer.

Avec les aciers inoxydables ferritiques, plus la teneur en chrome sera élevée et plus le risque dit de « fragilisation à 475 °C » sera grand. Ce phénomène se manifeste

entre 400 et 550 °C et se caractérise par une augmentation de la dureté accompagnée d'une diminution de la ténacité lors de maintien de longues durées (plusieurs centaines heures). Il s'agit d'un phénomène de durcissement secondaire dû à la formation de fins précipités  $\alpha'$  dans la matrice ferritique  $\alpha$  ou  $\delta$ .

Bien que la cinétique de durcissement soit lente et qu'elle ne puisse se produire pendant les traitements thermiques habituels, il est déconseillé d'utiliser des aciers inoxydables ferritiques pendant de longues périodes à des températures supérieures à 300 °C. Les éléments qui favorisent la fragilisation à 475 °C sont le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium et l'aluminium. Aux valeurs habituelles, le carbone et l'azote sont sans effet.

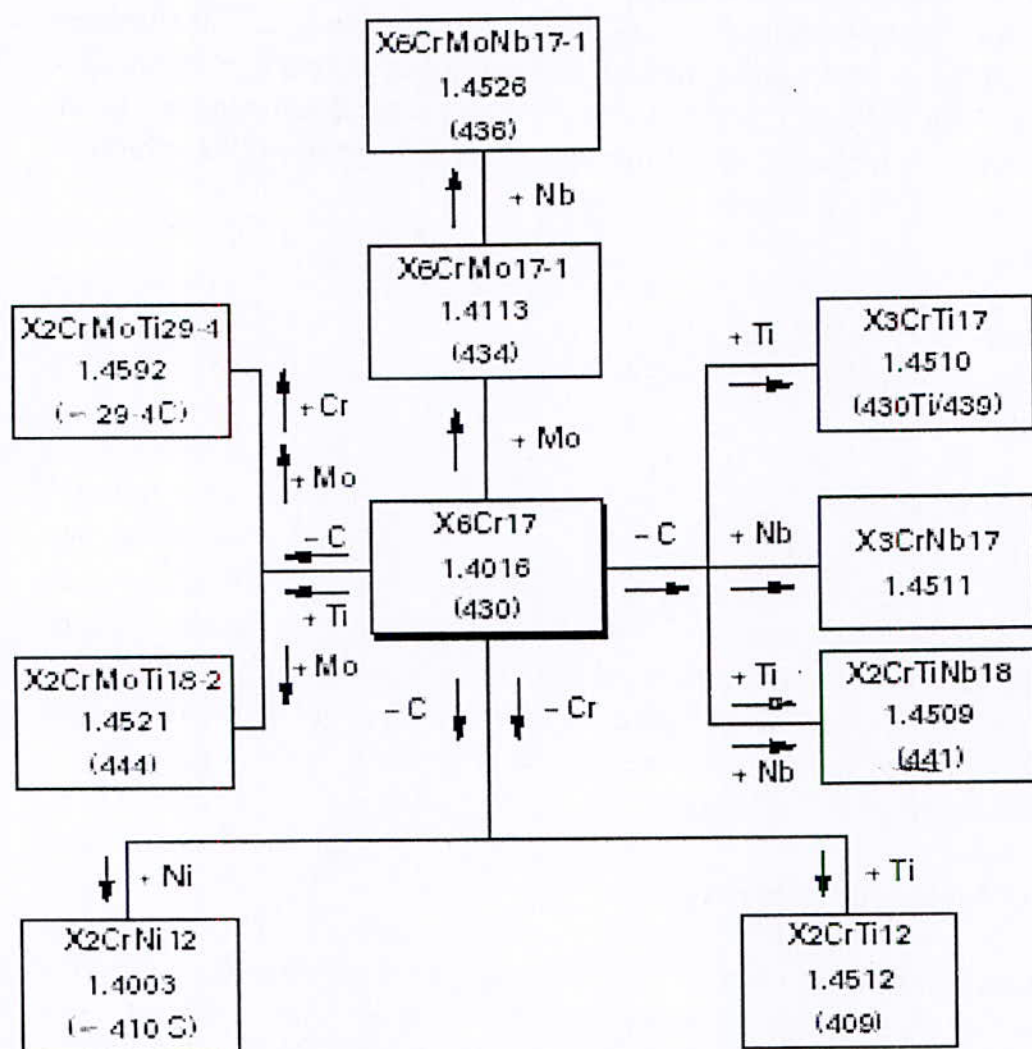


Figure I-7 : principaux aciers inoxydables ferritiques dérivés de la nuance X6Cr17 (430) [1].



Le second phénomène de durcissement, accompagné d'une fragilisation du matériau, est dû à la formation de la phase  $\sigma$ . Elle apparaît dans les alliages dont la teneur en chrome est comprise entre 20 et 70 % (en masse) lors de maintiens prolongés entre 550 et 800 °C [1].

## I.2.5 Aciers inoxydables austénitiques

### I.2.5.1 Alliages : fer-chrome-nickel (molybdène)

Malgré les progrès incontestables réalisés, en matière de ductilité et de ténacité, par les aciers inoxydables ferritiques, les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représentent encore 80 % du marché mondial. Ceci est dû au fait que leur structure cristallographique de type cubique à faces centrées leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles depuis les températures cryogéniques jusqu'à plusieurs centaines de degrés Celsius. A ces propriétés intrinsèques, il faut ajouter une excellente soudabilité opératoire et métallurgique, ce qui facilite la mise en œuvre.

La nuance de base X5CrNi18-10/1.4301 contient 18 % de chrome, 9,5 % de nickel et 0,05 % de carbone. Grâce à ses remarquables propriétés d'emploi, elle couvre environ 80 % des applications des nuances austénitiques.

Suivant le type d'application visé (c'est-à-dire les conditions de service) ainsi que les conditions de mise en œuvre, on a développé

Le manganèse, bien que classé comme élément gammagène, a un rôle alphagène pour des teneurs supérieures à 7 % renforçant ainsi la résistance à la fissuration à chaud lors de solidifications rapides (telles que celles rencontrées dans des opérations de soudage).

Le carbone, élément fortement gammagène contribue à stabiliser l'austénite lors de déformations à froid. Par contre, il peut provoquer la formation de carbures de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  intergranulaires diminuant la résistance à la corrosion intergranulaire.

L'azote, puissant élément gammagène, contribue également à stabiliser l'austénite. Associé à une basse teneur en carbone, l'azote permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire.

Le silicium, autre élément alphagène, améliore les propriétés d'emploi à haute température mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage.

Le soufre, à des teneurs de l'ordre de 0,2 %, améliore considérablement l'usinabilité (tournage, fraisage, perçage, etc.) mais cela se fait au détriment de la résistance à la corrosion par piqûres. Pour certains procédés de soudage à l'arc, son niveau doit être maintenu à environ 0,07 % pour assurer une bonne soudabilité opératoire. Pour des utilisations à des températures très élevées, l'alliage doit résister au fluage. Il est alors fréquent d'utiliser des additions de cérium (40 p.p.m.) ou de bore (20 p.p.m.).



Enfin, le molybdène, élément alphasène, est fréquemment utilisé à la hauteur de 2 à 5 % pour améliorer la corrosion dans presque tous les milieux, à l'exception des solutions nitriques bouillantes. Cependant, lorsque ce type d'alliage est soumis à des températures comprises entre 500 et 1 000 °C pendant des durées allant de 1 à 1 000 heures, on observe la formation de différents types de composés intermétalliques dont la présence va altérer à la fois la résistance à la corrosion et les caractéristiques mécaniques. Ainsi pour l'alliage X2CrNiMoN17-13-5/1.4439 contenant : 17 % de chrome, 13 % de nickel et 4,5 % de molybdène, ayant subi un hypertrempe à 1150°C et ayant été soumis à des essais de longue durée (1 à 1 000 heures) dans une gamme de température comprise entre 550 et 900 °C, on a observé la formation des composés intermétalliques.

La composition chimique des précipités est fortement dépendante de celle de la matrice bien que certaines compositions stœchiométriques aient pu être observées. Pour les nuances non stabilisées dont la teneur en carbone est de l'ordre de 0,05 %, il existe un risque de précipitation de carbures de type  $M_{23}C_6$  ( $Cr_{23}C_6$ ) aux joints des grains après des maintiens de longue durée entre 500 et 800 °C. Cette précipitation, synonyme de sensibilisation, diminue nettement la résistance à la corrosion intergranulaire.

Les aciers inoxydables de cette famille contiennent généralement entre 0,02 et 0,10 % de carbone, 17 à 20 % de chrome, 7 à 25 % de nickel et 2 à 5 % de molybdène. Suivant la norme européenne EN 10088, ces aciers ont été divisés en trois groupes, comme cela est indiqué au (tableau I-4).

Tableau I-4 : Désignation des aciers inoxydables austénitiques Fe-Cr-Ni (Mo).

Numéro EN	Composition (% en masse)		Groupes
	Ni	Mo-Ti-Nb	
1.43XX	≥ 6.0	sans	1
1.44XX	≥ 10.0	Avec Mo sans Nb ni Ti	2
1.45XX	Avec additions particulières		3

A ces trois groupes, il convient d'en ajouter un quatrième relatif aux aciers inoxydables austénitiques réfractaires. Ils contiennent généralement 19 à 26 % de chrome et 11 à 22 % de nickel ; leur teneur en carbone étant limitée à 0,2 % [1].

### I.2.5.2 Alliages fer-chrome-manganèse-nickel

Le rôle du manganèse dans les aciers inoxydables austénitiques est fondamentalement différent de celui du nickel car il n'élargit pas le domaine d'existence de la phase  $\gamma$  aux températures élevées. Par contre, le manganèse joue un rôle important dans la cinétique de transformation au refroidissement en maintenant à la température ambiante, l'austénite formée à haute température.



Autrement dit, le manganèse stabilise l'austénite formée à haute température mais ne contribue pas à sa formation.

Les alliages austénitiques Fe-Cr-Mn-Ni s'écrouissent plus rapidement que les alliages Fe-Cr-Ni et se prêtent donc moins bien à la mise en forme à froid par déformation plastique (emboutissage, étirage, etc.). Les alliages Fe-Cr-Mn-Ni contenant plus de 16 % de chrome sont sensibles à la formation de phase  $\sigma$  après des maintiens prolongés entre 600 et 800 °C et n'ont pas la même résistance à la corrosion que les nuances austénitiques au nickel [1].

### I.2.5.3 Aciers inoxydables superausténitiques

On désigne généralement sous ce vocable, les nuances destinées à résister à des milieux particulièrement agressifs. Les compositions chimiques sont adaptées pour optimiser la résistance à la corrosion vis-à-vis de milieux spécifiques. En plus du chrome et du nickel, les éléments d'alliage sont le molybdène et l'azote. La composition chimique des nuances les plus courantes est donnée au tableau I-5.

L'addition de molybdène à une teneur supérieure à 2,0 %, a pour effet d'améliorer très nettement la résistance à la corrosion par piqûres dans les milieux chlorurés (environnements « marins ») et au contact des acides réducteurs. Compte tenu de l'effet alphasène du molybdène, il est nécessaire pour maintenir une structure austénitique d'augmenter la teneur en éléments gammagènes (nickel). L'azote joue un rôle particulier. En solution solide dans la matrice austénitique, l'azote peut précipiter sous la forme de nitrures de chrome  $\text{Cr}_2\text{N}$  transgranulaires n'affectant pas, de ce fait, la résistance à la corrosion intergranulaire. Par ailleurs, l'azote retarde la formation de précipités riches en molybdène [1].

Tableau I-5 : composition chimique des principales nuances « superausténitiques ».

Nom	Composition chimique (% en masse)					
	C	Cr	Ni	Mo	N	autres
X2CrNiMoN17-13-3	≤0.03	17	13	2.5	0.15	
X2CrNiMoN18-12-4	≤0.03	19	12	3.5	0.15	
X1NiCrMoCu25-20-5	≤0.02	20	25	4.5	≤0.15	Cu=1.5



### I.2.6 Aciers inoxydables austénoferritiques

Un alliage contenant environ 25 % de chrome et 5 % de nickel aura à la température ambiante, et après avoir subi un traitement thermique approprié, une structure formée de ferrite et d'austénite. Pour améliorer leur résistance à la corrosion, on ajoute fréquemment du molybdène ce qui conduit, corrélativement, à baisser la teneur en chrome à un niveau de l'ordre de 22 %. Le résultat que l'on cherche à obtenir est généralement une structure formée de 50 % de ferrite  $\alpha$  et de 50 % d'austénite  $\gamma$ , d'où le nom de **structure duplex**. L'alliage le plus représentatif est désigné par X2CrNiMoN22-5-3/1.4462. Il représente l'un des meilleurs compromis entre l'obtention d'une bonne résistance aux corrosions intergranulaires, sous contrainte et par piqûres et une limite d'élasticité élevée (environ le double de celles des aciers inoxydables austénitiques).

Si dans un premier temps, elles ont surtout concerné les produits moulés à cause de difficultés rencontrées lors de leur transformation à chaud, elles se sont maintenant développées dans le domaine des produits corroyés, notamment grâce à la mise au point des laminoirs de type Steckel pour les aciers inoxydables plats. On observera également que la nuance X2CrNiN23-4/1.4362 ne possédant pas de molybdène est relativement bon marché. De plus, ses caractéristiques mécaniques élevées ( $R_m$  et  $R_p$ ) associées à une bonne soudabilité en font un excellent matériau de structure.

Les autres nuances, plus chargées en molybdène, présentent une résistance à la corrosion améliorée. Pour obtenir une structure équilibrée entre l'austénite et la ferrite, il faut ajuster la température de d'hypertrempe entre 1 000 et 1 200 °C, le plus souvent aux environs de 1 150 °C.

Si ces alliages présentent d'excellentes performances (ductilité, ténacité, résistance à la corrosion) entre - 40 et + 275 °C, ils sont l'objet de différentes précipitations néfastes entre 500 et 900 °C. Les principaux précipités observés dans cet intervalle de température sont :

- des carbures de chrome de type  $M_{23}C_6$  qui se forment à la limite ferrite/austénite ;
- des nitrures de chrome  $Cr_2N$  et  $CrN$  transgranulaires et intergranulaires ;
- des composés intermétalliques : phase s ( $FeCr$ ), phase c ( $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ ) et phase de laves  $\eta$  ( $Fe_2Mo$ ).

A ces précipités « traditionnels » s'ajoute une fine précipitation de phase  $\gamma$  dite austénite  $\gamma_2$ .

Enfin, il faut noter que l'azote, utilisé pour ajuster le rapport ferrite/austénite, permet de diminuer la vitesse de précipitation des composés intermétalliques [1].



### I.2.7 Aciers inoxydables à durcissement par précipitation

Il s'agit d'une famille d'aciers inoxydables dont les caractéristiques mécaniques sont obtenues à l'issue d'un traitement de durcissement secondaire suivant un traitement thermique de trempe ou d'hypertrempe. Il existe trois groupes d'aciers inoxydables à durcissement par précipitation.

- **Aciers martensitiques à transformation directe**

Le plus représentatif est désigné par X5CrNiCuNb16-4/1.4542. Après trempe à 1050 °C, suivi d'un revenu entre 450 et 600 °C, on obtient directement une structure martensitique. Le durcissement structural par précipitation ou durcissement secondaire est obtenu par précipitation de composés intermétalliques de type Ni<sub>3</sub>Cu par chauffage entre 480 et 620 °C.

- **Aciers semi-austénitiques ou à transformation martensitique indirecte**

Ces nuances sont telles que le point de transformation Ms est situé en dessous de la température ambiante. Après hypertrempe à 1050 °C, l'alliage conserve une structure austénitique  $\gamma$  à l'état métastable. C'est dans cet état structural que sont effectuées les opérations de mise en œuvre. La structure est ensuite transformée en martensite, soit par refroidissement au-dessous de Ms c'est-à-dire déstabilisation, soit par un traitement de carbone et de l'azote par chauffage entre 750 et 800 °C suivi du traitement par précipitation de composés intermétalliques Ni<sub>3</sub>Al et NiAl entre 450 et 570 °C.

- **Aciers austénitiques à durcissement par durcissement secondaire**

L'une des nuances les plus représentatives, désignée par A - 286, a pour composition chimique : 15 % Cr, 25 % Ni, 1,2 % Mo, 2 % Ti, 0,25 % Al et 0,3 % V. Après hypertrempe, on effectue le traitement de durcissement par précipitation par chauffage entre 700 et 800 °C pendant une quinzaine d'heures [1].

## I.3 Résistance à la corrosion à haute température

### I.3.1 Généralités

Le seuil du domaine des hautes températures n'est pas strictement défini mais, généralement, on admet qu'il est de l'ordre de 500 °C. Dans la majorité des cas, l'exposition à haute température d'un acier inoxydable à une atmosphère agressive se traduit par une altération homogène de sa surface. La **vitesse de corrosion** (estimée par la mesure  $x$ ) de la couche uniforme d'oxydes qui se forme en fonction du temps  $t$  est de la forme :

$$x^2 = k t \quad (I.1)$$

Dans ce cas, la cinétique de formation de la couche :

$$v = d\bar{x}/dt \quad (I.2)$$

Est de la forme :

$$v = 1/2 (k / x) \quad (I.3)$$

C'est-à-dire inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche déjà formée.

Dans certains cas beaucoup plus rares, on peut observer un phénomène de corrosion localisée. Aux températures élevées, suivant qu'il s'agisse d'atmosphères oxydantes ou d'atmosphères réductrices, les mécanismes de résistance à la corrosion sont sensiblement différents. Les atmosphères les plus représentatives sont à l'état gazeux, pour les oxydantes [l'oxygène, la vapeur d'eau, le soufre, les oxydes de soufre ( $SO_2$  et  $SO_3$ ), le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), les oxydes d'azote ( $NO_x$ ), le chlore...] et pour les atmosphères réductrices [l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ), le monoxyde de carbone ( $CO$ ), les hydrocarbures, l'ammoniac...]. Si le milieu est à l'état liquide, les sels fondus peuvent être soit réducteurs, soit oxydants, et les métaux fondus peuvent être à l'origine de réactions spécifiques par action directe [2].

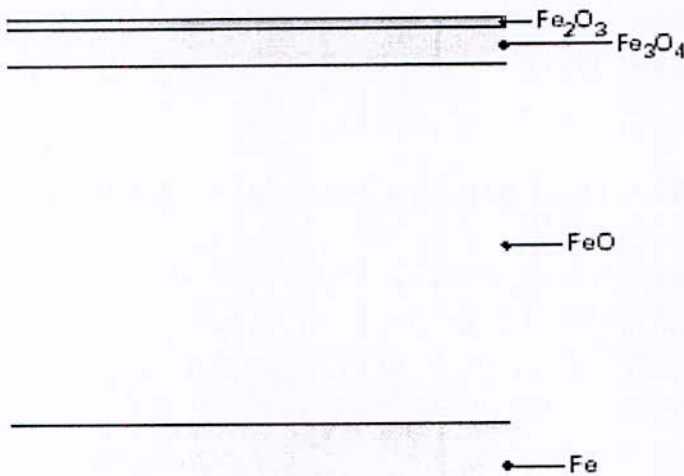


Figure I-12 : représentation schématique de l'oxydation du fer [2].

### 1.3.2 Cas des atmosphères oxydantes

La résistance à l'oxydation d'un alliage métallique dépend de la formation d'une couche d'oxydes stables. De plus, cette couche doit être imperméable aussi.



bien à la pénétration d'atomes, de molécules ou d'ions gazeux du milieu environnant qu'à la diffusion d'ions métalliques en provenance du substrat métallique. La réaction globale de la formation d'un oxyde sur un métal M peut s'écrire :



Cette réaction n'est possible que si la variation d'énergie libre  $\Delta G_{O_2}$  à la température T est négative. La connaissance de la grandeur thermodynamique  $\Delta G_{O_2}$  donne une indication sur l'éventualité et le sens de la réaction, mais celle-ci ne pourra se développer que si sa cinétique est suffisamment élevée. La stabilité de l'oxyde formé sera d'autant plus grande que la valeur de  $\Delta G_{O_2}$  sera négative. Comme l'activité oxygène décroît au fur et à mesure que l'on se dirige vers le substrat métallique, les oxydes se disposent par ordre de stabilité croissante. Dans le cas de l'oxydation du fer pur à des températures supérieures à 575 °C, on observe la formation d'une couche formée de trois oxydes. Ce sont, à partir du substrat métallique, successivement : la wüstite FeO, la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figure I-12). Leur séquence d'apparition, FeO puis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et enfin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est bien corrélée à celle de l'énergie croissante de formation. L'oxyde le plus « riche » en oxygène Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se trouve au contact du milieu. La résistance à l'oxydation des alliages fer-chrome, plus complexe, est principalement fonction de leur teneur en chrome. D'une manière similaire à ce qui est observé pour la résistance en milieu aqueux, il existe un effet de seuil à une teneur en chrome de l'ordre de 11 %. En dessous de 11 % de chrome, l'oxyde au contact du substrat métallique est de la chromite Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se présentant sous la forme d'un film discontinu (figure I-13). Ce film discontinu est formé de spinelles FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et du wüstite FeO. On retrouve ensuite, comme dans le cas du fer, deux films continus d'oxyde composés de magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et d'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans ces conditions, l'activité oxygène est limitée par la présence du film continu et compact de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'autres éléments tels que le silicium et l'aluminium agissent de manière analogue au chrome.

