



Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique
Université « Abbas Laghrou » Khenchela
Faculté des Sciences et Technologies
Département des Sciences de la Matière



N° de série :

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)

Filière: Chimie

Spécialité: Chimie des matériaux

Intitulé

***Analyse XPS et observation MEB des oxydes
formés sur le superalliage PM 2000 pour les
températures comprises entre 873 et 1473 K***

Réalisé par :

✚ GUERBAA Radhia

✚ DJAHFA Rafika

Dirigé par :

✚ Dr. DJEBAILI Kenza

Membres de jury :

✚ Dr. ROGUAI Sabrina Présidente Université Abbas Laghrou Khenchela

✚ Dr. RADJEHI Lamia Examinatrice Université Abbas Laghrou Khenchela

Année universitaire : 2020/2021

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Interatomiques (LASPIZA) de la Faculté des Sciences et Technologie de l'Université Abbès Laghrou, Khenchela.

A la fin de l'élaboration de ce mémoire, nous tenons à remercier vivement tous nos enseignants, particulièrement notre encadreur Mm. Djebaili.K, pour leurs aides et conseils qui nous ont été très précieux.

Nous remercions les membres de jury pour avoir accepté de juger notre travail.

Nos remerciements vont aussi à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail. Ainsi que tous les responsables du département des sciences de la matière de l'Université Abbès Laghrou-Khenchela

Radhia

&

Rafika

Dédicace

Je dédie ce modeste travail:

*A Mes chers parents qui ont fait de moi ce que je suis
maintenant, pour leurs amours et leurs sacrifices.*

A mes chers frères et sœurs

*A mes neveux : Taha , Ritej, Jana, Alaa elrahmane et la
petite Maria.*

A tous mes très chers amis

*A tous mes collègues de promotion Master 2 Chimie des
Matériaux Année 2020-2021*

Radhia.G

Dédicace



*Je dédie mon diplôme à toute ma famille et
mes proches*

*Mes remerciements à ceux qui m'ont soutenu
tout au long de mon parcours universitaire*

Rafika.D

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des Figures

Liste des tableaux

Introduction générale 2

CHAPITRE I : Partie théorique

I.1. Introduction 5

I.2. Oxydation des métaux à haute température 5

I.3. La corrosion à haute température 6

I.3.1. La corrosion dite «chaude» ou «fluxage» 6

I.3.2. La corrosion sèche 6

I.3.3. Thermodynamique de l'oxydation à haute température 6

I.3.4. Thermodynamique de la croissance des couches d'oxydes..... 9

I.4 Les mécanismes fondamentaux de la corrosion à haute température 11

I.4.1 L'adsorption..... 11

I.4.2. La germination..... 11

I.4.3. La croissance tridimensionnelle..... 11

I.4.4. Le phénomène de décollement..... 11

I.5. Oxydation des alliages 12

I.6. Les alumines 13

I.6.1. Oxydes et hydroxydes d'aluminium..... 13

Table des matières

| | | |
|-------------|--|-----------|
| I.6.2. | Les alumines de transition..... | 14 |
| | I.6.2.1 Les différentes phases d'alumine de transition..... | 14 |
| | I.6.2.2 La séquence $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$. Al_2O_3 | 15 |
| | I.6.2.3 Formulation des alumines de transition..... | 17 |
| I.6.3. | L'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou corindon..... | 18 |
| | I.6.3.1 Processus de formation du corindon..... | 18 |
| I.6.4. | Caractéristiques de la couche d'alumine | 19 |
| I.7. | Paramètres Influençant sur la cinétique d'oxydation des alliages..... | 21 |
| | I.7.1. Effet de l'atmosphère | 21 |
| | I.7.2. Importance de l'état de surface..... | 21 |
| | I.7.3. Le mode de croissance de la couche | 21 |
| | I.7.4. La composition du métal ou de l'alliage | 22 |
| | I.7.5. Influence de la microstructure du substrat..... | 23 |
| | I.7.6. Influence des éléments (S, C, Mn, P, Si, Ti, Nb, Cr, Lanthane, Mg, Zr) | 24 |
| | I.7.7. Les paramètres extérieurs..... | 31 |

CHAPITRE II : Matériau et Techniques expérimentales

| | | |
|--------------|--|-----------|
| II.1. | Matériau étudié..... | 33 |
| | II.1.1. Métallurgie de l'alliage utilisé..... | 33 |
| | II.1.2. Caractéristiques du PM2000..... | 35 |
| | II.1.3. Avantages du PM2000..... | 35 |
| | II.1.4. Domaines d'application typiques pour les PM2000..... | 36 |
| II.2. | Echantillons et traitements | 36 |
| | II.2.1. Préparation des échantillons..... | 36 |

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| II.3. Techniques expérimentales | 37 |
| II.3.1. Caractérisation des échantillons | 37 |
| II.3.2. Microscopie Electronique à Balayage(MEB) | 38 |
| II.3.3. Préparation de l'échantillon pour l'analyse MEB | 38 |
| II.3.4. Spectroscopie de Photoélectrons par rayons X (XPS) | 39 |
| II.3.4.1. Principe | 40 |
| II.3.5. Préparation de l'échantillon pour l'analyse XPS..... | 42 |

CHAPITRE III : Résultats expérimentaux

| | |
|---|-----------|
| III.1 Résultats et Interprétation..... | 44 |
| III.1.1 Résultats XPS..... | 44 |
| III.1.1.1 Interprétation des spectres XPS | 45 |
| III.1.1.1.1 Pics Al2p | 45 |
| III.1.1.1.2 Pics O1s | 47 |
| III.1.1.1.3 Pics Fe2p | 50 |
| III.1.1.1.4 Pics Cr2p | 53 |
| III.1.1.1.5 Pics Si2p | 54 |
| III.1.1.1.6 Pics Mg1s | 55 |
| III.1.1.1.7 Pics C1s | 56 |
| III.1.2 MEB et analyse EDX..... | 58 |
| Conclusion générale | 65 |

Annexes

Références bibliographique

Liste des abréviations

| Abréviation | Signification |
|---|--|
| XPS | Spectroscopie Photoélectronique des rayons X |
| MEB | Microscopie Electronique à Balayage |
| PM2000 | Alliage PM2000 (PLANSEE), matériau dont la composition chimique est donnée en tableau II-1 (CHAPITRE II) |
| α- Al₂O₃ | L'alumine alpha |
| γ- Al₂O₃ | L'alumine gamma |
| θ-Al₂O₃ | L'alumine thêta |
| ALCOA | ALuminum Company of America |
| MET | Microscopie Électronique à Transmission |
| DRX | Diffraction des Rayons X |
| Kanthal APM | Advanced Powder Metallurgical |
| ODS | Oxide Dispersion Strengthened |
| EDX | Dispersives d'Energie de rayons X |
| UV | Ultraviolet Visible |
| IR | Infra Rouge |
| FWMH | Full width at half maximum |
| BE | Binding energy |

Liste des figures

| Chapitre I : Partie théorique | | |
|--------------------------------------|---|-------------|
| Figures | Titre | Page |
| Figure I-1 | Diagramme d'Ellingham pour l'oxydation à haute température | 7 |
| Figure I-2 | Différentes étapes de l'oxydation d'un métal à haute température | 12 |
| Figure I-3 | Maille élémentaire de l'alumine γ | 16 |
| Figure I-4 | Empilement d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumine γ | 16 |
| Figure I-5 | Maille élémentaire de l'alumine θ | 17 |
| Figure I-6 | Empilement d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumine θ | 17 |
| Figure I-7 | Représentation d'un huitième de maille spinelle | 18 |
| Figure I-8 | Morphologies de la surface d'un échantillon Fe-25Cr-5Al (a) pour l'échantillon Fe- 25Cr-5Al avant oxydation, (b) après 5 heures d'oxydation, (c) après 10 heures d'oxydation, (d) après 30 heures d'oxydation à 950°C | 20 |
| Figure I-9 | Perturbations provoquées par l'abrasion au voisinage de la surface d'un métal | 22 |
| Figure I-10 | Cinétique d'oxydation des alliages Fe-10Al, Fe-5Cr-10Al et Fe-10Cr-10Al pendant 50h à 1000°C | 26 |