Dans l'air et en régime continu, la limite d'emploi de la nuance austénitique X5CrNi18-10/1.4301 est de 930 °C et celle de la nuance ferritique X2CrTiNb18/1.4509 est de 1 000 °C. En régime cyclique (deux minutes à haute température suivies d'un refroidissement de même durée), l'écart est largement amplifié. La limite d'emploi de ces deux nuances est, dans ces conditions, respectivement de 800 °C et de 960 °C. Toujours en régime cyclique dans l'air, comme le montre la figure I-14, les éléments chrome et nickel jouent un rôle essentiel sur la résistance à l'oxydation des alliages austénitiques [2].

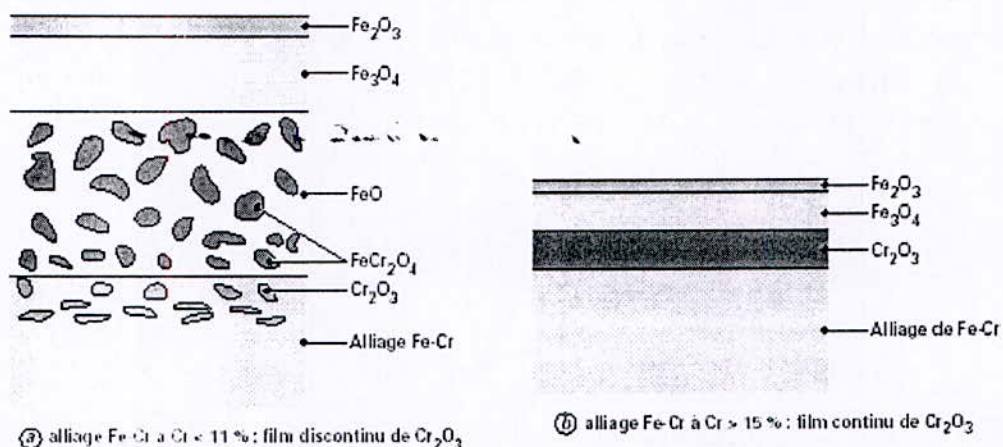


Figure I-13 : influence de la teneur en chrome des alliages Fe-Cr sur la morphologie du film de  $Cr_2O_3$  [2].

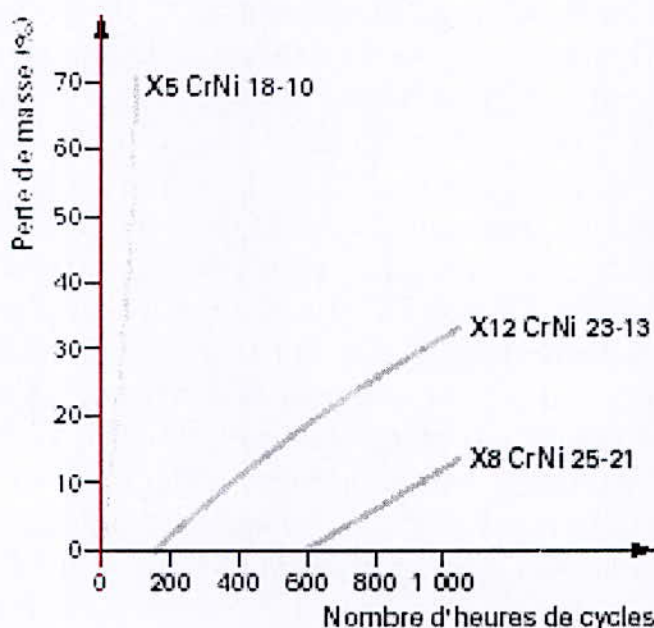


Figure I-14 : influence de la composition chimique (chrome et nickel) sur la résistance à l'oxydation cyclique dans l'air (15 min à  $980^{\circ}C$ , 5 min de refroidissement) de nuances austénitiques courantes [2].



# Chapitre II

## Oxydation des métaux

## II. Oxydation des métaux

### II.1. oxydation à basse température

#### *Introduction*

La plupart des métaux ne sont pas stables au contact de l'air, ils réagissent spontanément, en formant un oxyde. On appelle oxydation à basse température la réaction d'un métal avec l'oxygène gazeux, en absence d'un électrolyte, lorsque la diffusion n'intervient guère dans le processus de croissance de l'oxyde en raison d'un coefficient de diffusion trop faible. Cette condition est remplie aux températures peu élevées, typiquement inférieures à 300°C. Au-dessus, la vitesse de croissance des oxydes est contrôlée partiellement ou entièrement par la diffusion. Il s'agit alors d'une oxydation à haute température. Pour une température donnée, l'importance relative de la diffusion dans les oxydes dépend de leur température de fusion. Il n'y a donc pas de température unique qui sépare les oxydations à basse et à haute température.

A basse température la vitesse d'oxydation diminue fortement avec l'épaisseur de l'oxyde et elle atteint une valeur quasiment nulle dès que cette épaisseur atteint quelques nanomètres. L'oxydation à basse température ne consomme donc que peu de métal et de ce fait ne pose normalement pas de problèmes du point de vue de la durée de vie des réalisations techniques. Néanmoins, elle influence les propriétés de surface des métaux (adhésion, frottement, usure). En plus, elle joue un certain rôle dans la fabrication de circuits intégrés, permettant une oxydation sélective de certaines parties.

La corrosion atmosphérique désigne la réaction d'un métal avec l'oxygène de l'air lorsqu'à la surface, l'humidité et les polluants forment un électrolyte. Contrairement à l'oxydation à basse température, les films d'oxyde et d'autres produits de corrosion formés sont en général non compacts et leur présence à la surface métallique n'arrête pas la corrosion. La vitesse de corrosion atmosphérique dépend de la vitesse des réactions partielles anodiques et cathodiques aux interfaces métal-électrolyte et oxyde électrolyte et son mécanisme ressemble donc à celui de la corrosion en milieu liquide, à deux différences près, il n'y a pas d'évacuation des produits de corrosion par l'électrolyte et, en plus, celui-ci s'évapore lors de périodes de séchage, puis se reforme de nouveau lors de périodes d'humidité élevée [4].



### II.1.1. Etude expérimentale de l'oxydation à basse température

L'expérience débute par la préparation d'une surface métallique exempte d'oxyde et d'espèces adsorbées. Il faut donc placer l'échantillon dans une enceinte à ultra-vide, puis éliminer la couche d'oxyde naturelle et les impuretés par un décapage ionique. Parfois, on applique encore un traitement thermique, afin de rétablir la structure originale de la surface, plus ou moins modifiée par le décapage. La surface est alors prête. On introduit une quantité déterminée d'oxygène, en fixant la pression partielle, et l'on observe l'évolution de la réaction par une analyse de la surface (AES, XPS, SIMS, etc.), par une méthode optique (ellepsométrie) ou par gravimétrie (microbalance au quartz).

La figure II-1 montre les résultats d'une étude sur l'oxydation du fer, réalisée par méthode optique. On obtient ainsi l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde formée, en fonction du temps d'exposition à différentes pressions partielles d'oxygène. Aux faibles pressions partielles, les courbes comportent trois zones : une pente initiale faible, suivie d'une pente plus forte, puis d'une droite indiquant une croissance logarithmique du film d'oxyde. Après 1000 minutes, ce dernier atteint une épaisseur d'environ 3 nm. La phase initiale est d'autant plus longue que la pression partielle de l'oxygène est faible. Inversement, elle n'apparaît pas quand la pression partielle est élevée.

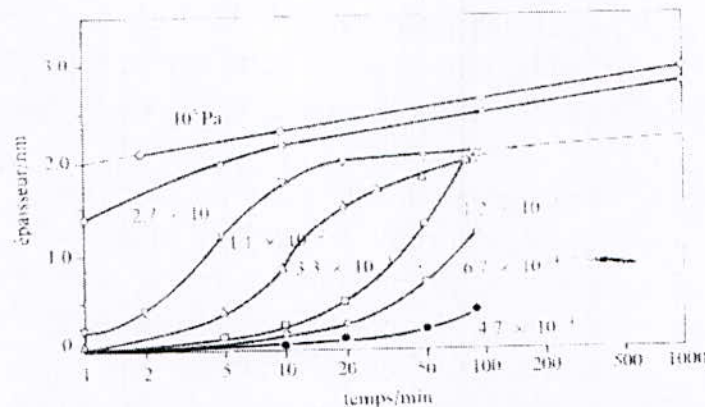


Figure II-1: oxydation du fer à température ambiante et à basse pression d'oxygène: variation de l'épaisseur du film d'oxyde en fonction de la durée d'exposition à différentes pressions partielles d'oxygène [4].

Les courbes indiquent le paramètre déterminant : la dose d'oxygène, autrement dit le temps d'exposition multiplié par la pression partielle. L'unité de ce paramètre est le Langmuir L. un Langmuir représente une seconde d'exposition à une pression partielle de 133 Pa (1 torr) :  $L=133 \text{ Pa s}$ .

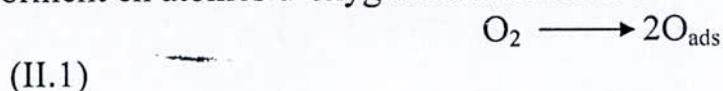


Les zones I, II, et III qui constituent les courbes d'oxydation représentées dans la figure II-1 est correspondent à trois étapes réactionnelles schématisées dans la figure II-2.

- Chimisorption de l'oxygène,
- Croissance latérale de germes d'oxyde,
- Croissance (en épaisseur) de l'oxyde.

### Chimisorption

Les molécules  $O_2$  entrent en collision avec la surface du métal et se transforment en atomes d'oxygène chimisorbés :



### Croissance latérale

Les atomes d'oxygène adsorbés possèdent une forte affinité pour les électrons de valence du métal et forment des liaisons partiellement ioniques avec celui-ci. Ils acquièrent ainsi une charge négative et se repoussent mutuellement. Le système peut alors atteindre une configuration énergétique plus favorable si certains atomes d'oxygène échangent leur place avec des atomes métalliques superficiels. Ce phénomène conduit à la formation d'un germe croît seulement s'il germe d'oxyde épais d'une seule couche moléculaire. Or, un germe croît seulement s'il dépasse une certaine taille critique. La formation d'un germe stable nécessite donc plusieurs échanges de places. Cela explique le temps d'incubation correspondant à la zone I. la croissance latérale des germes, puis leur coalescence, aboutit à la formation d'une couche d'oxyde.

### Croissance

Les étapes I et II ne sont observables que pour des doses d'oxygène très faibles. Dès que la pression partielle devient élevée, équivalente à la pression atmosphérique par exemple, la couche d'oxyde recouvre très rapidement toute la surface et seule l'étape III reste mesurable. La vitesse de croissance de l'oxyde dicte alors la cinétique de réaction.

La figure II-3 résume les réactions qui contribuent à la croissance d'une couche d'oxyde compacte. A l'interface métal-oxyde, les atomes métalliques s'oxydent en cations  $M^{n+}$  se déplacent vers la surface extérieure du film, tandis que les anions  $O^{2-}$  migrent vers l'intérieur. Le plus lent de ces processus détermine la vitesse de croissance.



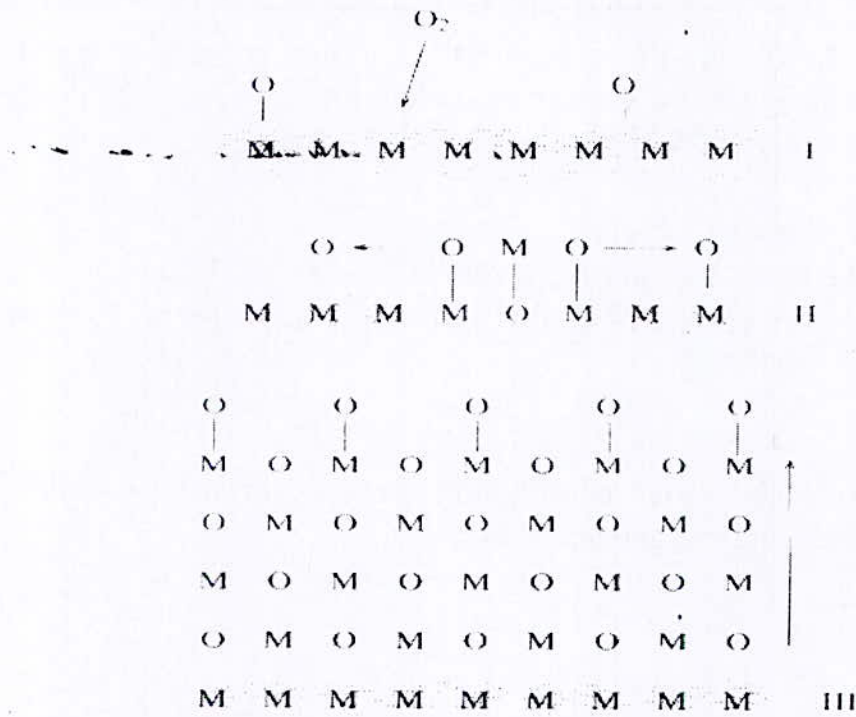


Figure II-2 : les trois étapes de la réaction d'une surface métallique avec l'oxygène : (I) chimisorption, (II) formation et croissance latérale d'îlots, (III) croissance d'un film compact [4].

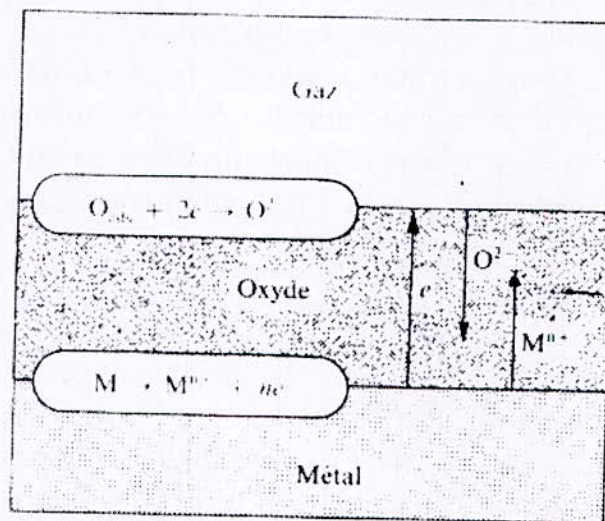


Figure II-3 : Réactions partielles lors de la croissance d'un film d'oxyde [4].

En pratique, la croissance des films suit souvent une loi logarithmique :

$$L \propto \ln t \quad (II.2)$$

Ou logarithmique inverse

$$\frac{1}{L} \propto -\ln t \quad (\text{II.3})$$

Où L représente l'épaisseur du film et t temps d'oxydation. Dans les deux cas, la vitesse de croissance diminue fortement avec le temps, pour atteindre une valeur négligeable. L'épaisseur ne dépasse guère deux à trois nanomètres [4].

## II.2. L'oxydation à chaud des métaux

L'oxydation des métaux et alliages ou "corrosion sèche" résulte de l'attaque de ceux-ci par un gaz ou un mélange gazeux, le cas le plus classique est celui de l'oxydation, par l'oxygène ou un mélange gazeux oxydant

Trois faits caractérisent la cinétique des réactions de corrosion à haute température

- Les électrolytes aqueux n'existent pas à haute température. Pourtant, les réactions restent de nature électrochimique. Ce sont alors les oxydes, ou d'autres produits de réaction solides ou liquides formés à la surface du métal, qui assument le rôle de l'électrolyte, grâce à leur conductivité ionique.
- A haute température, la diffusion volumique et la diffusion aux joints de grains constituent les mécanismes de transport prépondérants dans les couches d'oxyde, dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs micromètres.
- L'existence de conditions d'équilibre aux interfaces, parce que les réactions de transfert de charges sont suffisamment rapides.

L'oxydation à haute température d'un métal par un gaz oxydant tel l'oxygène peut apparaître très simple si on ne considère que la réaction globale:



Cette réaction hétérogène dont il faut étudier les conditions thermodynamiques de faisabilité pour savoir si le métal s'oxyde ou non. Il se forme alors un oxyde à la surface du métal ou l'alliage dont les propriétés déterminent la cinétique de réaction [4, 6, 11].



### II.2.1. Aspects thermodynamiques de l'oxydation

La thermodynamique permet de prévoir les conditions de température et de pression partielle d'oxygène nécessaires pour que l'oxydation d'un métal ou d'un alliage donné puisse se produire.

A l'état standard de température et de pression,  $\Delta G$  est donnée par la relation suivante:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II.5})$$

Avec

$\Delta H$  : L'enthalpie de la réaction

$T$  : La température absolue

$\Delta S$  : La variation de l'entropie

Suivant le signe de  $\Delta G$  on peut dire :

La réaction se produit spontanément si  $\Delta G < 0$  et elle est en équilibre si  $\Delta G = 0$  et elle est impossible thermodynamiquement si  $\Delta G > 0$ .

Dans le cas d'une oxydation d'un métal M selon la réaction (II.1), la variation de l'énergie de Gibbs est :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [a_{M_xO_y} / [(a_M)^x (a_{O_2})^{y/2}]] \quad (\text{II.6})$$

Avec:

$a$  : activité chimique des éléments

$R$  : constante des gaz parfaits

$\Delta G^\circ$  : la variation de l'énergie de Gibbs

En général les activités des corps solides (métal ou oxyde) sont invariables et égales à 1 pour les solides purs, et pour relativement les hautes températures et les pressions modérés,  $a_{O_2}$  peut être substitué par sa pression partielle à l'équilibre (pression de dissociation de l'oxyde à une température  $T$ ), c'est-à-dire  $P_{O_2}$ .

A l'équilibre on a :  $\Delta G = 0$

On obtient  $\Delta G^\circ = -RT \text{Ln} [a_{\text{prod/réact}}]$  (II.7)

En substituant les activités on obtient :

$$\Delta G^\circ = y/2 RT \text{Ln} (P_{O_2}) \quad \text{(II.8)}$$

Dans ce cas là, on peut dire que l'oxydation du métal M ne pourra avoir lieu à la température T que si la pression de l'oxydation est supérieure à la pression de dissociation de l'oxyde à l'état massif à cette même température.

Pour comparer entre elles les affinités des métaux pour l'oxygène, on considère souvent les enthalpies de formation standard de l'oxyde  $\Delta H^\circ$ , rapportées à une mole d'oxygène, car les variations de  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  sont voisines (le terme d'entropie est pratiquement le même puisqu'il correspond pour la plus grand part à la disparition d'une mole d'oxygène). On a coutume de distinguer de ce point de vue quatre catégories de métaux : les métaux faibles à très faible enthalpie de formation (< 200 j/mole), les métaux à moyenne affinité (300-500 j/mole) comme Cu, Ni, Fe, ceux à forte affinité (500-900 j/mol) comme Sn, Zn, Cr, Mn... et enfin ceux à très forte affinité ( $\geq 900$  j/mol) comme Si, Ti, Zr, Al, Mg...

Donc plus  $\Delta H^\circ$  est négatif plus l'affinité du métal pour l'oxygène est grande. On obtient de cette façon une échelle approximative des affinités en classant les métaux selon les valeurs croissantes de  $\Delta H^\circ$  de leur oxydes Dans le tableau (II-1) , nous classerons par ordre décroissant , en fonction de l'affinité pour l'oxygène , quelques métaux avec les structures de leur oxydes.

Tableau II-1 : Affinités de quelques métaux pour l'oxygène et structure de leurs oxydes.

Métal	Oxyde	Structure	$-\Delta H^\circ$ (Kj/mol O <sub>2</sub> )	$-\Delta G^\circ_T$ (kj/mol O <sub>2</sub> )	Volume molaire (cm <sup>3</sup> )
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	D5 <sub>1</sub> (corindon )	1114.9	1080.6	25.7
Ti	TiO <sub>2</sub>	C4 (rutile)	1037	974	18.8
Si	SiO <sub>2</sub>	C9 (cristobalite)	878.4	824	25.9
Mn	MnO	B1 (NaCl)	770.4	726.1	13.0
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	D5 <sub>1</sub> (corindon)	760.8	706.4	29.2
Mo	MoO <sub>2</sub>		554.5	508.8	-----
Fe	FeO	B1 (NaCl)	534	491.7	12.6
Ni	NiO	B1 (NaCl)	479.6	423.5	11.2



La nature des oxydes qui ont tendance à se produire peut être connue en utilisant les diagrammes d'équilibres M-O, comme pour le cas du Fe-Cr-O figure (II.5). Ce diagramme nous offre la possibilité de connaître la nature des oxydes qui peuvent se former au cours d'une oxydation d'un alliage Fe-Cr à la température de 1300 °C en fonction des différentes pressions d'oxygène avec la fraction molaire en chrome.