Liste des figures

| | | |
|--|---|-------------|
| Figure I-11 | Coupe MET d'une couche obtenue après 10 minutes d'oxydation à 1200°C d'un alliage FeCrAl commercial. Le magnésium diffuse au travers de la couche d'alumine et il se concentre à l'interface externe où il forme une couche de spinelle $MgAl_2O_4$ | 29 |
| Figure I-12 | Micrographie MEB (électrons secondaires) de la surface du kanthal APM oxydé 200h à 1200°C. Les flèches noires indiquent la présence de particules d'oxyde riches en zirconium. | 30 |
| Chapitre II : Matériau et Techniques expérimentales | | |
| Figures | Titre | Page |
| Figure II-1 | Gamme de fabrication du PM2000 | 34 |
| Figure II-2 | Microstructure obtenue par microscopie électronique à balayage de superalliages ;(a) Cas du PM2000 , (b) Cas des alliages CMSX4 | 34 |
| Figure II-3 | Echantillons découpés aux dimensions de 1x1cm ² et 1x2cm ² | 37 |
| Figure II-4 | Four à moufle prothèrm | 37 |
| Figure II-5 | Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F | 38 |
| Figure II-6 | Porte échantillon pour l'analyse MEB | 39 |
| Figure II-7 | Spectromètre XPS K-alpha | 40 |
| Figure II-8 | Principe de la spectrométrie photoélectronique par rayon X | 41 |
| Figure II-9 | Photographie de deux échantillons fixés sur un support de 10 cm et placés dans un sas d'introduction d'un système K-alpha de ThermoFisher | 42 |
| Chapitre III : Résultats expérimentaux | | |
| Figures | Titre | Page |
| Figure III-1 | Spectres Survey XPS de PM2000 brut de réception et oxydé. | 44 |

Liste des figures

| | | |
|---------------|---|----------------|
| Figure III-2 | Pics Al2p du PM2000 oxydé à 873K (a), à 1273K (b). | 45 46 |
| Figure III-3 | Spectres XPS Al2p du PM2000 traités et non traités (a), spectres XPS Al2p décomposés du PM2000 (b). | 46 47 |
| Figure III-4 | Spectres XPS dans la région O1s pour le PM2000 brut de réception et traités à différentes températures (a), pics O1s décomposés de PM2000 oxydé à 873 K (b), 1073 K (c), et 1373 K (d). | 48 49 50 |
| Figure III-5 | Spectres XPS dans la région Fe2p pour PM2000 brut de réception et traités à différentes températures (a), pics Fe2p décomposés de PM2000 oxydé à 1473 K (b) et (d), pics Fe2p décomposés de PM2000 oxydé à 873 K (c). | 51 52 |
| Figure III-6 | Spectres XPS dans la région Cr2p pour PM2000 brut de réception et traités à différentes températures (a), pics Cr2p décomposé de PM2000 oxydé à 973 K (b). | 53 54 |
| Figure III-7 | Pics Si2p décomposée de PM2000 oxydé à 1073 K. | 55 |
| Figure III-8 | Spectres XPS dans la région Mg1s de PM2000 oxydé aux températures allant de 1073 à 1473K. | 56 |
| Figure III-9 | Spectres XPS dans la région C1s de PM2000 brut de réception et oxydé à différentes températures (a), pic C1s décomposé de PM2000 oxydé à 1073K (b). | 57 |
| Figure III-10 | Images MEB (a), et analyses EDX du PM2000 brut de réception (b). | 58 59 |
| Figure III-11 | Morphologie typique des échelles de surface de PM2000 après 7 h d'exposition à 873K (a), 1073K (b), 1173K (c) et 1473K | 60 61 |
| Figure III-12 | Analyse EDX de PM2000 oxydé à 873K (a), 1073K (b), 1173K (c) et 1473K(d). | 62 63 |

Liste des tableaux

| Chapitre I : Partie théorique | | |
|--|---|-------------|
| Tableau | Titre | Page |
| Tableau I-1 | Nomenclature des différentes phases d'alumine | 14 |
| Chapitre II : Matériau et Techniques expérimentales | | |
| Tableau | Titre | Page |
| Tableau II-1 | Composition massique du PM2000 | 33 |
| Tableau II-2 | Caractéristiques du PM2000 | 35 |

Introduction générale

Introduction générale

L'oxydation à haute température est une forme de corrosion rencontrée dans de nombreux secteurs industriels, notamment ceux du transport, de l'énergie et de la chimie (centrales nucléaires, centrales thermiques, turbines aéronautiques, moteurs thermiques, réacteurs et procédés chimiques et pétrochimiques à haute température...). La compréhension des phénomènes d'oxydation à haute température et la prédiction de la durée de vie des matériaux exposés à des environnements chauds et oxydants sont donc des enjeux scientifiques et industriels de premier plan. Le but, à terme, est de prédire l'endommagement des matériaux, d'optimiser leur durée de vie, et de développer des solutions pertinentes de protection contre la corrosion. [1]

La détérioration des matériaux métalliques est liée aux conditions de leur utilisation. Ainsi, qu'ils soient placés à température ambiante dans des atmosphères humides, salines ou acides, qu'ils soient utilisés dans des atmosphères "sèches" mais à des températures élevées ($T > 500\text{ °C}$) ou bien encore qu'ils soient employés dans des atmosphères associant plusieurs formes d'agents corrosifs (oxygène, soufre, chlore...), ils se dégradent, se détériorent, plus ou moins rapidement, plus ou moins largement, mais surtout de manière différente .

La compréhension des mécanismes responsables de ces différentes formes de dégradation est fondamentale pour protéger les matériaux métalliques et tenter d'allonger leur durée de vie. Les paramètres thermodynamiques et cinétiques régissent les phénomènes de corrosion sèche. Cela explique pourquoi, nous pouvons tenter de ralentir le processus et augmenter ainsi la durée de vie des matériaux lorsqu'ils sont utilisés dans des environnements corrosifs.

Le principe de la protection des matériaux métalliques vis-à-vis de l'oxydation à haute température repose sur la formation d'une couche d'oxyde à sa surface qui constitue une barrière protectrice contre l'atmosphère agressive environnante. [2]

La présente étude vise à examiner si l'analyse XPS peut être utilisée comme sonde pour différents types structuraux d' Al_2O_3 pour des applications de matériaux à haute température.

Le manuscrit est composé de trois parties. Le premier chapitre décrit les processus d'oxydation des alliages alumino-formeurs, la corrosion à haute température et les

Introduction générale

mécanismes fondamentaux de la corrosion à haute température, Les alumines de transition, l'oxydation des alliages et les paramètres influençant sur la cinétique d'oxydation des alliages. Le deuxième chapitre s'intéresse aux matériaux étudiés, aux protocoles expérimentaux développés ainsi qu'aux différentes méthodes de caractérisation utilisées. Enfin le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ainsi qu'une analyse approfondie de ces résultats .

Chapitre I

Partie théorique

I.1. Introduction

Le besoin industriel d'alliage travaillant à haute température et dans des conditions agressives est de plus en plus important et a orienté les métallurgistes vers le développement d'alliages nouveaux résistant à l'oxydation, en d'autres termes, des alliages susceptibles de développer une couche protectrice.

Plusieurs travaux ont montré que les couches d'oxyde comme SiO_2 , Cr_2O_3 et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ assurent un rôle protecteur satisfaisant. La protection basée sur la formation d'une couche d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est en principe la plus performante.

Par ailleurs, certains aciers inoxydables sont aussi utilisés ou pressentis pour des utilisations dans le corps humain. Les matériaux pour applications biomédicales, ou biomatériaux, doivent à la fois posséder des propriétés mécaniques, tribologiques et de résistance à la corrosion. Les broches, prothèses osseuses et instruments chirurgicaux doivent montrer une durée de vie aussi longue que possible dans le milieu corrosif qu'est le plasma sanguin. [3]

Lorsque les matériaux sont soumis à des températures élevées (supérieures à 500°C), ils sont détériorés par l'environnement gazeux extérieur. Ils sont exposés à des atmosphères plus ou moins complexes composées des gaz contenus dans l'air : N_2 , O_2 , CO_2 et H_2O , mais également des gaz tels que S_2 , SO_2 , ... résidus de combustion des carburants (moteurs, réacteurs) ou résidus de sels fondus tel que NaCl (incinérateurs) qui entraînent leur dégradation : c'est la "corrosion sèche" ou la "hot corrosion" dans le cadre des incinérateurs de déchets ménagers. [4]

I.2. Oxydation des métaux à haute température

L'oxydation des métaux à haute température, ou corrosion sèche, procède de l'attaque des métaux par un gaz ou un mélange gazeux. Lors de la réaction avec l'oxygène, les éléments qui composent l'alliage peuvent former un oxyde selon la réaction :



Ou

❖ $\text{M}_{(s)}$: le métal (solide),

- ❖ $O_2(g)$: l'oxygène (gaz),
- ❖ $MO_x(s)$: l'oxyde de métal.

La force motrice globale de la réaction entre le métal et l'oxygène est la variation d'énergie libre de Gibbs liée à la formation de l'oxyde. La considération thermodynamique permet la prévision de l'état d'équilibre final pour le processus d'oxydation. Cependant, il ne fournit aucune information sur le temps nécessaire pour atteindre cet état final. En conséquence, une compréhension complète sur le processus d'oxydation exige des analyses thermodynamiques et cinétiques. Les études des vitesses de réaction fournissent des informations sur le mécanisme de réaction. [2]

I.3. La corrosion à haute température

Désigne à la fois deux types de corrosions :

I.3.1. La corrosion dite « chaude » ou « fluxage »

Qui désigne la dissolution de l'oxyde par des sels fondus. [5]

I.3.2. La corrosion sèche

Qui résulte de l'oxydation du métal ou de l'alliage par des gaz, tel que: O_2 , S_2 , SO_2 , H_2O .

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

La corrosion à haute température joue un rôle crucial dans beaucoup de domaines. A part les centrales électriques, cette forme de corrosion est très importante dans le domaine de l'aéronautique. La corrosion à haute température se retrouve aussi dans les installations techniques pour l'industrie chimique et pétrochimique. Même dans les chaudières des phénomènes de corrosion à haute température peuvent apparaître. [5]

I.3.3. Thermodynamique de l'oxydation à haute température

La thermodynamique est l'étude des états d'équilibre (thermiques, mécaniques, chimiques...). Son intérêt est de prévoir à long terme l'évolution d'un système (température,

CHAPITRE I : Partie théorique

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

Les diagrammes à domaines d'existence (diagrammes : binaires, ternaires,...).

Les diagrammes d'enthalpie libre dits diagrammes d'Ellingham qui donnent la stabilité thermique des oxydes formés) (**Figure I-1**). [5]

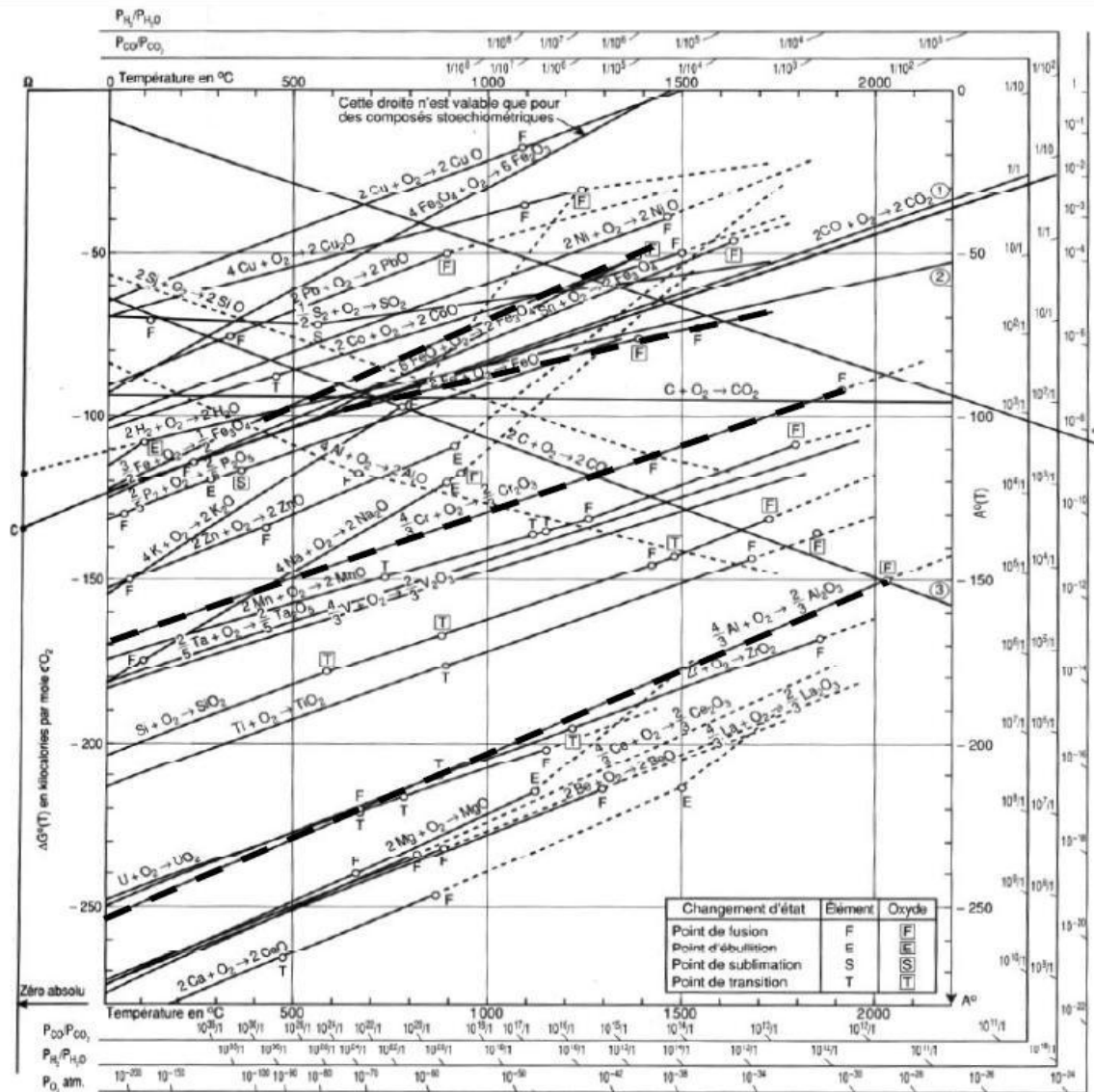
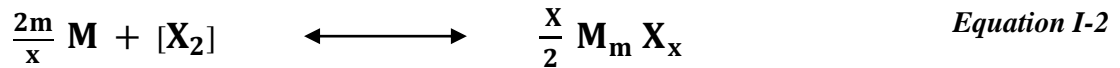


Figure I-1 : Diagramme d'Ellingham pour l'oxydation à haute température. [5]

CHAPITERE I : Partie théorique

L'oxyde le plus stable est l'alumine Al_2O_3 , suivi de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , puis de l'oxyde de fer FeO .

Les courbes d'Ellingham donnent les variations en fonction de la température des enthalpies libres standards des réactions d'oxydation des métaux selon la réaction mettant en œuvre une mole M d'oxydant X_2 (x et m sont des coefficients stœchiométriques) :



Ou

- ❖ M : Le métal,
- ❖ X_2 : l'oxydant,
- ❖ $M_m X_x$: l'oxyde du métal,
- ❖ x : coefficient stœchiométrique,
- ❖ m : coefficient stœchiométrique.

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

$$\Delta_r G^\circ_{\text{éq}} = RT \cdot \ln (P_{X_2 \text{ éq}}) \quad \text{Equation I-3}$$

Ou

- ❖ $\Delta_r G^\circ$: l'enthalpie libre standard,
- ❖ R : constante de gaz parfaits,
- ❖ T : la température,
- ❖ $P_{X_2 \text{ éq}}$: la pression partielle d'équilibre du gaz oxydant.

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

Connaissant l'enthalpie libre standard à partir du diagramme d'Ellingham, on peut remonter à la pression partielle, à l'équilibre thermodynamique. Si la pression partielle initiale

sous laquelle est réalisée l'expérience d'oxydation est différente de la pression partielle à l'équilibre, on peut prévoir qualitativement s'il y aura oxydation ou non puisque, un système, à température et pression constantes, tend à minimiser son enthalpie libre.

D'après la relation précédente, l'enthalpie ne décroît que si la pression partielle décroît. Cela signifie que la réaction chimique considérée a lieu si $P > P_{\text{éq}}$. Inversement, si $P < P_{\text{éq}}$, la réaction chimique est inhibée. [5]

I.3.4. Thermodynamique de la croissance des couches d'oxydes

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

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

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

On peut négliger les deux premiers et les deux derniers mécanismes. On a alors trois mécanismes principaux. Par exemple, si on suppose que le processus limitant est le transport de matière dans la couche d'oxyde, on parle alors de régime diffusionnel. Celui-ci est relié à l'équation de conservation de l'espèce diffusante (défaut chargé de type lacunaire et/ou interstitiel, appartenant au sous-réseau cationique et/ou anionique). [5]

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

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

La relation recherchée s'écrit:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} + D_j \left[\frac{\partial n_j}{\partial z} \pm \frac{z_e F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right] \quad \text{Equation I-4}$$

Où

- ❖ n_j : concentration molaire de l'espèce j ,
- ❖ D_j : coefficient de diffusion de l'espèce j ,
- ❖ z_e : charge électrique effective de l'espèce j ,
- ❖ F : constante de Faraday,
- ❖ R : constante des gaz parfaits,
- ❖ T : température,
- ❖ ϕ : potentiel électrique agissant sur l'espèce j .