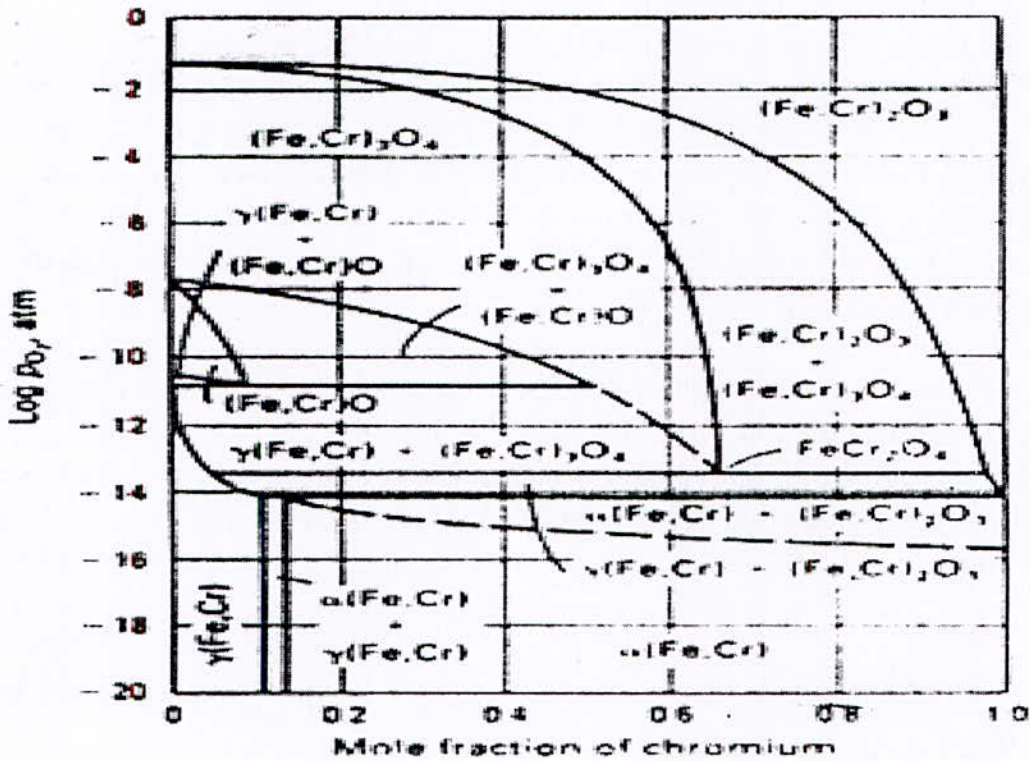


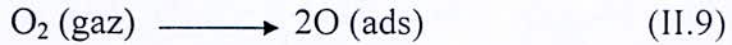
Figure II-5 : Diagramme d'équilibre Fe-Cr-O à 1300°C [7]

Il faut noter toutefois, que l'approche thermodynamique des réactions d'oxydation présente de sérieuses limitations. Tout en sachant que l'affinité chimique  $A$  ( $A = -\Delta G$ ) n'intervient que dans le premier stade de l'oxydation, ce ne nous permet pas d'apprécier la vitesse de croissance [7].

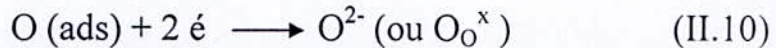
**II.2.2. processus de formation de la couche d'oxyde**

La réaction de l'oxygène avec le métal conduit à la formation d'une pellicule superficielle d'oxyde : on est donc en présence d'un système complexe avec la stratification métal/oxyde/gaz, et ses deux interfaces. La réaction ne peut se poursuivre que si l'oxygène de l'atmosphère gazeuse peut atteindre le métal, ou le métal arriver au contact de cet oxygène ce qui suppose la réalisation de plusieurs processus : diffusion à travers la pellicule d'oxyde et transferts aux interface ; un nombre élevé de processus élémentaires sont donc mis en jeu :

1. apport d'oxygène à la surface du métal (premiers instants) puis de l'oxyde déjà formé ;
2. adsorption des molécules d'oxygène ou du gaz oxydant à la surface et dissociation en atomes :



3. ionisation de l'oxygène et son incorporation au réseau de l'oxyde



En désignant par  $\text{é}$  une charge électrique négative (électron) et par  $\text{O}_\text{O}^x$  un ion oxygène situé sur un site oxygène de l'oxyde ;

4. ionisation du métal à l'interface métal/oxyde :

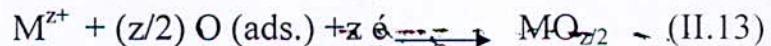


Où  $\text{M}_\text{M}^x$  désigne un cation sur un site cationique ;

5. diffusion des ions oxygène à travers la pellicule d'oxyde vers le substrat métallique et éventuellement (forte solubilité de l'oxygène) dans le substrat métallique,
6. formation d'oxyde par réaction de cet oxygène avec le métal à l'interface interne :



7. diffusion des cations à travers la pellicule d'oxyde vers l'atmosphère oxydante ;
8. formation d'oxyde par réaction de ces cations avec l'oxygène à l'interface externe :





Les processus 1, 2, 3, 5 et 6 en lieu en série ; de même pour 1, 2, 4, 7 et 8. suivant la nature de l'oxyde ce sera la première ou la seconde chaîne qui dominera. Dans une même chaîne, par définition de l'état stationnaire, tous ces processus doivent se dérouler à la même vitesse. La cinétique sera donc gouvernée par le processus de la chaîne dominante (c'est-à-dire la chaîne mettant en jeu la migration des cations ou des anions) dont la constante de vitesse est la plus petite. Par exemple, dans le cas de l'oxydation du nickel, c'est la chaîne cationique qui est dominante et la cinétique est gouvernée par la diffusion du nickel dans le sous réseau cationique de l'oxyde ; mais les processus à l'interface interne oxyde métal jouent un rôle important qu'il ne faut pas oublier. Pour les métaux du groupe IVB, c'est au contraire la chaîne anionique qui gouverne l'oxydation. Le silicium présente un cas particulier, puisque c'est l'oxygène moléculaire  $O_2$  qui diffuse à travers la pellicule de silice  $SiO_2$  pour oxyder le silicium à l'interface interne. Si les deux chaînes sont actives, la cinétique dépend toujours des deux coefficients de diffusion et des constantes de réaction aux eux interfaces [7].

### II.2.3. La cinétique d'oxydation

La thermogravimétrie est la méthode la plus utilisée pour étudier la cinétique des réactions de corrosion à haute température. On place l'échantillon dans un four, sous atmosphère contrôlée, sur une microbalance qui enregistre continuellement les variations de sa masse (fig II.6) avec une précision avoisinant le microgramme. Si les produits de corrosion restent à la surface de l'échantillon, les fluctuations de la masse en fonction du temps permettent d'identifier la loi cinétique correspondant à la réaction étudiée [4].

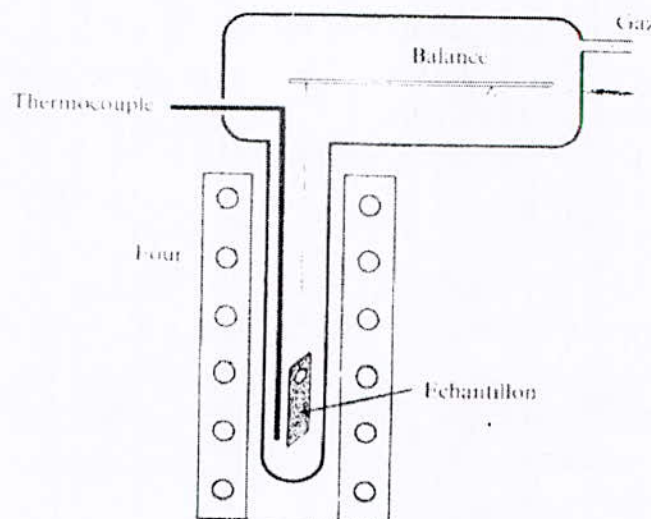


Figure II-6 : mesure de la vitesse de corrosion par thermogravimétrie (microbalance) [4].

### II.2.3.1. Degré d'avancement d'une réaction, loi cinétique, lois de pression et de température

#### a) définition de la vitesse de réaction

Soit la réaction d'oxydation que nous formulerons globalement :



Pour caractériser l'avancement  $v$  de cette réaction, plusieurs définitions de la vitesse sont possibles. La vitesse peut être définie comme la vitesse de fixation du gaz  $dn_0/Adt$ , où  $dn_0$  désigne le nombre de moles d'atomes d'oxygène fixés pendant le temps  $dt$  et  $A$  l'aire de l'échantillon. D'un point de vue expérimental, il est aussi commode d'utiliser la variation de masse  $\Delta m$  de l'échantillon. On pourra alors désigner la vitesse par  $d\Delta m/Adt$ ,  $d\Delta m$  désignant la variation de masse enregistrée pendant le temps  $dt$ . On a, entre ces expressions de la vitesse, la relation :

$$\frac{dn_0}{dt} = \frac{1}{16} \frac{d\Delta m}{dt} \quad (\text{II.15})$$

si  $\Delta m$  est exprimée en g

La vitesse peut être aussi définie comme la vitesse d'édification du réseau de l'oxyde  $dn_{MO}/Adt$ ,  $dn_{MO}$  désignant le nombre de moles MO formées pendant le temps  $dt$ . Dans ces conditions, d'un point de vue fondamental, il est intéressant de caractériser l'avancement de la réaction par l'épaisseur  $y$  de la couche formée. Si  $\Omega$  désigne le volume occupé par une mole d'oxyde, on aura la relation :

$$\frac{dn_{MO}}{dt} = \frac{1}{\Omega} \frac{dy}{dt} \quad (\text{II.16})$$

Observons que cette vitesse d'édification du réseau  $dn_{MO}/Adt$  peut être différente de la vitesse de fixation du gaz  $dn_0/Adt$ . Comme nous le verrons par la suite, ces vitesses ne peuvent être considérées comme égales que si le régime quasi stationnaire est atteint.



*b) Lois cinétiques*

L'intégration de l'équation de vitesse conduit à la loi cinétique correspondant au phénomène de corrosion. Cette loi exprime la variation de l'avancement  $W$  de la réaction avec le temps  $t$ . on obtient soit une forme implicite :

$$f(W) = kt \quad (\text{II.17})$$

Dans lequel  $k$  est la constante de vitesse du processus, soit une forme explicite :

$$W = g(t) \quad (\text{II.18})$$

*c) Lois de pression et de température*

Dans le cadre de l'étude du mécanisme d'oxydation d'un métal ou d'un alliage, il est essentiel d'étudier la loi de variation de la vitesse d'oxydation avec la pression du gaz corrosif avec la température.

Dans le cas d'un processus d'oxydation limité par la diffusion dans la couche formée (loi cinétique parabolique), la constante de vitesse est indépendante de la pression gazeuse si l'oxyde formé est semi-conducteur de type N et proportionnelle à  $P^{1/n}$  ( $n$  entier positif) dans le cas d'un oxyde semi-conducteur de type P.

Ce type d'étude a été parfois négligé en raison des difficultés de contrôle précis de la pression gazeuse dans les dispositifs de suivi thermogravimétrie. Depuis quelques années cependant, il est possible de coupler ces appareillages à des systèmes de contrôle de la pression partielle d'oxygène (pompe électrochimique à oxygène, capteurs à oxygène). La pression d'oxygène peut ainsi être contrôlée avec une précision allant de 1 bar à  $10^{-25}$  bar, à l'aide de divers mélanges gazeux : gaz neutre-oxygène, mélanges CO-CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Les constantes de vitesse des lois cinétiques suivent souvent, sous pression gazeuse fixée, une loi d'Arrhenius du type :

$$K = k^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{à } P \text{ fixée}) \quad (\text{II.19})$$

Dans laquelle  $E_a$  est l'énergie d'activation apparente du processus,  $R$  la constante des gaz parfait et  $T$  la température (en K). L'énergie d'activation apparente s'évalue aisément en portant  $\log k^0$  en fonction de  $1/T$  (figure II.7). La pente de la droite obtenue est égale à  $-E_a/2.303R$ .

Une variation de la valeur de l'énergie d'activation apparente peut indiquer un changement du processus limitant de la réaction de corrosion [5].

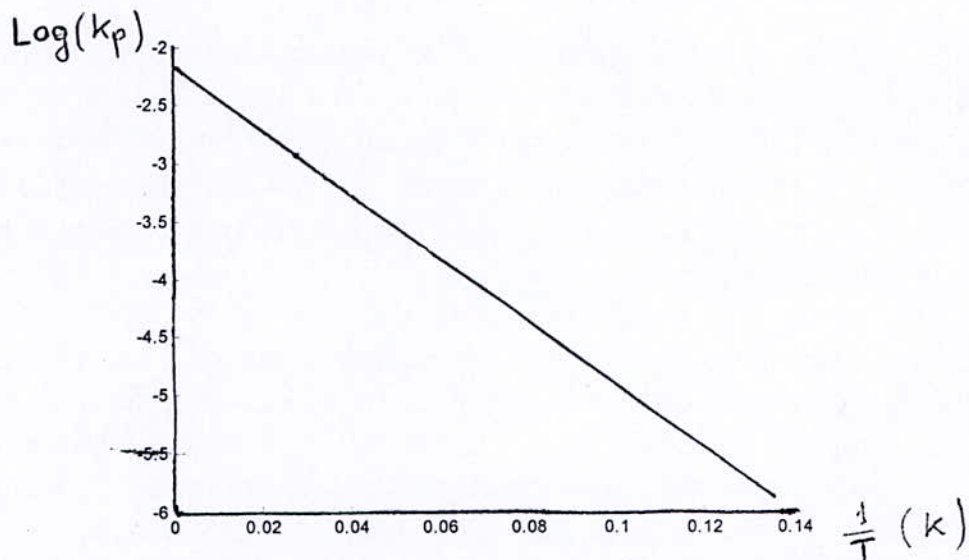


Figure II-7 : variation de la constante de vitesse parabolique de l'oxydation AISI 430, en coordonnées d'Arrhenius.

### II.2.3.2. classification des différentes lois cinétiques

Les principales lois cinétiques sont de types linéaire, parabolique, logarithmique ou cubique. Elles ne représentent que des cas limites et des écarts par rapport à ces lois sont souvent observés. Dans certains cas, il est très délicat, voir impossible, d'obtenir de telles lois à partir des résultats expérimentaux.

Des anomalies peuvent résulter d'une modification structurale de la couche en cours de formation, voire de la variation de sa composition dans le cas de l'oxydation de métaux impurs et, à plus forte raison, d'alliages. La perte d'adhérence de la couche du composé formé par rapport au métal à partir d'une certaine épaisseur critique peut également être à l'origine d'une modification de la loi cinétique d'oxydation.

On doit, de plus, signaler que les équations théoriques supposent que l'échantillon conserve une aire réactionnelle restant constante durant l'oxydation, ce qui n'est pas rigoureusement exact et peut expliquer certains écarts observés entre courbe théoriques et résultats expérimentaux. Si on s'intéresse à la réaction d'échantillons métalliques pulvérulents, il est nécessaire de séparer la contribution géométrique de la contribution physico-chimique, ce qui peut être fait sous certaines conditions.



A haute température, la cinétique d'oxydation de nombreux métaux obéit à une loi parabolique :

$$W^2 = k_p t \quad (\text{II.20})$$

Dans laquelle  $k_p$  est la constante de la vitesse parabolique. Une telle loi correspond, comme nous le verrons plus loin, à une vitesse de corrosion limitée par la diffusion à travers la couche compacte formée. Il est préférable d'exprimer la loi parabolique sous la forme  $W^2 = k_p t$  et non sous la forme  $W = k_p \cdot \sqrt{t}$ . La constante  $k_p$  a une signification physique, ce qui n'est pas le cas de la constante  $K_p$ .

Selon le paramètre choisi pour déterminer le degré d'avancement de la réaction. La constante de vitesse s'exprime à l'aide de différentes unités. A titre d'exemple, si on caractérise l'avancement de la réaction par la variation de masse enregistrée par unité d'aire pendant le temps  $dt$ , la loi cinétique s'écrit :  $(\Delta m/A)^2 = k_p t$  et la constante de vitesse s'exprime en  $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ . Si la vitesse de la réaction est définie par la variation d'épaisseur  $y$  de la couche formée, la loi cinétique est de la forme :  $y^2 = k_p' t$  et la constante parabolique  $k_p'$  est exprimée en  $(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ . si la vitesse est définie par le nombre de moles du composé MX formé par unité e surface pendant le temps  $dt$ , la loi cinétique est du type  $(\Delta n_{MX}/A)^2 = k_p'' t$ . dans ce cas, la constante de vitesse  $k_p''$  est exprimée en  $\text{mol}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ . Il existe une relation simple entre les constantes de vitesse  $k_p$ ,  $k_p'$ ,  $k_p''$  :

$$K_p' = \Omega^2 k_p'' = \left(\frac{\Omega}{M_x}\right)^2 k_p \quad (\text{II.21})$$

Dans laquelle  $\Omega$  est le volume molaire du composé MX formé et  $M_x$  la masse molaire atomique du non-métal (oxygène, soufre, etc.).

Dans certains cas, la vitesse est constante. La loi cinétique est alors une loi linéaire :

$$W = k_l t \quad (\text{II.22})$$

Dans laquelle  $k_l$  est la constante de vitesse linéaire. Comme nous le verrons, la vitesse globale est alors régie par un processus interfacial (sorption, réaction à l'interface métal-oxyde, etc.).

Comme dans le cas d'une loi cinétique parabolique, les constantes de vitesse linéaires seront notées  $k_l$  si l'avancement de la réaction est caractérisé par la variation de masse enregistrée par unité d'aire pendant le temps  $dt$  et  $k_l'$  si la vitesse est définie par la variation d'épaisseur de la couche formée.



La loi cubique ( $W^3 = k_c t$ ) a été observée lors de l'oxydation de différents métaux (cuivre, nickel, zirconium).

Les lois logarithmiques sont caractéristiques de l'oxydation d'un grand nombre de métaux à basse température (généralement inférieure à 673 K). La vitesse initiale d'oxydation, correspondant à l'édification de couches d'oxyde dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques dizaines de nanomètre, est très élevée puis devient très faible, voire nulle. Ce comportement peut être décrit par une loi logarithmique directe :

$$W = k_{\log} \log (at + 1) \quad (\text{II.23})$$

Ou par une loi logarithmique inverse :

$$\frac{1}{W} = B - k_{\text{inv}} \log t \quad (\text{II.24})$$

L'évaluation des paramètres caractéristiques des lois logarithmiques est en général peu précise, ce qui rend difficile la confirmation expérimentale des mécanismes proposés.

La vitesse d'oxydation correspond souvent à une combinaison de lois cinétiques simples. C'est le cas lorsque l'oxydation se produit selon deux mécanismes simultanés : dans certains cas, l'un des mécanismes prédomine durant les premiers instants de l'oxydation, l'autre devenant l'étape limitante lorsque l'oxydation devient notable : dans d'autres cas, c'est la nature ou la morphologie de la couche d'oxyde qui évolue en cours d'oxydation. A titre d'exemple, à basse température, on peut observer une loi logarithmique suivie d'une loi parabolique. A haute température, on observe souvent une loi parabolique suivie d'une loi linéaire (régime para linéaire) ou une loi linéaire suivie d'une loi parabolique[5].

### II.2.3.3. Evolution des lois cinétiques avec la température

Les différentes lois cinétiques observées lors de l'oxydation de différents métaux en fonction de la température sont rassemblées dans le tableau (II-2) [5].

### II.2.3.4. Evolution des lois cinétiques avec le temps

En plus de l'évolution des lois cinétiques avec la température d'oxydation, on observe parfois une modification de ces lois au cours du temps. La figure (II.8) illustre ce que l'on peut être amené à observer pour un métal donné, en fonction de la température et du temps.



A titre d'exemple, à 800°C, on observera successivement une loi parabolique, puis paralinéaire et enfin linéaire pour les longues durées d'oxydation.

Tableau (II-2) : lois cinétiques observées lors de l'oxydation de différents métaux en fonction de la température ; (par : loi parabolique, log : loi logarithmique, lin : loi linéaire, cub : loi cubique, paralin : loi paralinéaire, accél : corrosion « accélérée », log inv : loi logarithmique inverse) [5].

T(°C)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
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				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						

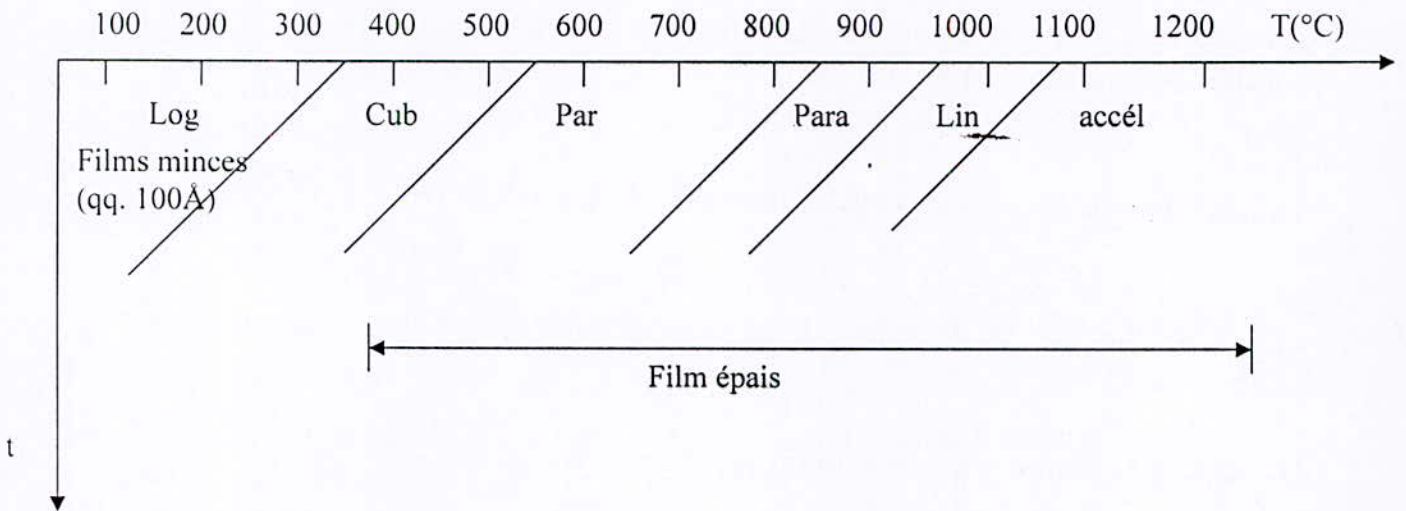


Figure (II.8) : lois cinétiques observées pour un métal donné, en fonction de la température et du temps [5].

## II.2.4. Structure et propriétés des oxydes

La structure et les propriétés physiques des oxydes, dont quelques données figurent dans le tableau (II-3), déterminent la cinétique d'oxydation à haute température [4].