Il s'agit de la seconde loi de Fick généralisée sans terme de source, mais avec terme d'électro-migration. Pour résoudre cette équation, des hypothèses supplémentaires ont été proposées à l'origine par Wagner: en particulier, on suppose que la couche d'oxyde formée est suffisamment épaisse pour être électriquement neutre en volume. Mais les charges de surface ne sont pas forcément nulles : le potentiel électrique n'est donc pas nul dans la couche. De plus, on effectue l'hypothèse de quasi-stationnarité qui consiste à négliger les variations temporelles des concentrations. Les flux sont alors constants. Bien que non entièrement compatible, les hypothèses d'électro neutralité et de quasi stationnarité permettent d'obtenir un résultat analytique simple, et d'en déduire les lois cinétiques. [5]

I.4. Les mécanismes fondamentaux de la corrosion à haute température

Sont maintenant bien connus. L'oxydation d'un métal pourrait apparaître comme l'une des réactions les plus simples que l'on puisse rencontrer (**Figure I-2**). Nous citerons ici quelques exemples des différentes étapes de l'oxydation d'un métal. [2]

I.4.1. L'adsorption

L'adsorption d'oxygène à la surface du matériau est le phénomène initiateur de l'oxydation (**Figure I-2-1**). Les atomes d'oxygène adsorbés forment des anions O^{2-} par échange d'électrons avec le métal, favorisant ainsi la formation de cations métalliques M^{n+} . [5]

I.4.2. La germination

Le substrat réagit avec l'oxygène pour donner lieu à la germination de l'oxyde (thermodynamiquement plus favorable) sous forme d'ilots en surface. Ces germes croissent alors horizontalement pour former une couche continue bidimensionnelle (**Figure I-2-2**). [5]

I.4.3. La croissance tridimensionnelle

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

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

La direction de croissance de la couche d'oxyde dépend de la vitesse de diffusion des espèces ioniques. Ainsi, si les cations métalliques se déplacent plus rapidement que les anions oxygène, la couche d'oxyde croît vers l'extérieur. Dans le cas où les anions oxygène se déplacent plus vite, la croissance de la couche a lieu vers l'intérieur (**Figure I-2-4**). [5]

I.4.4. Le phénomène de décollement

Lorsque la couche d'oxyde croît par diffusion externe des cations métalliques, des

porosités se forment à l'interface métal/oxyde. Ces porosités sont à l'origine de la formation de fissures à l'interface pouvant induire le décollement de la couche d'oxyde. Lorsque la couche d'oxyde croît par diffusion interne des anions, des zones de contraintes se forment à l'interface métal/oxyde. Ce phénomène peut également engendrer l'apparition de fissures à l'interface, et par conséquent le décollement de l'oxyde. Dans les deux cas, le métal est alors mis à nu et les gaz oxydants peuvent de nouveau accéder au métal, accélérant ainsi le processus d'oxydation (**Figure I-2-5**). [5]

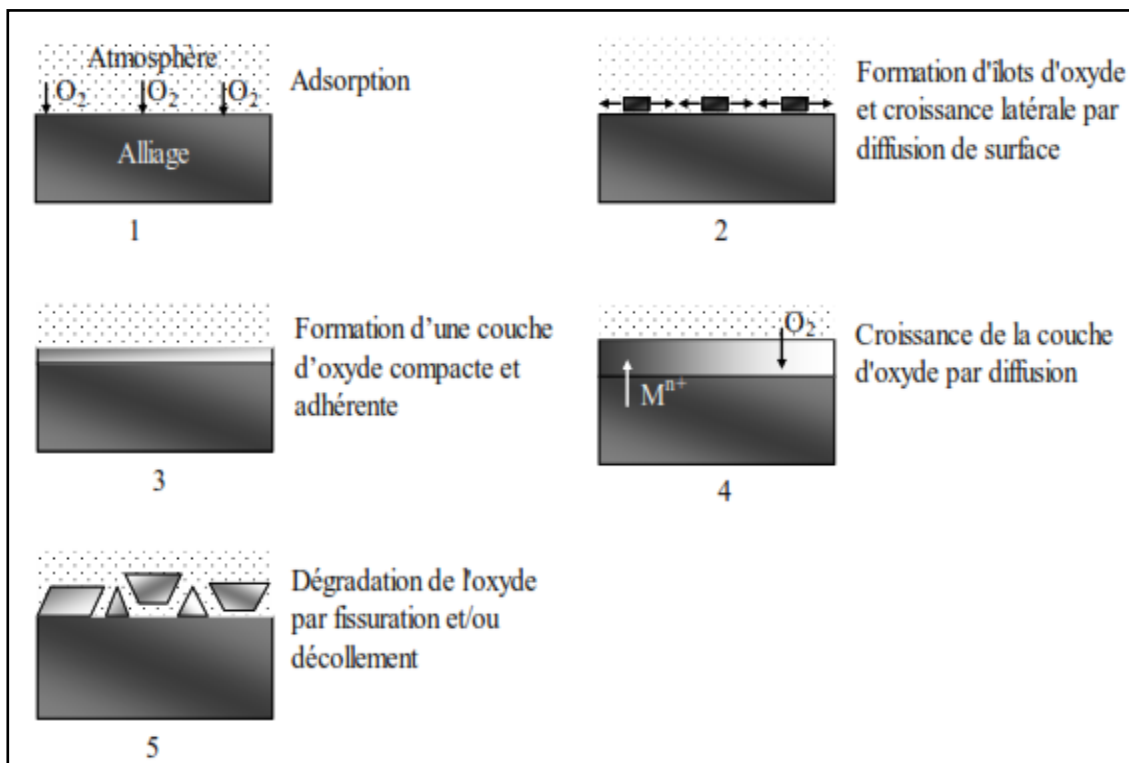


Figure I-2 : Différentes étapes de l'oxydation d'un métal à haute température. [2]

I.5. Oxydation des alliages

L'oxydation des alliages est beaucoup plus complexe que celle des métaux. Cependant, plusieurs facteurs qui gouvernent l'oxydation des métaux purs peuvent également être appliqués aux alliages.

L'oxydation des alliages est affectée par les facteurs ci-dessous :

- Les métaux dans l'alliage ont différentes affinités pour l'oxygène,

- Des oxydes mixtes peuvent être formés,
- Des solutions solides peuvent exister entre les oxydes,
- Les cations peuvent avoir différentes mobilités dans les oxydes,
- Les métaux auront différentes diffusivités dans l'alliage,
- La dissolution de l'oxygène dans l'alliage peut provoquer la précipitation des oxydes d'un ou plusieurs éléments d'alliage (oxydation interne).

Ces phénomènes montrent que les divers alliages peuvent avoir différents mécanismes d'oxydation. De plus, si on considère que les couches d'oxyde peuvent se fissurer, contenir des cavités, se décoller, former des convolutions, donner des couches multiples d'épaisseur irrégulière, la situation devient bien plus complexe. [2]

I.6. Les alumines

I.6.1. Oxydes et hydroxydes d'aluminium

Le terme alumine est utilisé indifféremment dans la littérature pour désigner tous les types de matériaux alumineux. Plus de 25 phases solides d'alumine ont été décrites parmi les quelles on peut distinguer trois grandes familles :

- Les hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) : bayérite, gibbsite, nordstrandite,
- Les oxyhydroxydes d'aluminium ou monohydrates d'alumine : boehmite, diaspore,
- Les oxydes d'aluminium (Al_2O_3) : alumines de transition et corindon.

Deux grands systèmes de nomenclature sont employés pour désigner les variantes dans chaque famille (**Tableau I-1**) :

- Le système européen du principalement à Haber, Weiser et Milligan. [6-7]
- Le système américain dénommé ALCOA. [8]

Au cours de cette étude, nous adopterons Le système ALCOA qui permet de différencier aisément les différentes phases d'alumines de transition par les lettres grecques : γ , δ , θ ...

| Nom minéralogique | Système ALCOA | Système européen |
|--------------------------------------|--|--|
| HYDROXYDES | | |
| Gibbsite | $\alpha - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ | $\gamma - Al(OH)_3$ |
| Bayérite | $\beta - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ | $\alpha - Al(OH)_3$ |
| Boehmite | $\alpha - Al_2O_3 \cdot H_2O$ | $\gamma - AlO(OH)$ |
| Diaspore | $\beta - Al_2O_3 \cdot H_2O$ | $\alpha - AlO(OH)$ |
| ALUMINES DE TRANSITION | | |
| Basses températures (T < 900 K) | $\left(\begin{array}{c} \chi \\ \eta \\ \gamma \\ \delta \end{array} \right)$ | $\left. \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \gamma$ |
| Hautes températures (T > 900 K) | | |
| Corindon (forme stable) | α | α |

Tableau I-1: Nomenclature des différentes phases d'alumine.

I. 6.2. Les alumines de transition

I. 6.2.1. Les différentes phases d'alumine de transition

La décomposition thermique des hydroxydes ou des oxyhydroxydes d'aluminium permet d'obtenir des produits, les alumines de transition, dont les caractéristiques texturales dépendent de plusieurs paramètres:

- La nature du matériau de départ. [9-10-11].
- La taille des particules.[10-12]
- Le degré de cristallinité. [9]
- Les conditions de traitement. [9-13]

La structure de ces différentes phases n'est pas très bien établie. Des premiers travaux [14], il ressortait que toutes ces "phases" possédaient la même structure cubique faces centrées se transformant irréversiblement en alumine α ou corindon.

Mais, plus tard, Stumpf et al [15] observent des différences dans les diagrammes de diffraction des rayons X et proposent que les alumines de transition consistent en six phases qui se succèdent irréversiblement au cours d'un traitement thermique pour donner finalement α - Al_2O_3 . Désignées par les lettres grecques $\gamma, \eta, \delta, \sigma, \chi, \kappa$ elles possèdent toutes une structure spinelle plus ou moins déformée.

Par ailleurs, Lippens [16] classe les alumines de transition en deux groupes : les formes basse température contenant plus de 0,6 % d'eau (χ , η , γ) et celles haute température, presque anhydres, obtenues vers 1300K (κ , θ et δ).

L'existence de plusieurs autres phases a été proposée par différents auteurs : on peut citer par exemple l'alumine ρ obtenue par déshydratation de la gibbsite [16-17] ou la phase epsilon préparée par oxydation de l'aluminium. [18]

I.6.2.2. La séquence $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$. Al_2O_3

Parmi les alumines de transition, la forme basse température γ - Al_2O_3 , est décrite comme ayant une structure spinelle [16-19]. Ceci implique un arrangement des atomes d'oxygène selon un système cubique faces centrées avec des ions aluminium occupant les positions tétraédriques et octaédriques, Mais la répartition des cations dans les interstices est telle que le matériau présente une distorsion tétragonale avec un rapport c/a égal à 0,982 (le paramètre de maille $a = 0,790$ nm). [20]

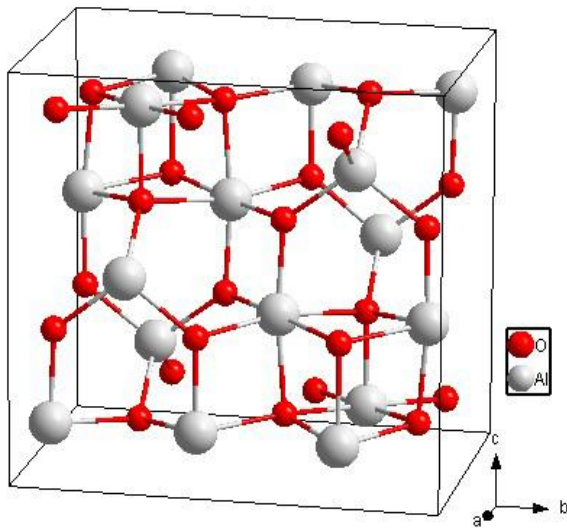


Figure I-3: Maille élémentaire de l'alumine γ

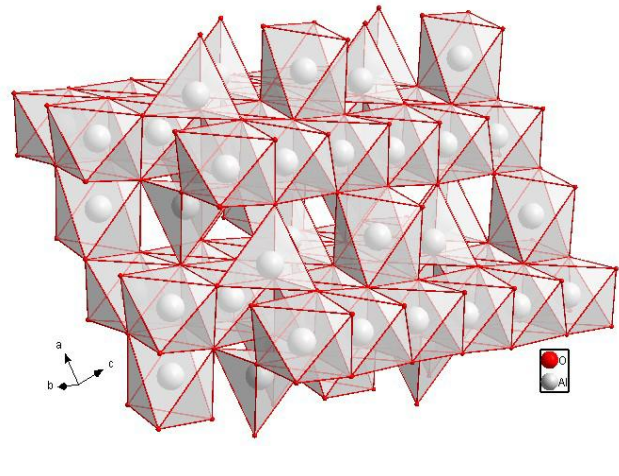


Figure I-4: Empilement d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumine γ

Pour la phase δ , des observations expérimentales ont conduit Saalfeld [19] à conclure que la structure est une déformation tétragonale de la structure spinelle de paramètres $a = 0,791$ nm et $c = 0,780$ nm. D'autres auteurs mettent en évidence des raies de diffraction des rayons X supplémentaires, qui ne sont pas interprétables avec cette structure. Par exemple, Rooksby [21-22] propose une maille tétragonale de paramètres $a = 0,796$ nm et $c = 1,170$ nm mais conclut qu'un examen attentif de certaines raies peu intenses suggère le doublement du paramètre c . C'est cette hypothèse que retiennent Lippens et al [16], en se référant aux travaux de Van Oosterhout et al [23-24] sur $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: la maille de la phase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ est composée de trois blocs spinelles conduisant à $a = b = 0,794$ nm et $c = 2,350$ nm. Cette structure est généralement admise pour l'alumine δ .

La phase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ apparait comme une modification de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ isomorphe à la structure de la galline, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ qui a été étudiée par Geller [25]. Cette structure a été décrite par Tertian [26] comme étant la forme la mieux cristallisée des alumines de transition.

Yamaguchi et al [27] ont isolé la phase θ en partant de boehmite ou d'un gel d'alumine, mais d'une manière générale, cette phase semble difficile à étudier car elle apparait toujours en présence d'alumine δ .

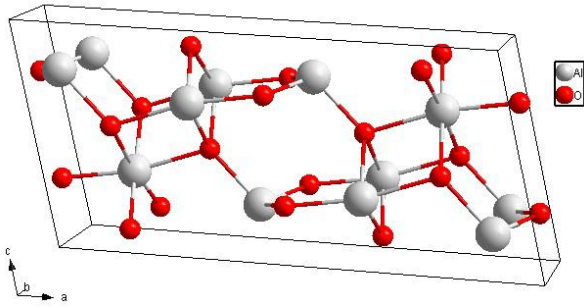


Figure I-5: Maille élémentaire de l'alumine θ .

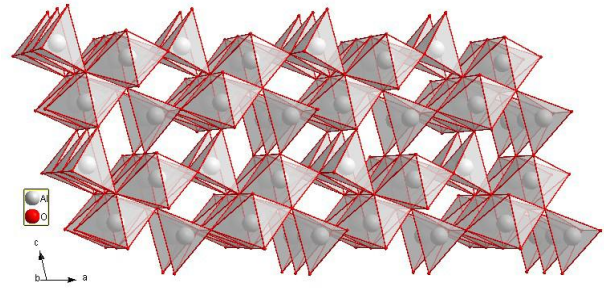


Figure I-6: Empilement d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumine θ .

L'évolution des alumines de transition selon la séquence $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$. semble donc correspondre à une réorganisation du sous-réseau cationique car, de nombreux auteurs notent une redistribution des cations dans les deux types de sites octaédriques et tétraédriques.

Ainsi, Wilson [28] suggère que la séquence $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ est basée sur la migration des cations Al^{3+} des positions octaédriques vers les positions tétraédriques accompagnée d'une modification des paramètres du réseau cristallin. Cependant, cette hypothèse est en contradiction avec d'autres résultats, qui montrent que les lacunes cationiques se trouvent dans les positions octaédriques de l'alumine γ [29-30]; la migration des ions Al^{3+} se fait en direction des sites octaédriques lors de la formation de l'alumine $\theta-Al_2O_3$. [30-31]

I.6.2.3. Formulation des alumines de transition

Afin d'établir les bases d'une modélisation de l'évolution thermique des alumines de transition, il est primordial de pouvoir en donner une représentation quasichimique.