### II.2.4.1. Structure cristalline

Les oxydes des métaux courants correspondent le plus souvent à un arrangement compact d'ions d'oxygène. Les cations métalliques se placent sur les sites tétraédriques ou octaédriques du réseau cubique formé par les ions d'oxygène. On compte, en moyenne, deux sites tétraédriques et un site octaédrique par ion d'oxygène.

Dans la plus part des oxydes bivalents du type MO (par exemple MgO, CoO, NiO, FeO, TiO, NbO, VO), les cations occupent les sites octaédriques. La structure cristalline de ces oxydes correspond à celle du NaCl. Il existe toutefois des exceptions à cette règle.

Les oxydes ZnO et BeO, par exemple, ont la structure de la wurtzite où les cations occupent la moitié des sites tétraédriques.

Un grand nombre d'oxydes trivalents de formule générale  $M_2O_3$  ont la structure du corindon  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (par exemple  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ). Les cations métalliques occupent ici deux tiers des sites octaédriques.

Les spinelles regroupent les oxydes dont la somme des valences des cations vaut +8. Les plus courants correspondent à la formule générale  $M^{(II)}M_2^{(III)}O_4$  ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ). Dans ces composés, les cations occupent les sites tétraédriques et octaédriques du réseau cubique de l'oxygène. Dans le  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (« spinelle »), par exemple, le Mg occupe des sites octaédriques et l'Al des sites octaédriques. La magnétite, correspondant à la formule stœchiométrique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , possède une structure de spinelle inverse ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ) : les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupent une partie des sites tétraédriques, tandis que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont placés sur les sites octaédriques.

Quant aux oxydes tétravalents de formule générale  $\text{MO}_2$ , ils ont souvent la structure du rutil ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ). Les ions métalliques occupent alors le centre d'octaèdres constitués par les anions d'oxygène. Ces octaèdres sont disposés de sorte que chaque anion appartienne simultanément à trois d'entre eux. La structure des oxydes de valence plus élevée, de formule générale  $\text{M}_2\text{O}_5$  ou  $\text{MO}_3$ , est normalement plus compliquée [4].



Tableau (II-3) : propriété de quelques oxydes

Oxyde	Structure cristalline	Température De fusion(°C)	Température D'ébullition ou de décomposition	Volume molaire (cm <sup>3</sup> /mol)	R <sub>PB</sub>	Coeff de Dilatation × 10 <sup>6</sup>	R <sub>CD</sub>
Li <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>	1700	1200	14.8	0.57		
Cu <sub>2</sub> O	cubique	1235	1800	23.8	1.67	4.3	0.23
CoO	NaCl	1935	-	11.6	1.74	15.0	1.07
FeO	NaCl	1420	-	12.6	1.78	12.2	0.80
NiO	NaCl	1990	-	11.2	1.70	17.1	0.97
MgO	NaCl	2800	3600	11.3	0.8		
αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	corindon	2015	2980	25.7	1.28		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	corindon	2535	4000	29.2	2.02	7.3	0.77
αFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	corindon	1565	-	30.5	2.15	14.9	0.97
γFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cubique	1457	-	31.5	2.22		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	spinnelle			44.7	2.10		
TiO <sub>2</sub>	rutile	1830	2700	18.8	1.76		
ZrO <sub>2</sub>	monocl	2715	-	22.0	1.57		
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ricl.	1800	-	53.9	2.47		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	orthorhomb	690	1750	54.2	3.25		
MoO <sub>3</sub>	orthorhomb	795	-	30.7	3.27		
WO <sub>3</sub>	orthorhomb	1473	-	32.4	3.39		

#### II.2.4.2. Température de fusion

Les oxydes formés par réaction de métaux ou d'alliages résistant à la corrosion à haute température possèdent généralement un point de fusion élevé, voire très élevé. Ils restent donc à l'état solide aux températures de service. Cependant, cette règle comporte quelques exceptions.

D'après le tableau (II-3), le MoO<sub>3</sub> et le V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fondent respectivement à 795 °C et 690 °C. Une fois liquides, ces oxydes peuvent dissoudre d'autres oxydes qui eux, résistent normalement à de telles températures. Ils accélèrent ainsi le processus de corrosion la corrosion des turbines à gaz due au V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contenu dans les gaz de combustion constitue un exemple bien connu de cet effet. Cet oxyde fond à 690°C et se décompose au dessus de 1750°C. Lors de la combustion, on le trouve à l'état de gaz. Il peut alors se condenser sur les surfaces métalliques des turbines dont la température est inférieure à celle du gaz.



Le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fond seulement à  $2535^\circ\text{C}$ . Le chrome résiste donc bien à la corrosion à haute température. Il s'agit d'un composant important des superalliages. Toutefois, lorsque la température dépasse  $1000^\circ\text{C}$  et que, simultanément, la pression partielle d'oxygène devient élevée ( $\geq 0.2 \text{ atm}$ ), le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  s'oxyde en  $\text{CrO}_3$ . Or, ce nouvel oxyde s'évapore à  $1000^\circ\text{C}$ . L'alliage perd alors sa résistance à la corrosion [4].

### II.2.4.3. volume molaire

le volume molaire des oxydes diffère en générale de celui des métaux correspondants. Les couches d'oxydes formées subissent donc des contraintes de tension ou de compression qui peuvent provoquer leur fissuration ou leur décollement. Le coefficient de Pilling-Bedworth  $R_{\text{PB}}$  caractérise cette différence de volume molaire :

$$R_{\text{PB}} = \frac{V_{\text{oxd}}}{xV_m} \quad (\text{II.25})$$

Ici,  $V_{\text{oxd}}$  et  $V_m$  représentent respectivement le volume molaire de l'oxyde et du métal et  $x$  désigne le coefficient stoechiométrique qui apparaît dans la réaction (II-1).

En principe, si  $R_{\text{PB}} = 1$ , l'oxyde devrait bien protéger le métal contre a corrosion à haute température, car les contraintes restent très faibles. L'expérience ne confirme que partiellement cette hypothèse. En effet, la valeur du coefficient de Pilling-Bedworth n'est qu'un critère parmi d'autres pour estimer les contraintes. Il ne tient compte ni de la faculté qu'a le système métal-oxyde à diminuer les contraintes par déformation élastique ou plastique, ni de l'influence du mécanisme de croissance. Généralement, le système métal-oxyde accomode plus facilement une différence de volume si l'oxyde croit par diffusion de cations du métal vers la surface extérieure, plutôt que par diffusion d'anions en sens inverse [4].

### II.2.4.4. Coefficient de dilatation

Le rapport  $R_{\text{CD}}$  des coefficients de dilatation d l'oxyde,  $\alpha_{\text{oxd}}$ , et du métal,  $\alpha_m$ , détermine l'intensité des contraintes qui se développent lors des cycles thermiques :

$$R_{\text{CD}} = \frac{\alpha_{\text{oxd}}}{\alpha_m} \quad (\text{II.26})$$



Un oxyde possède généralement un coefficient de dilatation inférieur à celui du métal correspondant. Un refroidissement induit donc des contraintes de compression qui peuvent provoquer un décollement de la couche oxydée du substrat. L'importance de l'effet dépend, entre autres, de la géométrie de la pièce.

#### II.2.4.5. Concentration de défauts ponctuels dans les oxydes stœchiométriques

Les phénomènes de diffusion dépendent, dans les oxydes, de la présence de défauts ponctuels : ions interstitiels et lacunes. Les oxydes stœchiométriques renferment des défauts dits de Frenkel et d'autres dits de Schottky. Ces deux types de défauts, pour un oxyde bivalent de type MO, sont esquissés la figure (II.9). On distingue les différents défauts ponctuels par les symboles indiqués dans le tableau (II-4). Le défaut de Frenkel est composé d'un cation interstitiel  $M_i^{\bullet\bullet}$  et d'une lacune cationique  $V_M''$  ; le défaut de Schottky est constitué d'une lacune cationique  $V_M''$  et d'une lacune anionique  $V_O''$ . En raison de la neutralité électrique de l'oxyde, la concentration de charges négatives et positive associées aux défauts est la même. Ainsi on trouve pour les défauts de Frenkel.

$$C_{M_i^{\bullet\bullet}} = C_{V_M''} \quad (II.27)$$

Et pour les défauts de Schottky,

$$C_{V_M''} = C_{V_O''} \quad (II.28)$$

Dans les oxydes stœchiométriques, la concentration des défauts ne dépend que de la température. Pour les défauts de Frenkel, on a, par exemple :

$$C_{M_i^{\bullet\bullet}} \cdot C_{V_M''} = C_{M_i^{\bullet\bullet}}^2 = C_{V_M''}^2 = K \quad (II.29)$$

Dans cette équation, la constante d'équilibre K vaut:  $K = \exp(\Delta G_f/RT)$ , où  $\Delta G_f$  représente l'enthalpie libre de formation des défauts. On peut formuler des expressions analogues pour les défauts de Schottky et les porteurs de charges électroniques (électrons et trous).

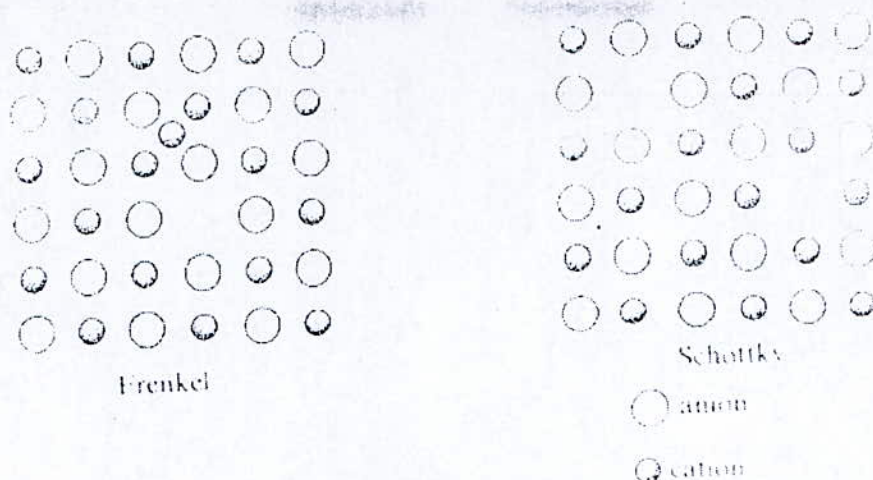


Figure.II-9: défauts ponctuels dans un oxyde MO [4].

#### II.2.4.6. concentration des défauts ponctuels dans les oxydes non stœchiométriques

Les oxydes non stœchiométriques possèdent un léger excès de cations  $M^{n+}$  ou d'anions  $O^{2-}$ . Leur formule générale correspond respectivement à  $M_{1+x}O_v'$  et  $M_{1-x}O_v'$  où  $x$  représente un nombre positif, tel que  $x \ll 1$ . La charge associée à l'excès d'ions est compensée par la présence de charges électroniques.

Ainsi, dans les oxydes  $M_{1+x}O_v'$ , des électrons compensent la charge positive due à l'excès de cations. Ces oxydes sont donc des semi-conducteurs de type n. Exemples : ZnO, CdO, MgO, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>SnO<sub>2</sub>.

Dans les oxydes  $M_{1-x}O_v'$ , ce sont des trous, autrement dit des « absences d'électrons », qui compensent la charge négative due à un excès d'anions. Ces oxydes correspondent donc à des semi-conducteurs de type p. Exemples : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnO, FeO, NiO, CoO, Cu<sub>2</sub>O.

La concentration des défauts ponctuels à l'équilibre dans les oxydes non stœchiométriques varie avec la pression partielle d'oxygène. Pour un oxyde de type n, bivalent, qui contient des cations interstitiels bivalents  $M_i^{2+}$ , l'équilibre avec l'oxygène s'écrit :



La figure (II.10) : représente schématiquement cet équilibre. La condition d'électroneutralité donne :

$$2C_{M_i^{2+}} = C_n \quad (II.31)$$

Ici,  $C_{M_i^{2+}}$  et  $C_n$  désignent respectivement la concentration des cations



interstitiels et des électrons. Vu la faible concentration des défauts, on peut remplacer les activités par les concentrations. La constante d'équilibre correspond à :

$$K = C_{M_i^{\bullet\bullet}} C_n^2 P_{O_2}^{1/2} = 4C_{M_i^{\bullet\bullet}}^3 P_{O_2}^{1/2} \quad (II.32)$$

La concentration de cations interstitiels en équilibre vaut alors :

$$C_{M_i^{\bullet\bullet}} = (K/4)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (II.33)$$

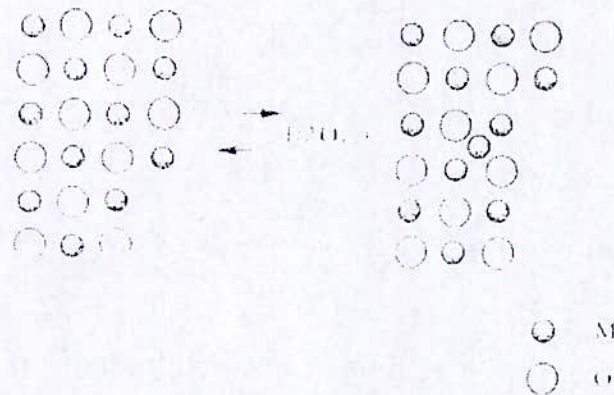
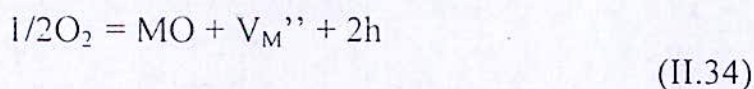


Figure II-10: Equilibre entre un oxyde bivalent de type n et l'oxygène [4].

De façon analogue, pour les oxydes de type p, il existe un équilibre entre l'oxygène et les lacunes cationiques. Pour un oxyde bivalent contenant des lacunes cationiques bivalentes  $V_M''$  (figure II-11) l'équilibre avec l'oxygène s'écrit :



En posant ( $C_p$  indique la concentration de trous)

$$2C_{V_M''} = C_p \quad (II.35)$$

On obtient :

$$K = C_{V_M''} C_p^2 P_{O_2}^{-1/2} = 4 C_{V_M''}^3 P_{O_2}^{-1/2} \quad (II.36)$$

ET

$$C_{V_M''} = (K/4)^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (II.37)$$

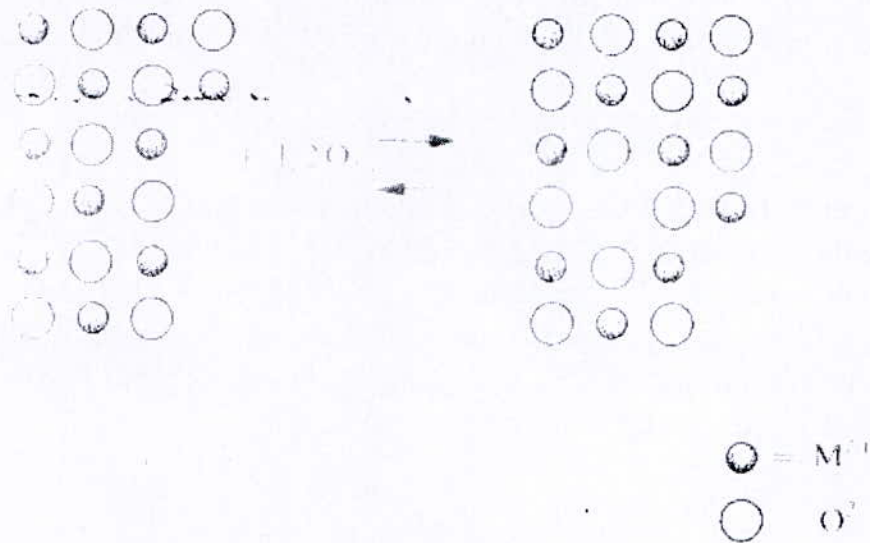


Figure II-11: Equilibre entre un oxyde bivalent de type p et l'oxygène [4].

En conclusion, on observe que la concentration de lacunes cationiques augmente avec la pression partielle d'oxygène dans les oxydes de type n. un raisonnement analogue appliqué aux défauts monovalents dans un oxyde  $M_2O$  montre que :

$$C_{M_i} \propto P_{O_2}^{-1/8} \quad (II.38)$$

ET

$$C_{V_M} \propto P_{O_2}^{1/8} \quad (II.39)$$

#### II.2.4.7. Concentration des défauts ponctuels dans les oxydes dopés

Dans les semi-conducteurs dopés, la concentration de porteurs de charges ne dépend normalement que de la concentration du dopant. Parmi ceux-ci, on distingue les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons. Les accepteurs d'électrons sont des cations qui ont une valence inférieure à celle de l'oxyde de base. Dans un oxyde bivalent de formule  $MO$ , il s'agit de cations monovalents, tels  $Li^+$  ou  $K^+$ . si, dans le réseau d'un oxyde  $MO$ , on remplace un cation  $M^{2+}$  par un accepteur  $Li^+$ , il manque une charge positive. On associe donc au défaut une charge virtuelle négative.

La charge négative due à la présence des cations accepteurs est compensée par la charge positive de cations métalliques supplémentaires, en



position interstitielle. Si  $C_A'$  indique la concentration d'accepteurs, l'expression suivante donne la concentration de cations interstitiels :

$$C_{M_i^{..}} = 1/2C_A' \quad (II.40)$$

Les donneurs d'électron possèdent, au contraire, une valence supérieure à celle de l'oxyde de base. Dans un oxyde bivalent MO, il s'agit de cations trivalents, tels que  $Al^{3+}$  remplace un cation  $M^{2+}$ , une charge virtuelle positive apparaît. Cette charge, associée aux défauts, est compensée par la formation de lacunes cationiques. Si  $C_D'$  désigne la concentration de donneurs, la concentration de lacunes cationiques vaut :

$$C_{V_M^{..}} = 1/2C_D' \quad (II.41)$$

En résumé, la concentration des défauts ponctuels dans les oxydes stœchiométriques ne dépend que de la température, alors que dans les oxydes non stœchiométriques, elle dépend aussi de la pression partielle d'oxygène. Enfin, dans les oxydes dopés, elle est fixée par la concentration des dopants [4].

# Chapitre III

## Techniques expérimentales



### III. Technique expérimentales

La compréhension des mécanismes de corrosion sèche nécessite la mesure des vitesses de réaction et l'étude de leur évolution avec les paramètres intensifs des systèmes considérés (température, pressions partielles, composition des matériaux). Le dispositif expérimental adapté comporte donc un réacteur à température et pressions partielles contrôlées. En outre, la caractérisation des couches de corrosion met en œuvre de nombreuses techniques physico-chimiques permettant la détermination de la nature des produits formés, de leur épaisseur, de leur adhérence et de leur état mécanique.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail, ainsi que le dispositif mis en œuvre pour réaliser les oxydations, et les techniques de caractérisation utilisées.

#### III.1 Les matières premières

##### III.1.1 Les échantillons

###### III.1.1.1. Les aciers inoxydables ferritiques

Ce sont des aciers inoxydables ferritiques, stabilisés au titane. Nous avons choisi trois compositions d'aciers, avec des teneurs en chrome variant de 15 à 18 %.

Dans cette étude on a trois nuances sont Fe18, Fe17T\*, Fe17T.

*Intérêt de la stabilisation :* nous avons choisi de travailler sur des aciers inoxydables ferritiques stabilisés. Les nuances ferritiques sont en effet les plus adaptées pour une utilisation cyclique à haute température de type du fait d'un coefficient d'expansion thermique plus faible de la phase ferrite ( $\alpha$ ) par rapport à la phase austénite ( $\gamma$ ). La différence entre le coefficient de dilatation thermique de l'oxyde et celui du substrat métallique étant alors plus faible, les contraintes sont plus faibles, et le risque d'écaillage de l'oxyde diminue.

Les échantillons utilisés pour effectuer les différentes analyses, ont été découpés à partir de tôles d'épaisseur de 1 mm. Les dimensions des échantillons sont de tailles différentes, suivant le type d'analyse :

- pour l'analyse métallographique :  $(15 \times 15 \times 1) \text{ mm}^3$
- pour l'analyse de thermogravimétrie :  $(10 \times 20 \times 1) \text{ mm}^3$
- pour les analyses de diffraction de R .X :  $(15 \times 15 \times 1) \text{ mm}^3$
- pour l'analyse au MEB :  $(12 \times 12 \times 1) \text{ mm}^3$



### III.1.2. Gaz utilisé

Nos échantillons sont oxydés sous oxygène sec qui est dilué dans de l'argon afin d'obtenir la pression de gaz oxydant voulu. Il faut veiller à ce que notre atmosphère oxydant ne soit pas polluée par d'autres gaz. C'est pourquoi l'argon et l'oxygène soient des gaz de laboratoire et non des gaz industriels.

La composition des gaz utilisés, Alphagaz<sup>®</sup> Ar<sub>2</sub> et Alphagaz<sup>®</sup> O<sub>2</sub>N48(air liquide) sont données dans les tableaux III-1 et III-2.

Tableau III-1 impuretés contenues dans l'argon Alphagaz<sup>®</sup> Ar<sub>2</sub> (selon air liquide).

	H <sub>2</sub> O	CO	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
ppm	< 0.5	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1

Tableau III-2: impuretés contenues dans l'oxygène Alphagaz<sup>®</sup> O<sub>2</sub>N48 (selon air liquide).

	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Gaz rares	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
ppm	< 2	< 0.2	< 6	< 8	< 0.2	< 0.2	< 0.1

### III.2 Observation métallographique au microscope optique

L'analyse métallographique des échantillons à leur état de livraison est effectuée pour observer l'aspect microstructural des échantillons qui ont subi une préparation des surfaces par polissage de la manière suivante :

1. un polissage sous eau sur papier SiC jusqu'au grade 1200 SiC (1200 grains de carbure de silicium par unité de surface).
2. un nettoyage aux ultrasons dans l'éthanol et séchage.
3. un polissage plus fin par une pâte diamanté, de différentes granulométries (6, 1 puis 0.5 µm) sur un drap imbibé d'une huile métallographique.
4. un polissage de finition avec l'alumine sur un feutre.