D'après ce qui précède, il faut tenir compte de :

- ❖ La structure spinelle de formule générale AB_2O_4 dans laquelle les ions oxygène forment très approximativement un empilement cubique compact dont les vides sont comblés par les ions métalliques, Ces derniers peuvent occuper deux catégories de sites : les sites A, tétraédriques entourés de 4 ions oxygène et les sites B, octaédriques entourés de 6 ions [10-32-33] (Figure I-7). De plus, nous prendrons comme structure de référence le spinelle normal (de type $MgAl_2O_4$) dans lequel :
 - Les positions octaédriques et tétraédriques sont confondues respectivement avec les

sites cationiques trivalents et divalents,

- Le rapport entre les sites cationiques trivalents et les sites cationiques divalents est égal à 2
- Le rapport des sites anioniques aux sites cationiques est égal à 4/3.
- ❖ La présence de groupements hydroxyles substitués aux ions oxygène dans ou sur la surface des particules mis en évidence dans certains travaux. [30-34].
- ❖ La répartition des ions aluminium dans les deux types de sites cationiques.

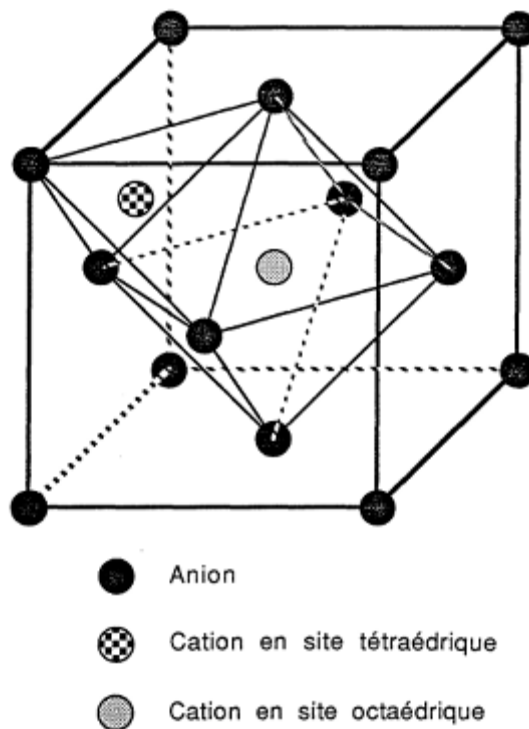


Figure I-7 : Représentation d'un huitième de maille spinelle.

I.6.3. L'alumine α -Al₂O₃ ou corindon

I.6.3.1. Processus de formation du corindon

Quelles que soient les phases métastables observées, un traitement thermique de quelques heures à une température supérieure à 1500K permet d'obtenir la seule forme stable de l'alumine: le corindon ou α -Al₂O₃ [15]. Lors de cette transformation, le réseau

anionique devient hexagonal avec des paramètres de maille $a = 0,4758$ nm et $c = 1,2991$ nm [35]. Une conséquence importante de cette transformation est l'accroissement de la masse volumique d'environ 8,5 % par rapport à la phase γ . De nombreuses études cinétiques ont été effectuées sur la transformation des alumines de transition en alumine α .

Certaines, menées à l'aide de diffraction des rayons X, mettent en évidence un mécanisme de germination croissance. [10-20-32-36-37].

En suivant l'évolution de la microstructure par microscopie électronique à transmission, Tucker [37] suggère que ce processus se fait à partir d'un germe à la surface des particules et que les cols entre deux particules en contact sont des sites de nucléation privilégiés.

Par contre Wynnyckyj [38] propose une alternative à ce mécanisme en postulant que la transformation en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se fait par l'intermédiaire d'un processus à deux étapes dénommé cisaillement synchrone : premièrement une croissance des cristallites jusqu'à une taille critique dans certaines directions cristallographiques ; deuxièmement un réarrangement rapide et non diffusionnel des deux sous-réseaux anionique et cationique. De même Fargeot [39] admet que ce mécanisme pourrait être appliqué à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha \text{Al}_2\text{O}_3$ mais remarque qu'il ne bénéficie d'aucun support expérimental dans le cas de l'alumine.

Par la suite, nous allons nous intéresser plus particulièrement au modèle proposé par Burtin [10-32] qui permet de représenter les phénomènes d'évolution par des équations quasichimique et de donner une formulation du degré d'avancement et de la vitesse de formation de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction des concentrations des espèces réactionnelles.

I.6.4. Caractéristiques de la couche d'alumine

Il est bien connu que l'addition d'aluminium dans des alliages à base de fer peut apporter une résistance à l'oxydation s'appuyant sur la formation d'une couche d'alumine compacte, uniforme et continue. L'alumine forme une couche protectrice de choix pour plusieurs applications à hautes températures puisqu'elle est bien connue pour avoir :

- Une volatilité limitée,
- Une cinétique de croissance lente,
- Une faible concentration de défauts cristallins,

- Une inertie chimique dans les atmosphères corrosives à hautes températures.

La couche d'oxyde développée à basses températures, ($T < 900^{\circ}\text{C}$), est composée d'alumines de transition (θ -, γ - et δ - Al_2O_3), tandis qu'aux températures plus élevées, telle que 1100°C , la phase α - Al_2O_3 est la seule présente.

Les alumines de transition ont des vitesses de croissance plus rapides que celle de α - Al_2O_3 , elles sont caractérisées par une morphologie en forme d'aiguilles ou de plaquettes indiquant une croissance préférentielle par diffusion cationique de l'aluminium. Pour des temps d'oxydation plus longs, les alumines se transforment en forme stable α - Al_2O_3 . [2]

Les alumines de transition croissent principalement par diffusion cationique externe alors que l'alumine α - Al_2O_3 croît préférentiellement par diffusion anionique interne de l'oxygène avec une certaine contribution de diffusion cationique externe de l'aluminium. En présence d'éléments réactifs la diffusion cationique externe de l'aluminium est réduite de façon importante.

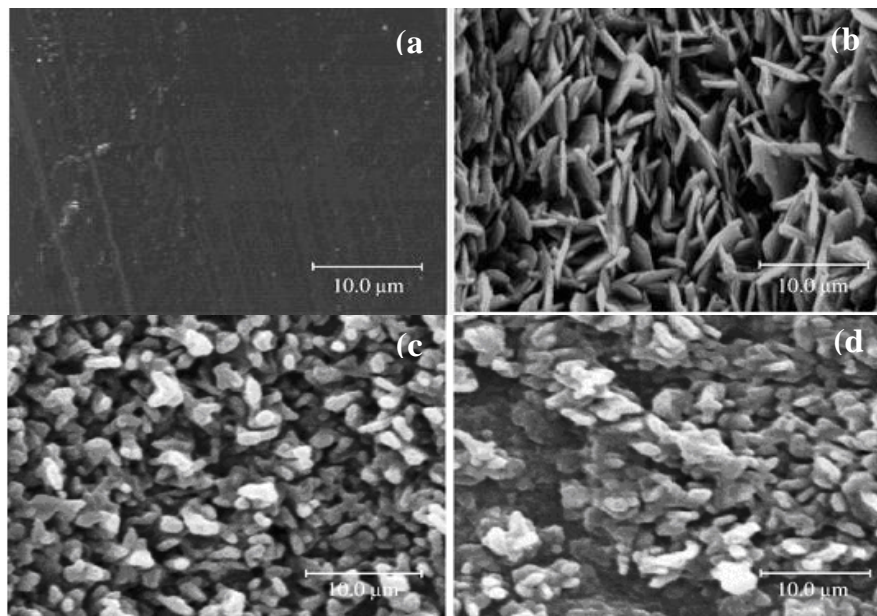


Figure I-8 : Morphologies de la surface d'un échantillon Fe-25Cr-5Al (a) pour l'échantillon Fe- 25Cr-5Al avant oxydation, (b) après 5 heures d'oxydation, (c) après 10 heures d'oxydation, (d) après 30 heures d'oxydation à 950°C .[2]

Travail de Jia et al a montré que les whiskers d'alumine se forment sur la surface de l'alliage Fe-25Cr-5Al lors de l'oxydation à 950°C pendant 5 heures. Après 10 heures

d'oxydation, les whiskers se transforment en grains d'oxyde (**Figure I-8-c**). Après 30 heures d'oxydation, les grains d'oxyde s'agglomèrent et forment une couche uniforme (**Figure I.8.d**).