Après un nettoyage aux ultrasons dans l'éthanol et un séchage, les échantillons seront prêts pour l'observation au microscope optique, et cela après une attaque chimique. Nous avons utilisé deux réactifs pour révéler la microstructure. Le premier est un dérivé du glycerégia et le second réactif utilisé est le vilella. La composition et le rôle de chacun de ces deux réactifs sont élucidés dans le tableau III-3.



Tableau III-3 : composition et effets des réactifs d'attaque chimique pour l'observation métallographique.

Réactif	Composition	Rôle
Dérivé du glycergia	10 ml HNO <sub>3</sub> 10 ml d'acide acétique 10 ml HCL 2 gouttes de glycérol	Utilisé pour la majorité des aciers inoxydables, attaque la phase $\sigma$ et délimite les carbures.
Vilella	1 g d'acide picrique 5 ml HCL 100 ml d'éthanol	Utilisé pour les aciers inoxydables, il délimite les particules de la deuxième phase (carbures) et attaque aussi la martensite.

### III.3. Thermogravimétrie

La technique la plus adaptée pour la détermination de la cinétique d'oxydation est l'analyse thermogravimétrique. Cette dernière permet l'enregistrement continu de la variation du poids, en fonction du temps, d'un échantillon au cours d'une oxydation à haute température.

L'oxydation se fait par diffusion du gaz oxydant à l'intérieur de la couche d'oxyde formé en surface du substrat. Cela engendre une réduction du volume de l'agent oxydant. Ainsi, il existe une autre méthode, dite volumétrique, qui permet de poursuivre la variation du volume du gaz oxydant consommé qui est déterminé par la variation de son volume à pression constante dans une enceinte close.

#### III.3.1. mode opératoire

L'enceinte réactionnelle est constituée d'un tube en quartz, placé dans un four. La température est contrôlée par un thermocouple chromel/alumel placé à la hauteur de l'échantillon. Celui-ci est suspendu par une tige en quartz, de manière à se trouver au centre du four. Après un balayage d'argon, l'enceinte réactionnelle est placée sous vide secondaire pendant 12 à 15 heures, afin d'éliminer toute trace de gaz et d'éviter toute pollution. La montée en température s'effectue sous vide, puis les gaz choisis sont introduits dans l'enceinte : l'argon tout d'abord afin de revenir à la pression atmosphérique, puis le gaz oxydant O<sub>2</sub>. L'enregistrement de la cinétique débute dès l'introduction du gaz oxydant. Les variations de masse sont enregistrées toutes les 15 minutes. La sensibilité de la balance est de l'ordre de 50  $\mu\text{g}$  [9].

### III.3.2. Exploitation des courbes, détermination des constants paraboliques d'oxydation

Les cinétiques d'oxydation des aciers inoxydables suivent classiquement des lois de type parabolique où  $k_p$ , le constant parabolique d'oxydation, caractérise la vitesse de réaction (III-1). Dans notre cas, cette loi est effectivement suivie tout au long du stade protecteur.

$$\left( \frac{\Delta m}{s} \right)^2 = k_p \cdot t \quad \text{(III-1)}$$

Cette constante est classiquement déterminée par la régression linéaire de la fonction  $(\Delta m/s)^2 = f(t)$ , mais il est également possible d'utiliser la fonction  $\left( \frac{\Delta m}{s} \right) = f(\sqrt{t})$ .

Cette deuxième méthode permet de déterminer plus précisément la valeur du constant parabolique d'oxydation du stade stationnaire. En effet, pour la plupart des matériaux métalliques, l'état stationnaire correspondant à la cinétique parabolique est généralement établi après une période transitoire de vitesse plus élevée, correspondant à l'établissement d'une couche d'oxyde non protectrice. La variation de masse totale est alors :

$$\Delta m = \Delta m_i + \Delta m_p \quad \text{(III-2)}$$

Avec  $\Delta m_i$  : variation de masse correspondant à la période transitoire, de durée  $t_i$

$\Delta m_p$  : Variation de masse additionnelle correspondant au stade stationnaire pour un temps  $t_p$

la variation de masse pour le stade stationnaire est alors telle que :

$$(\Delta m - \Delta m_i)^2 = k_p \cdot (t - t_i) \quad \text{(III-3)}$$

On peut montrer, comme cela est illustré sur la figure (III-1), que la constante parabolique apparente  $k'_p$  ( $k'_p = d\Delta m^2/dt$ ) déterminée dans la représentation  $\Delta m^2 = f(t)$  reste sensiblement différente de  $k_p$  pendant un temps plus long que celle déterminée à partir de la représentation  $\Delta m = f(t^{1/2})$  ( $k'_p =$



$d\Delta m/dt^{1/2}$ ). Il est donc nécessaire d'effectuer des tests beaucoup plus longs pour déminer précisément la valeur de la constante parabolique par la méthode "classique" utilisant la fonction  $(\Delta m/s)^2 = f(t)$ . Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter à l'annexe A [8].

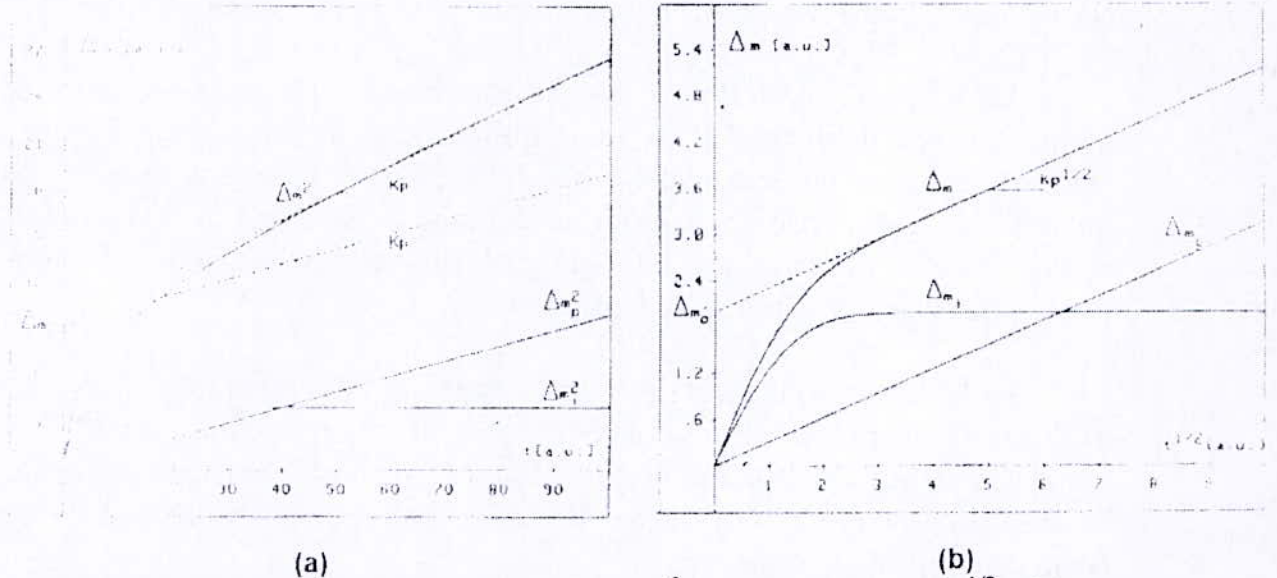


Figure III-1: représentation graphiques en  $\Delta m^2 = f(t)$  (a),  $\Delta m = f(t^{1/2})$  (b), pour des valeurs théoriques  $k_p$ ,  $\Delta m$ ,  $t_i$ , égales respectivement à 0.1, 2, 10 [8].

A partir des mesures de prise de masse, il est possible d'évaluer l'épaisseur de chromine formée. En se basant sur des relations entre la prise de masse d'oxygène mesurée par ATG et la prise de masse d'oxyde, on obtient :

$$e(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.607 \cdot \frac{\Delta m}{s} \quad (\text{III-4})$$

Avec  $e(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  : Epaisseur de l'oxyde (cm)

$\Delta m/s$  : prise de masse en oxygène mesurée par ATG ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

Les détails de ce calcul sont présentés en annexe B.

### III.4 Dispositif expérimental d'oxydation

Le montage réalisé pour l'oxydation des échantillons est composé de deux parties :

- la partie d'apport de gaz ( $\text{O}_2 + \text{Ar}$ ) ;
- la partie d'oxydation proprement dite, constituée par l'enceinte réactionnelle du four ;

### III.4.1 Conditions expérimentales

Dans le but de minimiser les erreurs des résultats, les conditions expérimentales doivent être identiques pour chaque essai d'oxydation. Pour une étude spécifique visant à étudier l'influence de la température, nous avons choisi de la faire varier en prenant les valeurs suivantes : 850°C, 950°C, 1050°C.

La pression partielle d'oxygène est choisie classiquement égal à 150 mbar. Ainsi le débit total d'oxygène qui traverse le four est de 300cm<sup>3</sup>/min (18L/h). cette valeur est choisie car elle est suffisamment élevée pour la quantité de gaz consommée pour la formation de l'oxyde reste faible par rapport à celle passant dans la veine gazeuse, mais également suffisamment faible pour que le régime reste laminaire.

Les échantillons sont introduits dans le four et placés dans la zone isotherme au centre du four grâce à une tige étalonnée en fonction du profil de température qui existe dans le four. Ils sont disposés verticalement dans le sens du flux gazeux afin d'oxyder de façon identique leurs deux faces, sur un porte échantillon en alumine.

Pour chaque manipulation plusieurs échantillons sont placés simultanément dans le four, afin de s'assurer d'avoir suffisamment de matière pour réaliser les différentes caractérisations.

### III.4.2 Dispositif d'oxydation

L'oxydation des échantillons est réalisée grâce au montage de la figure (III-2).

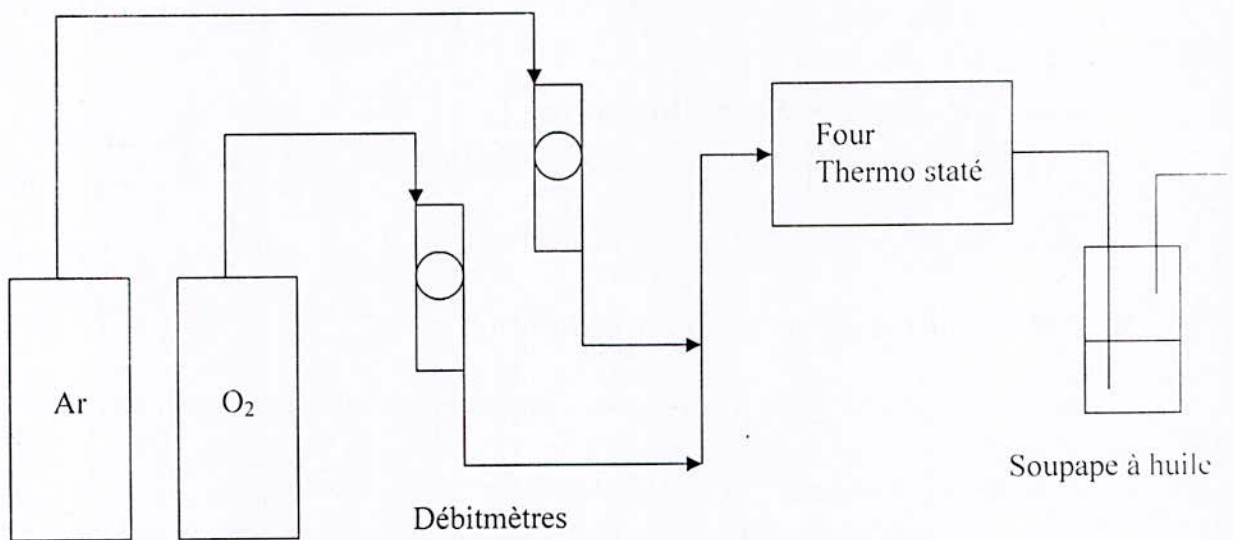


Figure III-2 : dispositif expérimental pour l'oxydation en oxygène [10].



Le débit de gaz introduit dans l'enceinte du four est fixé au moyen d'un débitmètre à bille de marque BROUXE. Le gaz d'oxygène est mélangé à l'argon de manière à avoir la pression atmosphérique à l'intérieur de chambre réactionnelle du four. Ce mélange est réalisé à l'entrée du four.

A la sortie du four nous avons placé une soupape à l'huile pour éviter les retours d'air. Après un balayage à l'argon, l'enceinte réactionnelle est placée sous vide secondaire afin d'éliminer toute trace de gaz et d'éviter toute pollution. La montée en température s'effectue sous vide, puis les gaz choisis sont introduits dans l'enceinte. L'argon tout d'abord afin de revenir à la pression atmosphérique, puis l'oxygène [10].

### III.5 Techniques de caractérisation

Les couches d'oxyde formées sur les aciers inoxydables ferritiques ont été caractérisées par différentes techniques, fournissant ainsi des informations complémentaires à l'étude cinétique, concernant leur composition (DRX, MEB, EDS), leur structure (MEB). Ces informations permettent de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu lors de la croissance de ces couches.

#### III.5.1. Analyse de phases par diffraction des rayons X

Nous avons effectué une analyse par diffraction des rayons X sur des couches d'oxydes obtenues sous 150 mbar d'oxygène à 900 °C afin de déterminer les oxydes présents dans la couche formée.

##### III.5.1.1. Conditions de diffraction. Loi de Bragg

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde  $\lambda$ ) tombe sur un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction est illustrée sur la figure (III-3) et connue sous le nom de *loi de Bragg* qui s'exprime sous la forme :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

(III-5)

Avec

$d$  distance entre deux plans réticulaires consécutifs,

$\theta$  Angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

$n$  nombre entier appelé *ordre de la réflexion*.

Cette loi montre que, pour un matériau donné et un faisceau de rayons X monochromatiques, il n'y aura diffraction des rayons X que pour des angles d'incidence  $\theta$  bien déterminés. Ces angles sont en relation avec les distances entre les plans réticulaires produisant les réflexions.

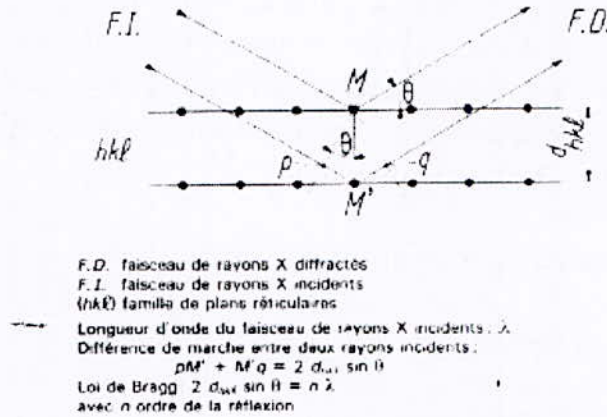


Figure III-3 : Loi de Bragg [3].

### III.5.1.2. Remarques sur la loi de Bragg

On peut montrer que lorsque l'angle d'incidence est différent de  $\theta$ . Il y a annihilation complète, par interférence, des rayonnements diffusés. Un cristal ne donne naissance à un faisceau diffracté que lorsque la condition de Bragg est satisfaite.

#### Notation des réflexions :

le nombre  $n$  est l'ordre de la réflexion. Une réflexion du premier ordre sur des plans réticulaires (h k l) se dénommera h k l. Une réflexion du deuxième ordre se dénommera 2h 2k 2l. On peut donc avoir pour les réflexions un ensemble de trois nombres ayant un diviseur commun. La valeur de ce diviseur donne l'ordre  $n$  de la réflexion.

En radiocristallographie, on utilise constamment la formule de Bragg. L'angle

$\theta$  Est en général une donnée de l'expérience, et connaissant  $\theta$  on peut calculer la valeur de  $d$ . Dans les tables internationales de cristallographie (tome II), on trouve des tableaux et abaquages donnant les valeurs de  $d$  en fonction de  $\theta$  et  $\lambda$  [3].



### III.5.1.3. Intensité des réflexions

Pour une intensité incidente  $I_0$ , l'intensité  $I$  des rayons X diffractés dépend principalement:

- de l'angle de Bragg  $\theta$  et de la longueur d'onde  $\lambda$ ;
- de la répartition des atomes dans la maille élémentaire (facteur de structure);
- du volume  $V$  du matériau irradié ;
- de l'état de perfection du réseau cristallin.

La mesure des intensités diffractées est indispensable, dans de très nombreuses applications de la radiocristallographie, à la description de la structure des matériaux métalliques (identification et dosage des phases, description de la texture cristallographique, etc.)[3].

### III.5.1.4. Identification des phases d'un alliage

C'est l'application la plus importante des rayons X dans un laboratoire de métallographie. A chaque phase cristalline, correspond un spectre de Debye-Scherrer bien défini qui constitue sa fiche d'identification. Le mélange de plusieurs phases donne un spectre qui est la superposition des spectres de chaque phase. Il existe des fiches, par exemple le fichier édité par l'ASTM (American Society for Testing Materials, où sont répertoriés un grand nombre de spectres de corps connus en fonction des 3 à 7 plus fortes réflexions par distances réticulaires décroissantes. L'identification des phases est faite par comparaison du diagramme de diffraction avec les diagrammes types indiqués sur les fiches. En pratique, la procédure à employer, illustrée sur le tableau (III-4), est la suivante :

- on mesure la position des raies de diffraction et l'on calcule les valeurs de  $d$  ;

- on évalue à l'œil, ou mieux à l'aide d'un microphotomètre, ou par simple lecture sur un enregistrement diffractométrique, l'intensité relative des diverses raies ;

- on fait l'identification des phases présentes à l'aide du fichier ASTM ; celui-ci comporte deux types de classement : un dans lequel les corps connus sont classés par ordre alphabétique (à utiliser de préférence lorsque l'on soupçonne la nature de ce que l'on doit trouver), et l'autre dans lequel les corps sont classés par valeurs décroissantes de  $d$  ; il faut alors prendre les trois raies les plus intenses du diagramme, rechercher le groupe de pages du catalogue ASTM où la raie la plus intense se place dans la première colonne, rechercher ensuite dans la seconde colonne la raie d'intensité immédiatement plus faible et ainsi de suite ; on trouve ainsi dans l'avant-dernière colonne le numéro de la fiche du corps en question ; s'il y a plusieurs phases, on recommence l'opération précédente avec les raies non éliminées par la



première identification (attention : des raies relatives à des phases différentes peuvent se superposer)[3].

### **III.5.2. Microscopie électronique à balayage**

L'étude de la morphologie de la couche comprend d'une part une étude de surface, afin de déterminer la morphologie superficielle (taille des grains, ondulation de surface, écaillage, etc...). Et d'autre part une étude en coupe, afin de mesurer l'épaisseur de la couche formée, d'étudier sa microstructure en épaisseur, et d'observer l'interface métal/oxyde.

Ces deux études sont réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les échantillons sont observés en l'état pour l'étude de surface. Par contre, avant l'examen en coupe, ils sont fracturés au milieu afin de s'affranchir des effets de bord. Un tel procédé a pour avantage par rapport à une coupe polie de permettre l'observation de la microstructure de l'oxyde. Les aciers inoxydables sont ductiles. Ils doivent être trempés pendant 15 minutes dans l'azote liquide avant d'être fracturés au moyen de deux pinces [12].

#### **III.5.2.1. Principe de la méthode**

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (figure III-5) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.



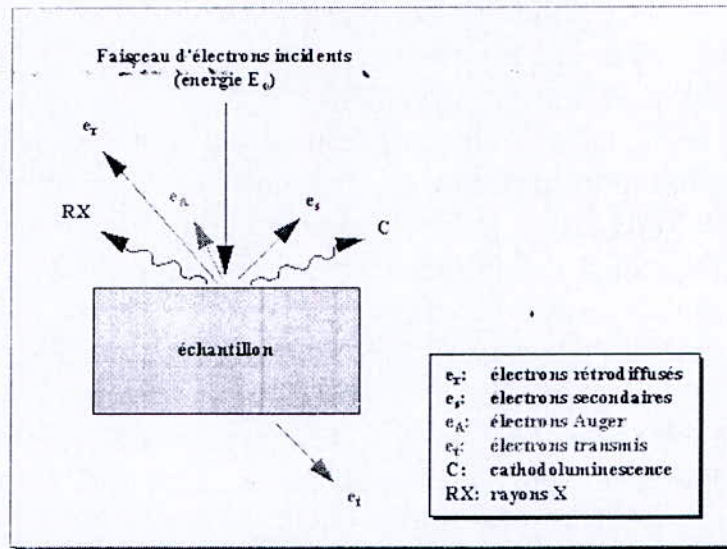


Figure III-5 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [12].

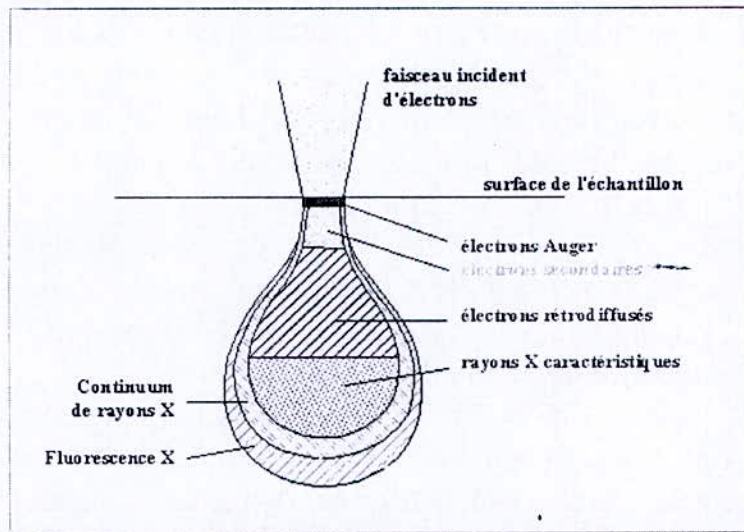


Figure III-6 : Poire de diffusion [12].

L'image obtenue au MEB n'est pas une image stigmatique formée par une lentille mais est le résultat de la détection des différentes particules émises après interaction avec la matière.

- Emission des électrons secondaires

Les électrons secondaires émis par l'échantillon sont détectés par un ensemble scintillateur- photomultiplicateur. Le signal électrique obtenu étant amplifié pour former une image. Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'état de surface de l'échantillon massif considéré. Le grandissement des images peut être adapté à la nature des détails présents sur la surface des échantillons et les électrons rétrodiffusés émis par l'échantillon et dont l'intensité est proportionnelle aux numéros atomiques des éléments constituant le matériau. Ce type d'émission permet de mettre en évidence un contraste qualitatif de phases au niveau des échantillons.

L'analyse chimique des échantillons peut être complétée par détecteur X à dispersion d'énergie (EDS) couplé à des calculateurs qui permettent de faire des analyses qualitatives à l'aide de programmes appropriés. Le principe de cette méthode est décrit ci-dessous [12].

### III.5.2.2. Principe de l'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS).

Lorsqu'un faisceau d'électrons. Accéléré sous plusieurs kilovolts, rencontre un solide, des rayons X caractéristiques des atome de l'échantillon sont produits. A partir de ces rayons X, deux mesures peuvent être faites :

- celle de la longueur d'onde de chaque raie caractéristique correspondant à chaque élément afin d'obtenir une analyse qualitative.
- celle de nombre de photons émis par seconde pouvant permettre d'accéder à la nature en élément émettant.

Le volume analysé et l'intensité des rayons X émis dépendent de :

- L'énergie de faisceau d'électrons.
- L'énergie (longueur d'onde) des rayons X étudiés.
- La masse atomique locale de l'échantillon.

Le volume d'analyse est en générale d'un micron cube, le comptage des rayons X se fait grâce à un détecteur constitué d'une plaque de silicium au lithium sur laquelle deux couches d'or été déposées de part et d'autre qui vont jouer le rôle d'électrode. Une fenêtre de béryllium permet d'isoler le détecteur de l'échantillon pour éviter toute contamination des couches d'or. Cette fenêtre absorbe une certaine quantité de rayons, ce qui peut être gênant dans le cas d'analyse d'éléments légers. Cependant, pour accéder à ces éléments, on réduit généralement l'épaisseur de la fenêtre.



La tension d'accélération était fixée à 200 kV et la taille de sonde habituellement utilisée variait de 100 à 300 nm. Le système est relié à un ordinateur dans le quel sont stockés les spectres énergétiques de tous les éléments. Il est donc facile pour l'ordinateur d'identifier l'élément donnant un pic dans le spectre enregistré ou d'indiquer sur le spectre où se trouve l'élément présumé. Pour limiter le bruit de système et préserver le détecteur, il faut maintenir ce dernier dans l'azote liquide à 77 °K.

Cette technique nous a permis d'analyser les éléments présentes aux joints de grains après oxydation [7].

### III.5.2.3. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont, eux, émis par les couches profondes du solide bombardé. Ils perdent leur énergie au cours du trajet qui les mène à la surface et seuls ceux qui sont produits dans les quelques fractions de nanomètre sous cette surface s'échappent du solide. Leur énergie est faible (50 eV) ; elle est fonction des propriétés topographiques de la surface et de la composition. On courbe parfois leur trajet vers le détecteur en appliquant un champ magnétique perpendiculaire à leur trajectoire. Cela permet d'exacerber le contraste topographique qui fait le succès de la technique MEB. On peut alors obtenir de superbes images à des grossissements allant, en routine, jusqu'à 10000.

# Chapitre IV

## résultats et interprétation



## IV. Résultats et interprétation

### IV.1. Caractérisation des échantillons à l'état de livraison

#### IV.1.1. Elaboration des échantillons

Les échantillons sur lesquels nous avons étudié l'effet de l'oxydation à haute température sont trois nuances d'aciers inoxydables ferritiques. Ces derniers sont issus d'une coulée au laboratoire du centre de recherche d'Ugine Savoie Imphy.

Le cycle de traitement qu'a subi le lingot obtenu de ces coulées est le suivant :

- Laminage à chaud ;
- Recuit intermédiaire en bain de sels fondus à 750 °C pendant 6 heures ;
- Laminage à froid ;
- Recuit final en bain de sels fondus à 750 °C pendant 5 heures.

Le produit final est sous forme de tôles d'épaisseur de 1 mm et 0,15 mm, dont on a découpé nos échantillons. Il y a lieu de noter que seul les tôles d'aciers AISI 430 ont été laminées jusqu'à 0,15 mm pour étudier l'influence de l'épaisseur du substrat [7] [9] [10].

Tableau IV-1 : analyse en pourcentage massique des éléments d'alliages des aciers inoxydables ferritiques.

Désignation AISI Eléments	Grade 430 <sub>Ti</sub>	Grade 430	Grade 409
C	0.025	0.037	0.072
Si	0.312	0.330	0.531
Mn	0.409	0.431	0.207
Ni	0.114	0.109	0.072
Cr	15.98	16.59	11.54
Mo	0.013	0.105	0.005
S	0.0013	0.001	0.0052
P	-----	-----	0.016
Al	0.037	0.047	0.007
N	0.013	0.034	0.01
Ti	0.387	0.007	0.179
Nb	<0.002	<0.002	-----



### IV.1.2. Analyse chimique des échantillons

L'analyse des éléments d'alliages présents dans les différentes nuances est donnée par spectrométrie à décharge lumineuse dont les résultats sont au tableau (IV-1).

Parmi les éléments d'alliage, on note la présence du silicium à une teneur de 0.3% pour les nuances AISI 430 et 430<sub>Ti</sub> et de 0.5% pour la nuance AISI 409. Cet élément favorise la résistance à l'oxydation en formant une couche barrière de silice à l'interface métal/oxyde. La teneur en soufre a été minimisée (<0.001%), considéré comme élément néfaste pour l'aspect des couches d'oxydes et la résistance à l'oxydation thermique [7].

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, le titane est un élément alphasé et stabilisateur de la ferrite. Cet élément est présent dans l'une des nuances que nous allons étudier. Celui-ci induit des modifications dans la cinétique d'oxydation, dans la microstructure et dans la nature des couches d'oxydes qui se forment à haute température. Il est donc important d'apporter éventuellement un complément sur l'effet du titane.

Pour cette raison nous avons effectué notre étude sur deux nuances ferritiques qui portent presque la même configuration d'éléments d'alliages, l'une stabilisée au titane (AISI 430<sub>Ti</sub>) et l'autre nuance (AISI 430) non stabilisée. Une autre nuance ferritique (AISI 409) est présente parmi les aciers que nous allons étudier. Cette dernière est pauvre en chrome par rapport aux deux autres mais avec une faible augmentation en silicium. Cette nuance est choisie pour étudier l'effet de chrome en faisant une comparaison entre sa tenue à l'oxydation et celle du AISI 430 qui est plus riche en chrome mais avec une teneur plus faible en silicium [7].

### IV.1.2. Caractérisation métallographique

L'observation au microscope optique des trois nuances à l'état brut, illustrée par les figures (IV-1, IV-2, IV-3), montre qu'ils possèdent des microstructures polygonales de taille homogène. Suite à la composition chimique des échantillons qui est pauvre en éléments gammagènes et riche en éléments alphasés, on peut dire que ces derniers sont effectivement des aciers inoxydables ferritiques.

Pour les trois nuances (AISI 430, AISI 409, AISI 403Ti) on observe des précipités, probablement des carbures, dispersés dans toute la matrice. Comme la montre la figure (IV-3), la nuance AISI 430Ti présente une structure polygonale plus fine que celle de l'acier AISI 430. Cette finesse est sans doute due au titane, qui est un élément carburigène. Les carbures de



titane qui se forment aux joints de grains ne favorisent pas le grossissement du grain.

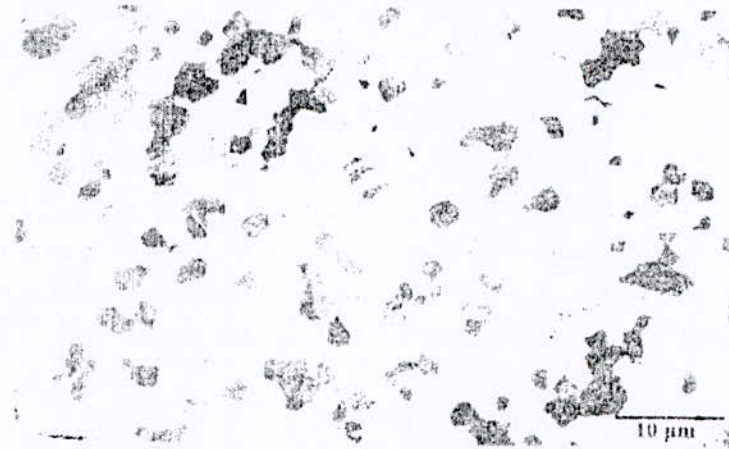


Figure IV-1: observation au microscope optique de l'acier inoxydable AISI 430 à l'état de livraison à partir d'une tôle de 1 mm d'épaisseur, attaqué au glyceresia[7].



Figure IV-2: observation au microscope optique de l'acier inoxydable AISI 409 à l'état de livraison à partir d'une tôle de 1 mm d'épaisseur, attaqué au glyceresia [7].

## IV.2. Cinétique d'oxydation

L'oxydation d'un alliage fer-chrome, plus particulièrement d'un acier inoxydable contenant suffisamment de chrome pour former une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  suit une loi approximativement parabolique avec des variations de la constante parabolique  $k_p$  en fonction de la température, de la teneur en éléments d'alliage, et de la structure (ferritique ou austénitique) de l'acier.



Figure IV-3 : observation au microscope optique de l'acier inoxydable AISI 430<sub>Ti</sub> à l'état de livraison à partir d'une tôle de 1 mm d'épaisseur, attaqué au glyceresia [7].

#### IV.2.1. Influence du temps

Les aciers inoxydables sont des matériaux passivables, caractérisés par une vitesse d'oxydation qui diminue avec le temps. Ceci est dû à la formation d'un oxyde protecteur en surface, majoritairement composé d'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui agit comme une barrière et ralentit l'oxydation du métal sous-jacent.

La cinétique de formation de cet oxyde protecteur suit le plus souvent une loi parabolique du type :

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = k_p \times t \quad (\text{IV-1})$$

Où  $\Delta m$  représente la prise de masse,  $A$  l'aire de l'échantillon,  $t$  le temps  $k_p$  la constante parabolique d'oxydation.

Pratiquement les aciers inoxydables ferritiques, s'oxydent suivant une loi parabolique. Dans ces conditions la couche d'oxyde formée s'épaissit en fonction du temps, ce qui implique que la distance de diffusion augmente et la vitesse d'oxydation ralentit. De cette constatation on peut dire que la vitesse d'oxydation est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde.

#### IV.2.2. Influence de la température

Nous avons pu mettre en évidence l'évolution de la microstructure du AISI 430 après 32 heures d'oxydation aux températures de 900°C et 950°C figure IV-4.



Comme illustré sur la figure IV-4, nous remarquons qu'il existe un grossissement du grain aux deux températures. Le grossissement du grain est beaucoup plus important à la température de 950°C qu'à 900°C. En comparaison avec l'état de livraison, dont le diamètre moyen est de 2.5µm alors qu'à la température de 900°C et de 950°C les diamètres moyens sont respectivement de 70 µm et de 85 µm. Sachant bien qu'il existe une hétérogénéité dimensionnelle de différentes plages [8].

Pour des durées de 32 heures à la température de 950 °C certains grains prennent des dimensions exagérées et à travers leur joint de grains compressent les autres grains, les empêchant ainsi de grossir de façon identique. Les joints de grains sont plus apparents.

Les nuances F18, F17T, F17basTi s'oxydent à des températures 850, 950, 1050°C. Les figures (IV-5, IV-6, IV-7) représentent les cinétiques d'oxydation à ces trois températures pour chaque nuance.

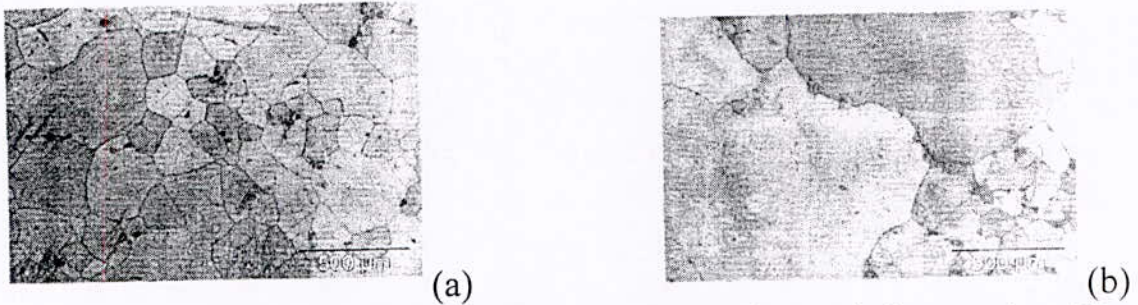


Figure IV-4 : micrographie de l'acier AISI après oxydation pendant 32 heures, (a) à 900°C, (b) à 950°C [8].

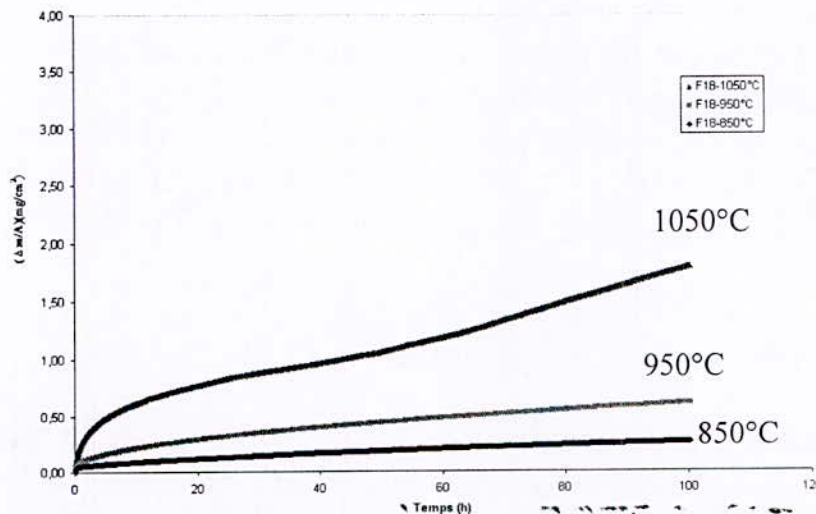


Figure IV-5 : courbes cinétiques de l'oxydation de l'acier inoxydable F18 à 850, 950, 1050 °C, sous 150 mbar d'O<sub>2</sub>.

Les nuances ferritiques présentent à 850, 950, 1050°C des couches d'oxydes protectrices principalement constituées de chromine. Les cinétiques de croissance de ces couches sont de type parabolique et l'exploitation des courbes représentant le gain de masse en fonction de la durée d'oxydation nous permet de déduire les valeurs des constantes cinétiques  $K_p$  telle que :

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = K_p t \quad (IV-2)$$

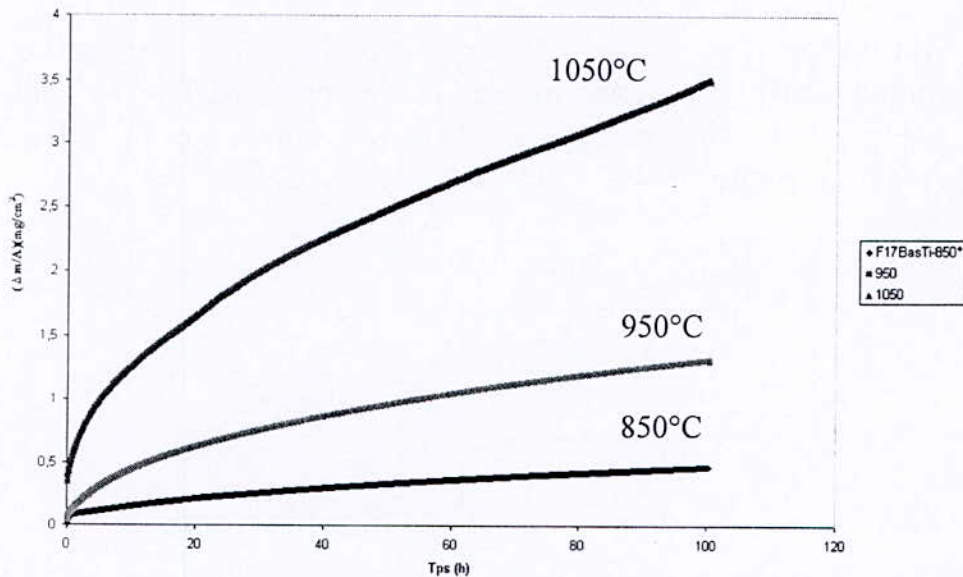


Figure IV-6 : courbe cinétique de l'oxydation de l'acier inoxydable F17bas Ti à 850, 950, 1050°C, sous 150 mbar d'O<sub>2</sub>.

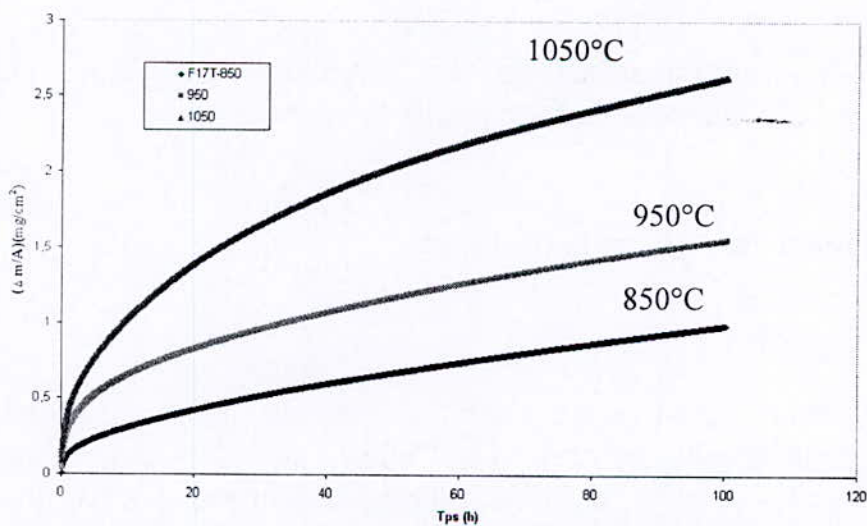


Figure IV- 7 : courbe cinétique de l'oxydation de l'acier inoxydable F17T à 850, 950, 1050°C, sous 150 mbar d'O<sub>2</sub>.



On remarque qu'il n'y a pas une grande différence entre les deux température (850°C et 900°C), où on compte une différence de 0.26 mg/cm<sup>2</sup> au bout de 32 heures d'oxydation. Alors qu'à la température de 950°C, on remarque une différence plus accentuée, où on a trouvé une différence de 2.65 mg/cm<sup>2</sup> par rapport à 900°C.

Ainsi, nous recommandons que la température d'utilisation ne doive pas dépasser 900°C, même pour l'acier AISI 430<sub>Ti</sub>(F17T) qui est plus résistant.

La vitesse d'oxydation augmente avec la température et La constante parabolique varie en fonction de la température en suivant une loi d'Arrhenius, avec une énergie d'activation apparente  $E_a$  différente pour chaque nuance figure (IV-8).

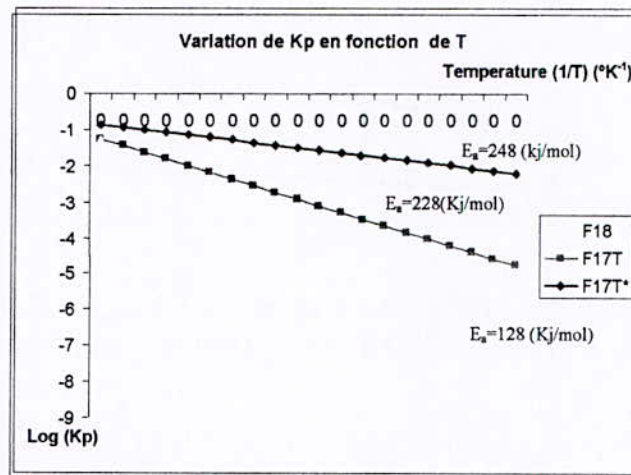


Figure IV-8 : variation des constantes d'oxydation paraboliques des trois nuances en fonction de la température.

### IV.2.3. Influence des éléments d'alliage

#### a) Le chrome

L'augmentation de sa teneur permet un apport suffisant en surface pour former une couche continue de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Celle-ci agit alors comme barrière de diffusion pour les ions fer, entraînant ainsi l'absence de ses oxydes du film, ainsi qu'une diminution de la vitesse d'oxydation.

#### b) Le silicium



Le silicium est un élément d'alliage intéressant du fait des propriétés de son oxyde  $\text{SiO}_2$ , très stable et protecteur. La présence de silice dans la couche d'oxyde, à l'interface métal/oxyde, permet une diminution de la constante d'oxydation.