I.7. Paramètres Influençant sur la cinétique d'oxydation des alliages

De façon générale, la cinétique d'oxydation des alliages dépend de nombreux paramètres: éléments d'addition, état de surface, orientation cristallographique et taille des grains du substrat, ainsi que de l'atmosphère et de la pression du gaz oxydant. [5]

I.7. 1.Effet de l'atmosphère

Dans les fours industriels, l'atmosphère oxydante est un mélange de CO_2 , H_2O et O_2 dont la composition dépend du réglage des brûleurs et des entrées d'air parasites. On sait en effet que la présence de vapeur d'eau joue un rôle important, de même que la teneur en oxygène des fumées.

I.7.2. Importance de l'état de surface

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

On sait que le polissage mécanique des échantillons par les abrasifs usuels peut également affecter la zone de surface des échantillons destinés aux essais d'oxydation. La profondeur concernée peut atteindre 50 microns même pour des polissages sous conditions peu sévères. Il en résulte un écrouissage superficiel des échantillons (**Figure I-9**) dont le résultat est un métal constitué d'un grand nombre de petits grains comportant beaucoup de défauts tels que cellules de dislocations, fautes d'empilements, nombreux joints de grains, micro-macles mécaniques, etc., qui constituent des sites favorables de germination ou des chemins préférentiels de diffusion. Il en résulte une tendance à l'élévation de la vitesse d'oxydation, du moins dans les premiers instants. [5]

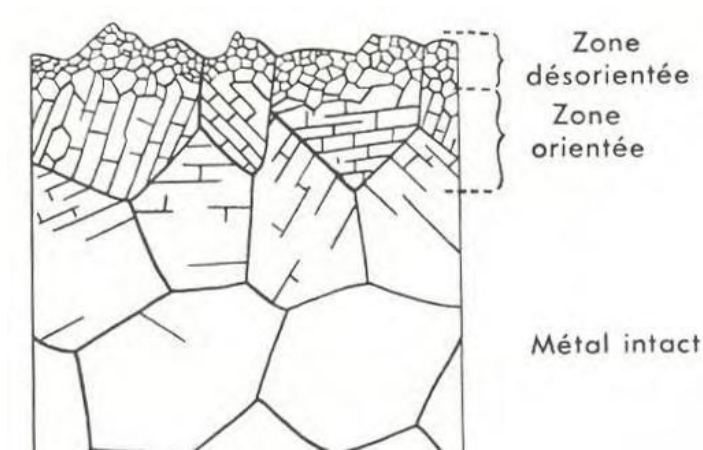


Figure I-9 : Perturbations provoquées par l'abrasion au voisinage de la surface d'un métal. [5]

I.7.3. Le mode de croissance de la couche

Lors de l'oxydation, après la phase de germination, une fine couche recouvre le métal et le protège du gaz ambiant. Le phénomène d'oxydation se poursuit alors par diffusion suivant la théorie de WAGNER.

C'est une diffusion interne quand l'oxygène diffuse de l'extérieur vers le métal et une diffusion externe quand c'est un cation métallique de l'alliage qui diffuse vers l'interface externe. La diffusion peut se produire via des sites interstitiels, des lacunes et les joints de grains d'oxyde. Suivant l'alliage étudié, nous pouvons rencontrer une diffusion externe, interne ou mixte.

Plusieurs autres phénomènes peuvent aussi être considérés pour la compréhension du mécanisme de croissance de la couche : les contraintes de croissance ou thermiques, la formation des couches multiples, la formation des composés volatils. [3]

I.7.4. La composition du métal ou de l'alliage

La connaissance de la composition du substrat métallique est primordiale pour définir son mode d'oxydation. La chromine et l'alumine sont les oxydes les plus protecteurs contre la corrosion à haute température. Ils se forment à la surface des échantillons grâce à une réserve de l'élément constitutif de la couche au sein du substrat. Il existe des alliages chromino-formeurs (M-Cr-Ni ou M-Cr avec M = Fe, Co, Ni) formant une couche de Cr_2O_3 et des

alliages alumino-formeurs (M-Cr-Al ou M-Al avec M = Fe, Co, Ni) formant une couche de Al_2O_3 . [3]

I.7.5. Influence de la microstructure du substrat

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

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

La comparaison de l'oxydation de monocristaux orientés permet de classer les cinétiques d'oxydation en fonction de l'orientation cristalline comme suit : $(112) < (111) < (100)$.

L'oxydation rapide de la face (100) du nickel est attribuée à la formation d'un oxyde poly cristallin, avec de petits grains et un grand nombre de sous-joints, agissant comme courts-circuits de diffusion pour la migration des cations Ni^{2+} vers la surface.

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

Pour les alliages Ni-Cr, des germes de NiO et Cr_2O_3 se développent simultanément à la surface du matériau. Si Cr_2O_3 est plus stable thermodynamiquement que NiO, la croissance de NiO est néanmoins plus rapide et cet oxyde tend à recouvrir rapidement les germes de Cr_2O_3 . Si la teneur en chrome de l'alliage est suffisante, les germes de Cr_2O_3 peuvent croître latéralement et conduire à une couche interne continue ; dans le cas contraire, les germes se retrouvent dispersés dans NiO. La formation d'une couche de Cr_2O_3 est favorisée lorsque la teneur en chrome augmente, la taille de grains de l'alliage diminue, l'écrouissage augmente ou quand la pression d'oxygène diminue.

Les interfaces (joints de grains, interphases) jouent un rôle particulier, en favorisant la diffusion du chrome ou des éléments d'alliage qui s'y concentrent. Pour les alliages Ni-Cr, quelle que soit la teneur en chrome, les joints de grains se tapissent d'îlots discontinus de Cr_2O_3 . Ces îlots de Cr_2O_3 coalescent avec le temps jusqu'à former un film continu, le long duquel s'étend une zone peu oxydée et appauvrie en chrome. [5]

I.7.6. Influence des éléments

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

- **Le soufre**

Le S est une impureté inhérente aux alliages dont la diffusion et la ségrégation en surface durant un traitement d'oxydation à haute température dégradent la résistance de l'interface alliage/oxyde et conduisent à un écaillage prématuré de couches protectrices telles Cr_2O_3 et Al_2O_3 , limitant ainsi la durabilité de certains composants industriels. Alors que le soufre ne modifie pas les mécanismes de transport dans la couche d'oxyde, une accélération de la vitesse d'oxydation est observée pour l'alliage dopé en soufre et résulte d'une décohésion importante de zones oxydées, due à la coalescence de pores inter-faciaux. De fait, l'action du soufre en excès dans l'alliage a une action directe sur le développement de cavités à l'interface dégradant l'adhérence de cette dernière. Outre la ségrégation de soufre détectée à l'interface alliage/oxyde, le soufre en excès peut donc être incorporé dans la couche d'alumine et précipiter sous forme de sulfures de nickel. [5]

- **Le Carbone**

Le principal effet du C est de rendre la vitesse d'oxydation irrégulière. Le C diffuse vers l'interface métal-oxyde et réagit avec l'oxyde pour former CO ainsi que des lacunes. La présence d'une quantité suffisante de CO dans les lacunes facilite le transport d' O_2 et augmente la vitesse d'oxydation. [5]

- **Manganèse**

Le Mn est un élément plus noble que le fer, mais il a aussi une tendance à être rejeté à l'interface métal-oxyde. Pour des concentrations <1%, son influence est négligeable. Sinon, l'effet du Mn est considéré comme néfaste car il contribue à la formation d'un oxyde spinelle MnO/ Cr_2O_3 au détriment de la couche protectrice de chromine. [5]

- **Phosphore**

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

- **Le silicium**

Le Si améliore la résistance à l'oxydation des alliages Fe-Cr en facilitant la formation de la couche initiale de Cr_2O_3 , en formant des particules d'oxydes riches en silicium à la base de la Cr_2O_3 . Il permet également la formation d'un film fin et continu de silice entre Cr_2O_3 et le métal agissant comme barrière de diffusion vers l'extérieur des ions chrome.