Mais l'ajout de silicium dans l'acier altère considérablement les propriétés mécaniques du métal de base, et induit des problèmes de forgeabilité et de soudabilité des pièces. C'est pourquoi on l'associe souvent en petite quantité au chrome afin d'augmenter son efficacité. C'est ce qu'on appelle l'effet « 3<sup>ème</sup> élément » : un élément (Cr) avec une affinité pour l'oxygène comprise entre celle de l'alliage (base Fe) et celle de l'élément formant l'oxyde protecteur (Si) peut favoriser l'établissement de la couche protectrice ( $\text{SiO}_2$ ) avec un niveau moindre de l'élément correspondant.

La quantité de silicium nécessaire pour former  $\text{SiO}_2$  diminue donc lorsque la teneur en chrome de l'alliage augmente. De plus, la présence de chrome dans l'alliage empêche la formation de Fayalite  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , qui est une très mauvaise barrière de diffusion.

Il est admis que la présence de silicium dans l'alliage entraîne un enrichissement de cet élément à l'interface métal/oxyde. Cet enrichissement se manifeste de plusieurs manières : oxydation interne, îlots de  $\text{SiO}_2$  se développe en effet à partir d'un petit nombre de nucléine. L'établissement, puis la croissance de la couche d'oxyde sont donc très lents.

La silice formée peut avoir plusieurs effets :

- Formation d'une barrière de diffusion qui diminue la valeur de la constante d'oxydation (déterminée par la diffusion du Cr dans la couche d'oxyde), et empêche l'oxydation interne du chrome.
- Diminution de l'activité de l'oxygène à l'interface métal/oxyde, qui devient insuffisante pour permettre la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . on a donc une oxydation préférentielle du silicium par rapport au chrome.
- Ancrage de la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par les particules de  $\text{SiO}_2$  ou les siliciures formés par oxydation interne.
- Constitution d'un germe pour la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

C'est souvent le premier point qui est évoqué pour expliquer la diminution de la vitesse d'oxydation du métal.

Les effets positifs de l'addition de silicium sont cependant limités à une certaine teneur située autour de 1%. Au-delà de cette composition, la couche de  $\text{SiO}_2$  ne se forme plus, du fait de la précipitation d'espèces complexes du type  $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{Si}(\text{C},\text{N})$ . De plus, une trop forte addition de silicium peut détériorer les propriétés mécaniques et en particulier l'adhérence de la couche d'oxyde.



détériorer les propriétés mécaniques et en particulier l'adhérence de la couche d'oxyde.

c) *Le titane*

A fin d'éviter l'intervention d'autres facteurs, nous avons analysé des nuances dont les teneurs en chrome, en silicium et en manganèse étaient très proches.

A partir des mesures de prise de masse, il est possible d'évaluer l'épaisseur de chromine formée. En se basant sur des relations entre la prise de masse d'oxygène mesurée par ATG et la prise de masse d'oxyde, on obtient :

$$e(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.607 \cdot \frac{\Delta m}{s} \quad (\text{IV-3})$$

Avec  $e(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  : Epaisseur de l'oxyde (cm)

$\Delta m/s$  : prise de masse en oxygène mesurée par ATG ( $\text{g.cm}^{-2}$ )

Les détails de ce calcul sont présentés en annexe B.

On observe que les nuances stabilisées par le titane seul s'oxyde plus rapidement que les autres nuances, et l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec l'augmentation de la teneur du titane, figure (IV-9).

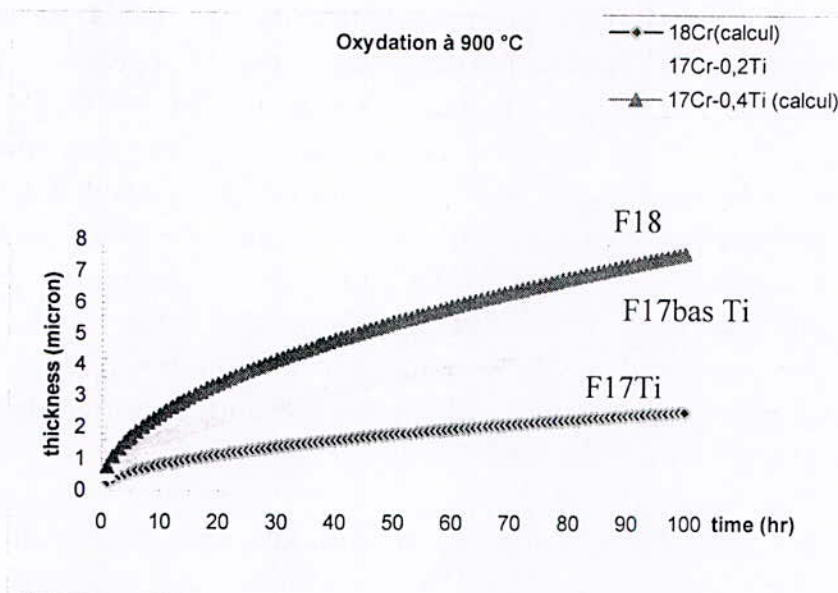


Figure IV-9 : influence de titane sur la cinétique d'oxydation pour les trois nuances à 900°C [9].

l'élément alphagène qu'est le chrome. Il est donc indispensable de la stabiliser pour éviter la transformation allotropique  $\alpha/\gamma$ , qui peut affecter la stabilité mécanique du film, du fait d'un changement de volume du substrat. Pour ce faire, on rajoute des éléments stabilisants, classiquement Ti, Zr, Nb, qui ont une forte affinité avec l'azote et le carbone, fortement gammagènes. Ils captent ces éléments afin de former des carbures et des nitrures, les teneurs en carbone et azote de l'acier diminuent, la température de transformation  $\alpha/\gamma$  augmente, et la phase ferrite reste stable à des températures plus élevées.

### IV.3. Caractérisation des couches d'oxyde formées

La caractérisation chimique et morphologique des couches d'oxydes formées sur les différentes nuances d'acier a été réalisée par diffraction des rayons X, par EDS et par microscopie électronique à balayage (MEB). Les spectres EDS sont présentés en insert dans les micrographies correspondantes, obtenues par le MEB.

#### IV.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X des oxydes formés en surface

Nous avons effectué une analyse préalable par diffraction des rayons X sur des couches obtenues sous oxygène, de différentes nuances, afin de déterminer les oxydes présents dans la couche formée sur les aciers inoxydables. L'étude par diffraction des rayons X nous a révélé, pour la nuance AISI 409, que l'oxyde majoritaire détecté est l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) avec quelques traces de ( $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ ) comme illustré par le spectre de diffraction de la figure IV-10. Il y a lieu de noter que la couche d'oxyde formée sur cette nuance est fragile et elle est la plus sensible à l'écaillage par rapport aux deux autres nuances (AISI 430<sub>Ti</sub> et AISI 430). Cette fragilisation est distinguée au cours des manipulations quand on déplace les échantillons avec la pince vers la pesée ou vers une autre analyse.

Les oxydes présents dans la couche obtenue sur la nuance AISI 430 sont élucidés par la figure IV-11. Nous avons déterminé la présence d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et nous voyons également apparaître des oxydes mixtes fer/chrome et chrome/manganèse respectivement de type ( $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ ) et ( $\text{CrMn}_{1.5}\text{O}_4$ ).





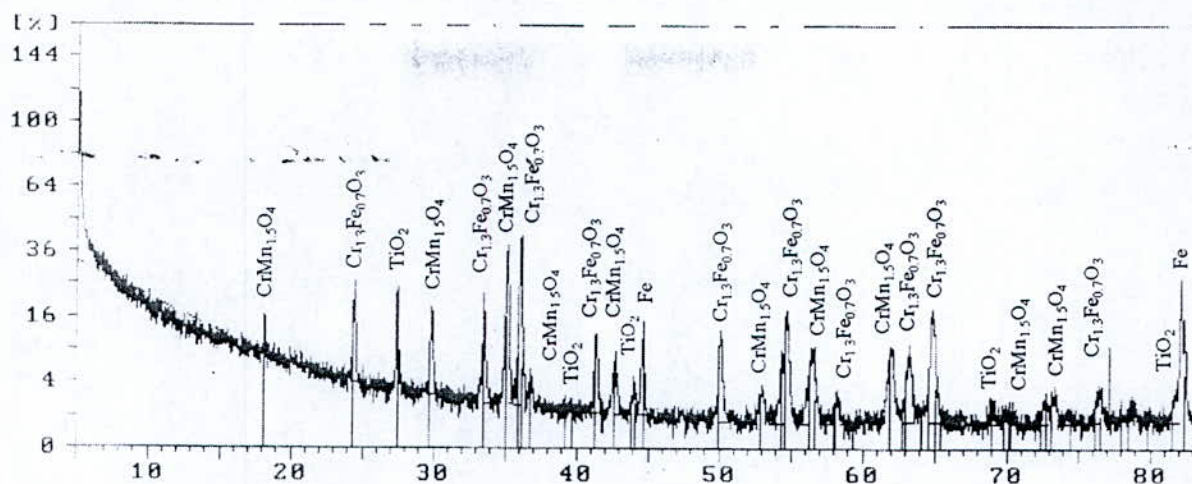


Figure IV-12 : spectre de diffraction des rayons X de l'acier inoxydable ferretique AISI 430 Ti oxydé à 900°C sous 150 mbar d'O<sub>2</sub> pendant 25 h.

### IV-3.2. Examen au MEB et morphologie des couches formées

L'étude de la morphologie de la couche comprend d'une part une étude de surface, afin de déterminer la morphologie superficielle (taille des grains, ondulation du surface, écaillage, etc...), et d'autre part une étude en coupe, afin de mesurer l'épaisseur de la couche formée, d'étudier sa microstructure en épaisseur, et d'observer l'interface métal/oxyde.

Pour faire ces deux études on utilise la microscopie électronique à balayage avec analyse par spectrométrie X à sélection d'énergie (EDS) associée.

#### IV.3.2.1. Nuance Fe-18Cr (AISI 430)

##### *Nature chimique des oxydes formés*

L'oxyde protecteur formé en oxygène sur cette nuance d'acier correspond essentiellement à la chromine partiellement substituée en fer du type (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il semblerait qu'une fine couche d'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit présente à l'interface interne, la présence du slice, supposé amorphe selon la littérature, n'est pas détectée par DRX. En revanche, elle est parfois observée à la surface du métal par EDS.



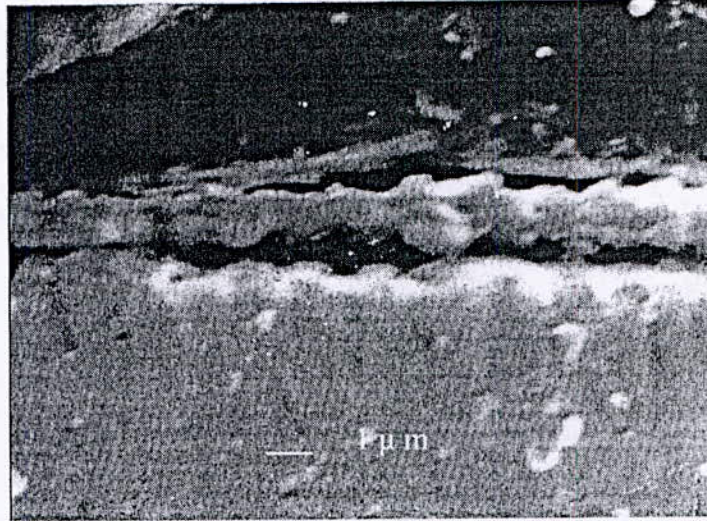


Figure IV-13 : photo MEB d'un acier inoxydable ferritique AISI 430 oxydé à 900°C sous 150 mbar d'O<sub>2</sub> pendant 25 heures.

#### *Microstructure des oxydes formés*

Les couches d'oxydes formés sur les aciers inoxydables sont constituées de petits grains très facettés, la surface de l'oxyde présente des ondulations, plus ou moins marqué selon les zones, qui semblent dessiner les grains du substrat sous jacent. L'observation du système métal/oxyde fracturé montre que cette morphologie traduit une ondulation de l'interface métal/oxyde (figure IV-13), dont l'amplitude semble augmenter quand l'épaisseur d'oxyde augmente. De ce fait, l'épaisseur de l'oxyde n'est pas uniforme. On observe aussi des cavités localisées à proximité de l'interface métal/oxyde. Ces cavités sont le résultat d'une oxydation interne.

#### **IV.3.2.2. Nuance Fe-18Cr-Ti (AISI 430<sub>Ti</sub>)**

##### *Nature chimique et observations microstructurales des oxydes formés*

La microstructure de l'oxyde formé sur cette nuance est représentée sur la figure IV-14. La couche d'oxyde formé sur la nuance stabilisé par du titane est formée de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'une phase de type spinelle MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Par contre, la plus grande teneur en titane conduit à une multiplication des nodules riches en titane à la surface de l'oxyde. Ces nodules semblent dessiner des formes qui pourraient correspondre aux grains du substrat (figure IV-14).



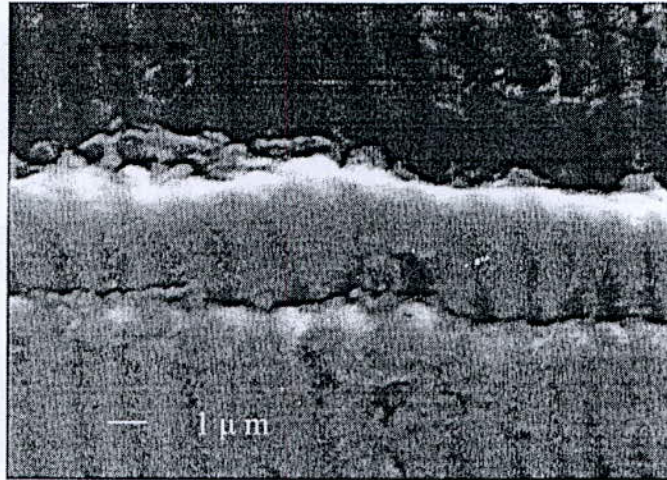


Figure IV-14 : Observation de couche d'oxyde générée sur un acier inoxydable ferritique AISI 430<sub>Ti</sub> à 900°C sous 150 mbar d'O<sub>2</sub>.

Les oxydes générés sur la nuance AISI 409 présente une couche plus épaisse que celle formée sur l'acier AISI 430 avec une uniformité plus ou moins marquée (figure IV-15). Cette couche d'oxyde comporte plusieurs cassures, généralement observées au niveau des ondulations et qui semblent être le site privilégié des écailles. Une oxydation interne a été détectée à travers les joints de grains et dans la partie sous-jacente à l'interface métal/oxyde. Cette partie du métal présente des précipités tout au long de l'interface, dont le spectre d'une analyse par EDS (figure IV-15) est présenté en insert à la micrographie. L'écart entre le substrat et la couche d'oxyde, nous permet de dire, que l'oxyde formé sur le grade AISI 409 est moins adhérent que celui qui est présent sur l'acier AISI 430. Alors que la couche d'oxyde présente sur ce dernier est mieux adhérente à l'interface.



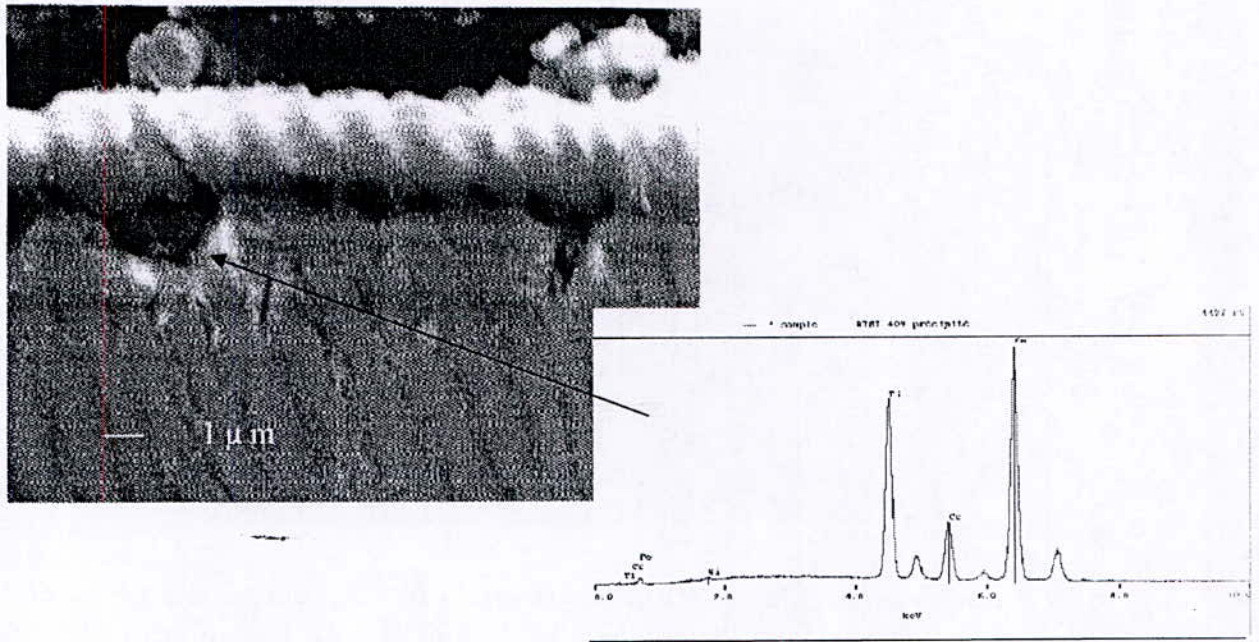


Figure IV-15 Observation d'une couche d'oxyde généré sur un acier inoxydable AISI 409 à 900°C sous 150 mbar d'Oxygène.

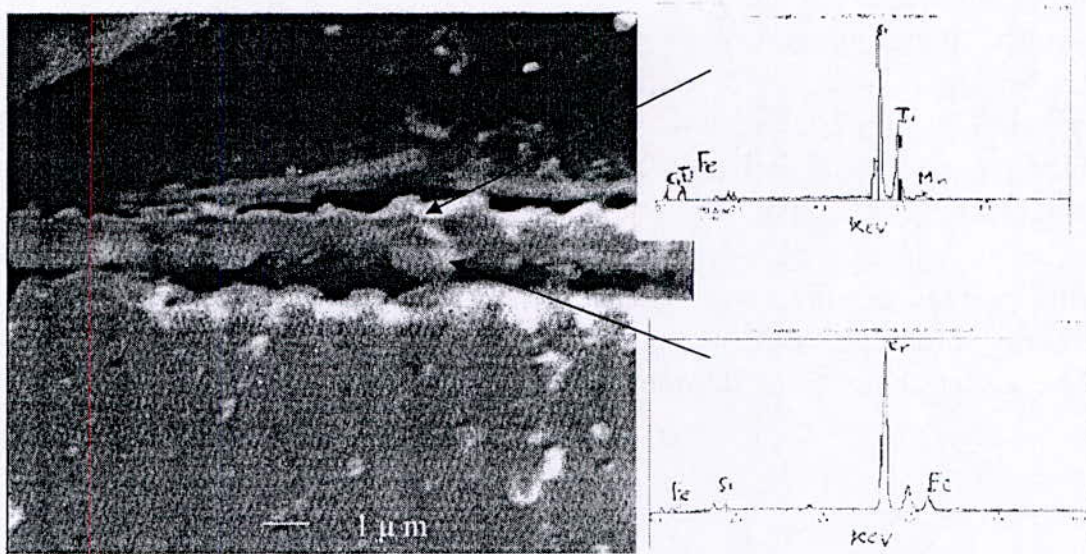


Figure IV-16 : Observation d'une couche d'oxyde généré sur un acier inoxydable AISI 430 à 900°C sous 150 mbar d'O<sub>2</sub>.



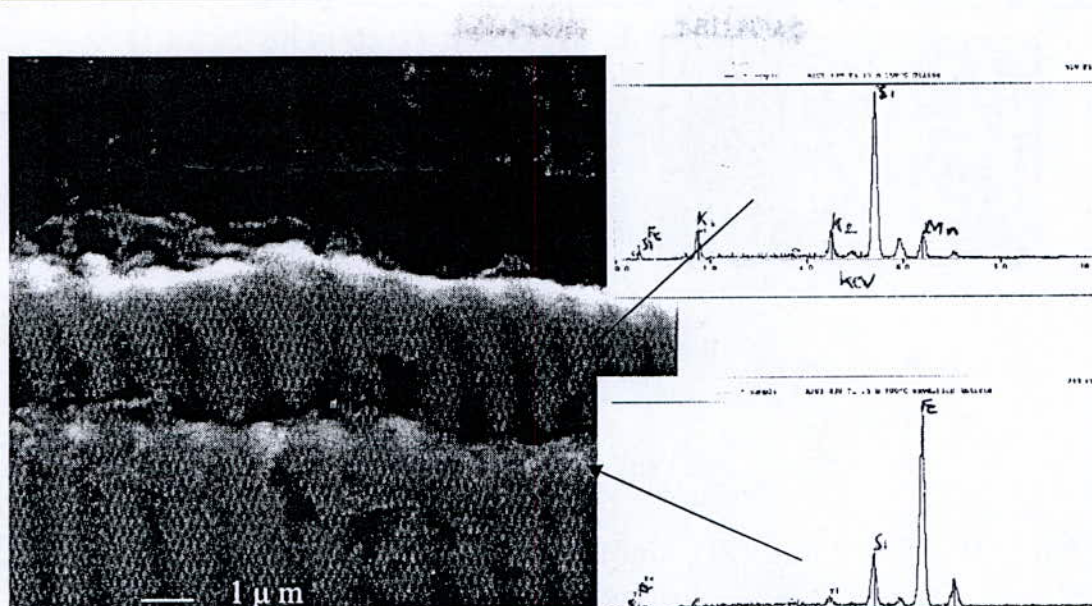


Figure IV-17 : Observation d'une couche d'oxyde générée sur un acier inoxydable AISI 430<sub>Ti</sub> à 900°C sous 150 mbar O<sub>2</sub>.

La figure IV-16, représente aussi l'analyse EDS de l'oxyde formé vers la limite l'extérieure (oxydation extérieure), et l'analyse EDS de l'oxyde formé au milieu de la couche d'oxyde. La figure IV-17 représente aussi l'analyse par EDS de l'oxydation interne de AISI 430<sub>Ti</sub> et l'analyse par EDS de la couche de silice formée au dessous de la couche de chromine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

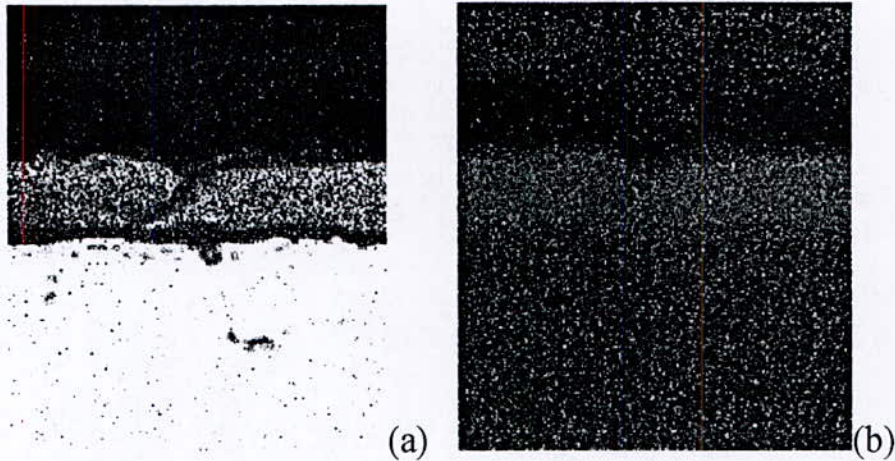
On observe aussi la différence entre la couche formée sur l'acier AISI 430 non stabilisé et la couche formée sur l'acier AISI 430<sub>Ti</sub> stabilisé. La première couche n'est pas continue et n'est pas adhérente et l'autre formée sur l'acier AISI 430<sub>Ti</sub> est continue et adhérente.

#### IV.3.2.3. Examen au MEB par émission des électrons secondaires

Pour déterminer la composition chimique des éléments d'alliages et leurs distributions dans la couche d'oxyde et dans le substrat on utilise la microscopie électronique à balayage avec l'émission des électrons secondaires.

Dans la figure IV-18, la concentration du chrome dans la couche d'oxyde est supérieure à leur concentration dans le substrat (figure IV-18, a), car la couche d'oxyde est composée généralement de la chromine. La figure (IV-18, b) illustre l'oxyde de chrome qui forme la couche d'oxyde





La figure IV-18 : photo MEB, analyse à partir des électrons secondaires d'un acier AISI430<sub>Ti</sub>, oxydé à 900°C sous 150 mbar d'O<sub>2</sub>  
(a) le brillant c'est l'Oxygène (b) le sombre c'est le chrome.



Figure IV-19 : photo MEB, représente la concentration du fer dans le substrat et dans la couche d'oxyde, analyse à partir des électrons secondaires d'un acier AISI 430<sub>Ti</sub>, oxydé à 900°C sous 150 mbar d'O<sub>2</sub>.

La couche d'oxyde est pauvre en fer, ce qui est illustré dans la figure IV-19, car la couche de chromine formée considérée comme une barrière de diffusion pour les ions fer.

Les observations microstructurales semblent indiquer que le titane seul aurait plutôt un rôle bénéfique sur l'adhérence, il apparaît comme des cristallites riches en titane à la surface de l'oxyde, et de précipités de TiO<sub>2</sub> à l'interface métal/oxyde (figure IV-20).



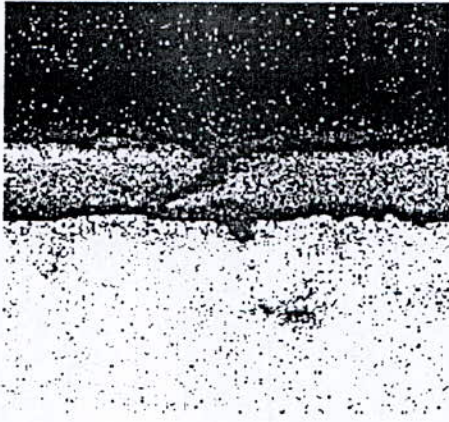
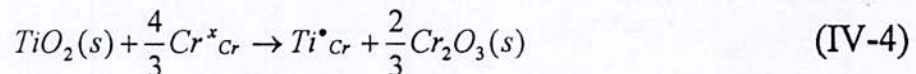


Figure IV-20 : Photo MEB, représente les lieux d'existence de Ti dans la couche d'oxyde et dans le substrat, à partir des électrons secondaires d'un acier AISI 430<sub>Ti</sub>, à 900°C sous 150 mbar d'O<sub>2</sub>.

Les couches d'oxydes obtenues sur les nuances contenant uniquement du titane présentent en surface des nodules de TiO<sub>2</sub>. La partie compacte de la couche a une morphologie de type duplex avec une sous-couche externe de spinelle MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et une sous-couche interne de chromine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une couche de silice quasi-continue est présente à l'interface métal/oxyde de la nuance à 0.4% Ti. Le titane subit aussi à une oxydation interne uniquement dans les grains de métal (sur environ 500 nm de profondeur) pour la nuance à 0.2%Ti, mais aussi aux joints de grains pour la nuance à 0.4%Ti. Du fait de cette oxydation interne, les propriétés mécaniques du métal sont ainsi renforcées et aucune ondulation de l'interface métal/oxyde n'est alors observée.

Dans la mesure où du titane est détecté en surface et sous la couche d'oxyde, on peut penser que des cations Ti<sup>4+</sup> sont présents dans le réseau de la chromine. Avec une valence supérieure aux cations Cr<sup>3+</sup>, davantage de lacunes sont ainsi présentes à l'équilibre dans la couche (effet Wagner-Hauffe). La diffusion dans l'oxyde des cations Cr<sup>3+</sup> est donc facilitée et ceci contribue finalement à accélérer les cinétiques. L'équation suivante décrit ce phénomène en utilisant le symbolisme de Kroger-Vink où Cr<sup>x</sup><sub>Cr</sub> représente un cation Cr<sup>3+</sup> situé dans son site habituel, Ti<sup>•</sup><sub>Cr</sub> un cation Ti<sup>4+</sup> sur un site Cr<sup>3+</sup>, et V<sup>'''</sup><sub>Cr</sub> une lacune de chrome avec 3 charges négatives :



L'oxydation interne de titane semble néanmoins être le principal facteur d'accélération des cinétiques permettant de distinguer la nuance à 0.2%Ti. La première nuance présente en effet une fine oxydation interne intragranulaire alors que la deuxième présente en outre une oxydation interne intergranulaire. L'apport aux gains de masse totaux est donc supérieur dans le cas de la nuance à 0.4%Ti et permet ainsi de justifier l'accélération des cinétiques lorsque la teneur en Ti de l'alliage augmente.



# Conclusion générale

## Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était l'étude de la cinétique d'oxydation des aciers inoxydables ferritiques et déterminer l'influence de la température et de quelques éléments d'alliages. Nous avons pour cela utilisé différentes techniques : étude cinétique par thermogravimétrie continue, et caractérisation des oxydes formés par Microscopie Electronique à Balayage. Ces différentes analyses ont ainsi permis de mettre en lumière un certain nombre de phénomènes.

Sous oxygène, les aciers inoxydables ferritiques s'oxydent selon une cinétique parabolique. Une température plus élevée altère la résistance à l'oxydation de l'alliage. Aux différentes températures de travail (850°C, 900°C et 950°C) nous avons remarqué que la cinétique d'oxydation de la nuance AISI 430 est beaucoup plus accentuée vers les hautes températures (950°C), alors qu'entre 850°C et 900°C il n'y a pas une grande différence.

Une oxydation isotherme à 900°C dans l'oxygène a indiqué que l'addition de Ti accélère le taux d'oxydation. L'oxyde formé sur la nuance Fe-Cr est constitué essentiellement de chromine, alors que l'oxyde formé sur les nuances stabilisées a une nature duplex : une couche interne de chromine, et une couche externe de type spinelle  $MnCr_2O_4$ . La présence de titane conduit à la formation de cristallites riches en titane à la surface de l'oxyde, et de précipités de  $TiO_2$  à l'interface métal/oxyde. La chromine pur ou éventuellement substituée formée sous oxygène est composée de gros grains facettés.

L'étude micrographique a détecté un grossissement du grain après les tests d'oxydation à 900°C et 950°C pendant 32 heures. Ce grossissement engendre une ségrégation chimique aux joints de grains et sous forme de précipités.

Cette ségrégation chimique est mise en évidence :

Aux joints de grains par la présence de  $SiO_2$  et  $Cr_2O_3$  pour l'acier AISI430  
Sous forme de précipité par la présence de  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  et  $Cr_2O_3$  pour la nuance AISI409.

En ce qui concerne la morphologie de l'interface, les nuances stabilisées conduisent à une interface métal/oxyde relativement plane, alors que la nuance non stabilisée présente une interface fortement ondulée, dont l'amplitude s'accroît avec l'épaisseur de l'oxyde.



La couche d'oxyde formée sur la nuance AISI 430 est formée essentiellement des oxydes suivant :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ . L'analyse du spectre de diffraction de la nuance AISI430<sub>Ti</sub> a révélé la présence des oxydes suivant :  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ ,  $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ .

Enfin, la présence du titane dans le substrat influe sur l'oxydation isotherme à haute température dans l'oxygène par accélération du taux d'oxydation, et évite la transformation allotropique  $\alpha/\gamma$ , et conduit à une interface intérieure relativement plane, les précipités d'oxyde riche en titane semblent jouer le rôle d'ancrage mécanique et favoriser l'adhérence, donc le titane a un effet bénéfique sur la couche d'oxyde. Mais une addition d'une grande quantité de titane ( $\geq 0.4$ ) ne peut être considéré comme une amélioration de la nuance de référence car l'accélération de cinétique étant très marquée.

# Références bibliographiques



---

## **Références bibliographiques**

- [1] P.J.CUNAT, Technique de l'ingénieur, « aciers inoxydables critère de choix et structure », M 4540.
- [2] P.J.CUNAT, Technique de l'ingénieur, « aciers inoxydables propriétés, résistance à la corrosion ». M 4541, p 18,19.
- [3] P.PANIERE, Technique de l'ingénieur, « métallographie par les méthodes de diffraction », M 100.
- [4] D.LONDOLT, « Traité des matériaux, tome 12 : Corrosion et chimie de surfaces des métaux », ed. presse polytechniques et universitaires ROMANDES, 1993 pp 331-370.
- [5] P.SARRAZIN, A.GALERIE, J.FOULETIER, « Les mécanismes de la corrosion sèche », ed. EDP sciences, 2000.
- [6] J.DORLOT, J.P.BILON, J.MASOUNAVE, « Des matériaux », , Ed. Lavoisier TEC & DOC, Paris, 1986, pp 230-234 .
- [7] Y.MADI, « Etude de l'évolution de l'oxydation en fonction de la température des aciers inoxydables ferritiques », thèse de magister, ENP, 2003.
- [8] « Journées scientifiques en sciences et génie des matériaux JSSGM'05, ENP le 12-13 juin 2005», Organisées par : Le laboratoire sciences et génie des matériaux (LSGM), Algerian journal of technology 2005, pp 109-115.
- [9] S.HENRY, « Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température du chrome et de quelques aciers inoxydables ferritiques stabilisés », thèse de doctorat, INPG, 2000.

- [10] J.MOUGIN, « Tenue mécanique de couche d'oxyde thermique générées sur le chrome et sur quelques aciers inoxydables ferritiques : étude des contraintes et de l'adhérence », thèse de doctorat, INPG, 2001.
- [11] J.PHILIBERT, A.VIGNES, Y.BRECHET, P.COMPRAD, « Métallurgie du minerai au matériaux », Ed. Masson, Paris, 1997, pp 1057-1064.
- [12] A.DUVAL, A.BOUQUILLON, « la microscopie électronique à balayage », laboratoire de recherche des musées de France.



# Annexes

## Annexe A

## Détermination des constantes paraboliques d'oxydation

Les cinétiques d'oxydation des aciers inoxydables suivent classiquement des lois de type parabolique où  $k_p$ , le constant parabolique d'oxydation, caractérise la vitesse de réaction :

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = k_p \cdot t \quad \text{Eq.1}$$

cette constante est classiquement déterminée par la régression linéaire de la fonction  $\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = f(t)$ , mais il est également possible d'utiliser la fonction  $\frac{\Delta m}{s} = f(\sqrt{t})$ .

Cette deuxième méthode permet de déterminer plus précisément la valeur du constant parabolique d'oxydation du stade stationnaire parabolique. En effet, pour la plupart des matériaux métalliques, l'état stationnaire correspondant à la cinétique parabolique est généralement établi après une période transitoire de vitesse plus élevée, correspondant à l'établissement d'une couche d'oxyde non-protectrice. Et la variation de masse (par unité d'aire) pour le stade stationnaire est telle que :

$$(\Delta m - \Delta m_i) = k_p \cdot (t - t_i) \quad \text{(Eq.2)}$$

Avec  $\Delta m_i$  : variation de masse correspondant à la période transitoire, de durée  $t_i$

*Cas de la représentation classique  $(\Delta m/s)^2 = f(t)$  :*

On a donc la variation de la masse globale :

$$\Delta m = \Delta m_i + \Delta m_p \quad \text{(Eq.3)}$$

Avec  $\Delta m_p$  : variation de masse additionnelle correspondant au stade stationnaire, pour un temps  $t_p$

$$\text{Et } \Delta m_p^2 = k_p \cdot (t - t_p) \quad t < t_i \text{ pour le stade stationnaire} \quad \text{(Eq.4)}$$

On suppose :  $\Delta m_i = \text{cte}$  pour  $t > t_i$

On alors pour  $t_i$  :

$$\Delta m^2 = \Delta m_i^2 + 2 \cdot \Delta m_i \cdot \Delta m_p + k_p \cdot (t - t_p) \quad \text{(Eq.5)}$$

Par ailleurs, on approxime souvent  $\Delta m^2 = f(t)$  par :

$$\Delta m^2 = k_p' \cdot t + \Delta m_0^2 \quad \text{(Eq.6)}$$

Avec  $\Delta m_0^2$  : ordonnée à l'origine.



Par différenciation des équations 5 et 6 , on obtient :

$$k'_p = \frac{\Delta m}{\Delta m_p} \cdot k_p \quad (\text{Eq.7})$$

Et l'erreur relative sur le constant parabolique est

$$\frac{\Delta k_p}{k_p} = \frac{\Delta m_i}{k_p^{1/2} \cdot (t - t_p)^{1/2}} \quad (\text{Eq.8})$$

Dans ce cas, il faut des tests de durée très importante pour déterminer précisément le constant parabolique (figure 1a).

Cas de la représentation  $(\Delta m/s) = f(t^{1/2})$

Dans ce cas, la prise de masse totale pour  $t > t_i$  est :

$$\Delta m = \Delta m'_0 + \sqrt{k'_p} \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Eq.9})$$

Avec  $\Delta m'_0$  : ordonnée à l'origine.

On a également à partir des équations 3 et 4 :

$$\Delta m = \Delta m_i + k_p^{1/2} \cdot (t - t_p)^{1/2} \quad (\text{Eq.10})$$

Par différenciation, on obtient :

$$k'_p = \frac{k_p \cdot t}{(t - t_p)} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta k_p}{k_p} = \frac{t_p}{t - t_p} \quad (\text{Eq.11})$$

L'erreur relative ne dépend plus ici de la valeur de  $\Delta m_i$ , et elle diminue beaucoup plus rapidement en fonction de la durée du test. De plus, on a  $k'_p = k_p$  quand  $t = t_p$  (figure 1b).

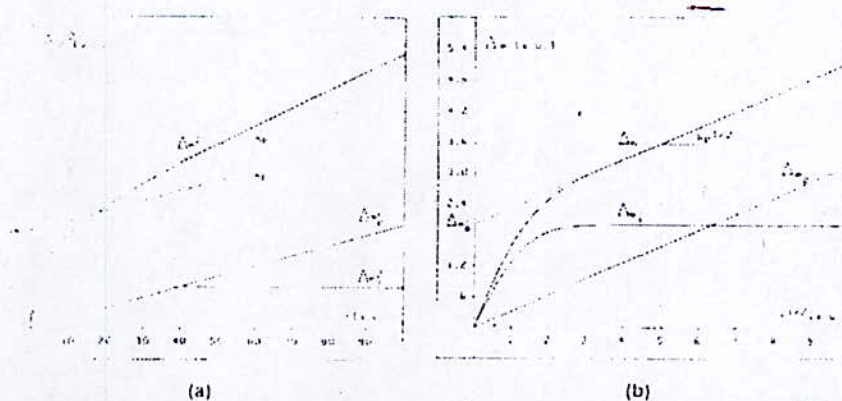


Figure 1 : Représentations graphiques en  $\Delta m^2 = f(t)$  (a), et  $\Delta m = f(t^{1/2})$  (b), pour des valeurs théoriques de  $k_p$ ,  $\Delta m$ ,  $t_i$ , égales respectivement à 0.1, 2, 10 .

## Annexe B

## Estimation de l'épaisseur d'oxyde à partir de la prise de masse

Il faut considérer la réaction d'oxydation :



La variation de masse d'oxyde par unité de surface est donnée par :

$$\frac{\Delta m(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{s} = e(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot \rho(\text{Cr}_2\text{O}_3) \quad (\text{Eq.2})$$

Avec  $e(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  : Epaisseur d'oxyde formé (cm)

$\rho(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  : masse volumique de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $5.21 \text{ g.cm}^{-3}$ )

la mesure expérimentale par ATG correspond à la prise de masse en oxygène  $\frac{\Delta m}{s}$ . Il faut donc prendre en compte un facteur correctif entre la variation de masse d'oxyde et celle d'oxygène :

$$\frac{\Delta m(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{s} = \frac{\Delta n(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{s} = \frac{\frac{2}{3} \Delta n(\text{O}_2) \cdot M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{s} = \frac{2}{3} \cdot \frac{M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{M(\text{O}_2)} \cdot \frac{\Delta m}{s} \quad (\text{Eq.3})$$

Avec  $\Delta n(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  : variation du nombre de moles d'oxyde

$M(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  : masse molaire de l'oxyde ( $152 \text{ g.mol}^{-1}$ )

$\Delta n(\text{O}_2)$  : variation du nombre de moles d'oxygène

$M(\text{O}_2)$  : masse molaire de l'oxygène ( $32 \text{ g.mol}^{-1}$ )

En combinant les équations 2 et 3, on obtient :

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{2}{3} \cdot \frac{M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{M(\text{O}_2)} \cdot \frac{1}{\rho(\text{Cr}_2\text{O}_3)} \cdot \frac{\Delta m}{s} = 0.607 \cdot \frac{\Delta m}{s} \quad (\text{Eq.4})$$



## ملخص:

إن صدأ المواد في درجة حرارة عالية أو الصدأ الجاف يطرح مشكلة كبيرة تهتم مهندسي المصانع و الباحثين. من هذه المواد الصلب الغير قابل للتأكسد الذي يتميز بتكون طبقة واقية على سطحه. هدفنا هو دراسة حركية التأكسد لبعض الانواع من الصلب الغير قابل للتأكسد الحديدية من أجل هذا قمنا بتحليل كيميائي و تحليل سطحي بالمجهر الضوئي، كما قمنا بعد التأكسد في درجة حرارة عالية بتمييز بإعكاس أشعة إيكس، و فحص بالمجهر الإلكتروني الماسح مع إرسال الإلكترونات الثانوية. كما وضحنا دور كل من التيتان و الكروم ودرجة الحرارة

كلمات مفتاحية: صلب غير قابل للتأكسد، أكسدة في درجة حرارة عالية، التيتان، الكروم، المجهر الإلكتروني الماسح، طيف تشتت الطاقة، تشتت أشعة إيكس، الالتصاق، تحليل كتلي حراري، حرقشة.

---

---

## RESUME :

La corrosion des matériaux à haute température, ou corrosion sèche, pose un problème qui intéresse autant les ingénieurs de l'industrie que les chercheurs. De ces matériaux, les aciers inoxydables qui sont caractérisés de former une couche protectrice. Notre objectif est l'étude de la cinétique de l'oxydation de certaines nuances des aciers inoxydables ferritiques pour cela on fait une analyse chimique et métallographique, ainsi qu'après oxydation à haute température on fait une caractérisation par DRX, un examen au MEB par émission des électrons secondaires. Nous avons mis en évidence le rôle du titane, le chrome et la température.

MOTS CLES : aciers inoxydables ferritiques, oxydation à haute température, titane, chrome, MEB, EDS, DRX, adhérence, analyse thermogravimétrique, écaillage.

---

---

## ABSTRACT:

The corrosion of materials at high temperature, or corrosion dries, poses a problem which interests the engineers of industry as much as the researchers. Of these materials, the stainless steels which are characterized to form a protective coating. Our objective is the study of the kinetics of the oxidation of certain nuances of the ferritic stainless steels for that one makes a chemical and metallographic analysis, like after oxidation at high temperature one makes a characterization by DRX, an examination with the MEB by emission of the secondary electrons. We highlighted the role of titanium, chromium and the temperature.

Key words: ferritic stainless steels, oxidation at high temperature, titanium, chromium, MEB, EDS, DRX, adherence, thermogravimetry, distension.