- **Le titane, niobium**

Dans les nuances austénitiques et ferritiques stabilisées au titane, cet élément contribue à éviter la déchromitisation des joints de grains par la formation de carbures ou nitrures stables. Il en va de même du niobium qui contribue également à la formation de précipités intermétalliques Fe_2Nb qui, dans les nuances ferritiques, améliore les propriétés mécaniques à haute température. L'augmentation des teneurs en stabilisants Ti, Nb contribue également à éviter la transformation ferrite → austénite aux températures élevées. [5]

- **Le Chrome**

Au stade initial de l'oxydation, le substrat est exposé à l'environnement, les oxydes de fer, la chromine et l'alumine, se forment sur la surface de l'alliage FeCrAl. Après la germination de ces oxydes, la formation des oxydes riches en fer est

rapidement contrariée par la diffusion du chrome vers la surface externe qui favorise le développement de Cr_2O_3 , Cela provoque la diminution du potentiel de l'oxygène à l'interface métal/oxyde et favorise l'oxydation sélective de l'aluminium.

La formation d'une couche continue d'alumine se forme sous les oxydes formés initialement. [2]

Le mécanisme proposé précédemment montre également le rôle du chrome dans l'oxydation des alliages FeCrAl. Pour mieux préciser le rôle du chrome dans le système FeCrAl, certains auteurs ont réalisé l'oxydation de ces alliages avec différentes teneurs en chrome et aluminium. Ces expériences montrent que lorsque la teneur de chrome n'est pas suffisante, l'oxydation de l'alliage provoque la formation de nodules d'oxyde de fer. Par conséquent, la cinétique d'oxydation de ces alliages n'obéit pas à une loi parabolique et les comportements au cours d'oxydation isotherme sont moins bons, (**Figure I-10**)

Selon Prescott et Graham, dans les alliages de FeCrAl, le chrome permet de diminuer le seuil de concentration en aluminium nécessaire à l'établissement de la couche continue d'alumine. Par ailleurs, Miner et al proposent que l'augmentation de teneur en chrome pourrait diminuer le développement de convolutions sur la couche d'alumine. [2]

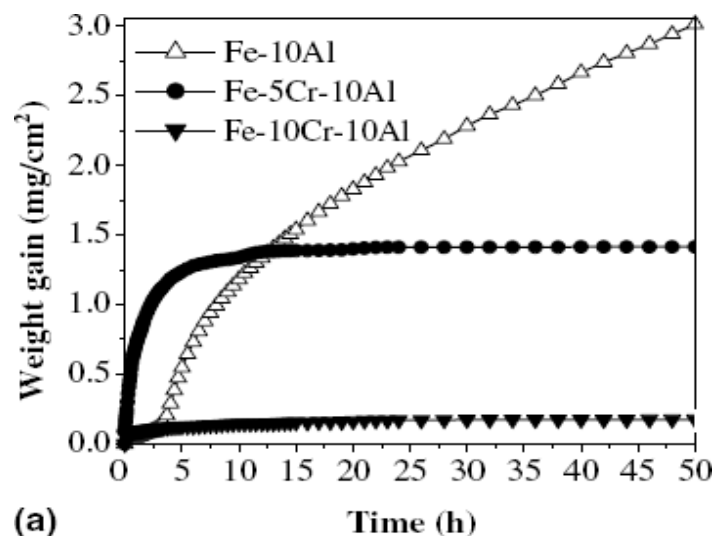


Figure I-10: Cinétique d'oxydation des alliages Fe-10Al, Fe-5Cr-10Al et Fe-10Cr-10Al pendant 50h à 1000°C. [2]

▪ Le Lanthane

Hiramatsu a réalisé une étude sur l'effet du lanthane sur le développement des couches d'oxyde formées sur des feuilles de Fe-20Cr-5Al à 1150°C. L'addition de lanthane permet de repousser le temps d'apparition du début d'oxydation catastrophique « breakaway » de 24 h jusqu'à 400 heures. Le processus d'oxydation se déroule en trois temps. Pendant la première étape, une couche d'alumine α - Al_2O_3 se forme et s'épaissit au cours du temps jusqu'à ce que le substrat soit suffisamment appauvri en aluminium pour qu'une couche d'oxyde de chrome se forme à l'interface couche-alliage. Cette dernière croît à une vitesse relativement faible jusqu'à ce que l'oxydation catastrophique se manifeste. L'intérêt principal de ce travail est d'avoir analysé par microscopie électronique à transmission (MET) la coupe transversale de la couche formée sur l'alliage contenant le lanthane après une durée d'exposition qui correspond à la deuxième étape du processus, avant le « breakaway ». A ce moment là, la couche est composée de trois sous-couches. La sous-couche la plus externe est constituée de grains équiaxes de Al_2O_3 . La couche intermédiaire et la couche interne se composent respectivement de grains colonnaires de Al_2O_3 et de grains équiaxes de Cr_2O_3 . De nombreux vides sont observés aux joints de grains de l'oxyde. La ségrégation du lanthane est observée aux joints de grains de l'oxyde et sa concentration augmente en direction de la partie la plus externe de la couche. Ces résultats sont en accord avec le modèle de ségrégation dynamique "Dynamic Segregation Theory" qui est évoqué dans le cas de la croissance des couches d'alumine. [3]

Dans certains cas, les métallurgistes ajoutent à la composition de l'acier un mélange de lanthane et de cérium (**mischmetal**). Dans le cas d'un alliage Fe-35Cr-5Al, un ajout de 0.05 wt.% mischmetal à l'alliage diminue la vitesse d'oxydation à 1200°C sous air. Dans ce cas précis il est aussi indiqué que la résistance de l'alliage à subir le phénomène de « breakaway » est principalement dû à la forte teneur en chrome de l'alliage. [3]

Selon Ishii le **lanthane permet de ralentir l'apparition de la chromine** Cr_2O_3 alors que le cérium augmente la vitesse de formation de Cr_2O_3 ce qui conduit à un rapide "breakaway" lors de l'oxydation des FeCrAl. Par contre Klöwer met en garde contre le **surdosage** en éléments réactifs (Hf, Y, Ti, Ce, La, Zr) dans l'alliage lors de

l'oxydation des alliages Fe-Cr-Al entre 900 et 1300°C. Au-dessus d'une concentration critique d'éléments réactifs, (plus de 0,08 mass% d'yttrium), il apparaît un phénomène de corrosion interne et une augmentation de la vitesse d'oxydation. Cet effet de surdosage est amplifié quand le titane ou le zirconium est présent en même temps que l'yttrium.

En 2000, Ishii présente les résultats de **l'oxydation cyclique de feuillard** de 30 ou 50 μm d'épaisseur d'un alliage Fe-20Cr-5Al de haute pureté et d'alliages similaires contenant **La** et La-Hf à 1100°C et 1200°C, sous air. Sur les alliages contenant La ou La + Hf l'oxydation se fait en trois étapes. Lors de la première étape une couche de Al_2O_3 se forme jusqu'à ce que tout l'aluminium du feuillard soit consommé. Dans un deuxième temps, une couche de chromine **Cr_2O_3 croît à l'interface interne entre la couche de Al_2O_3 et le substrat** alors que sur l'alliage dépourvu de La ou La+Hf c'est l'oxyde $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ qui se forme. Le troisième stade correspond au "breakaway". Cet auteur a montré que l'addition de **lanthane** provoque une diminution de la vitesse d'oxydation lors de la première et la deuxième étape. L'effet de l'addition simultanée du lanthane et de l'hafnium est encore plus important. Il semble alors que la vitesse de croissance des oxydes sur les aciers contenant les terres rares soit proportionnelle à la vitesse de **diffusion interne de l'oxygène au travers de la couche initiale de Al_2O_3** . [3]

- **le Magnésium**

En plus des éléments réactifs ajoutés aux alliages FeCrAl commerciaux, ceux-ci contiennent un certain nombre d'impuretés qui peuvent affecter de façon significative le comportement à l'oxydation haute température. Les travaux de Dimyati ont montré que le magnésium, même présent à une concentration de seulement 80 ppm, peut modifier la composition et la morphologie des couches d'alumine. Ceci est aussi bien observé pour des durées d'oxydation de quelques minutes ou d'un millier d'heures d'oxydation. Il semble alors, que **le magnésium diffuse au travers de la couche d'alumine** et qu'il se concentre à l'interface externe où il forme une couche de spinelle **MgAlO_4** . (Figure I-11)

Un des effets du magnésium associé à son enrichissement à l'interface externe sous la forme d'un spinelle est de **favoriser la formation de porosités à l'intérieur**

de la couche ce qui affecte la croissance de la couche et son adhérence. Toutefois cet élément **ne modifie pas** fondamentalement le caractère parabolique du **régime cinétique** de croissance de la couche d'oxyde comme cela est observé lors de la croissance des couches d'alumine pures.

D'autres auteurs ont montré que la structure du spinelle au magnésium peut varier avec le taux d'humidité présent dans l'environnement gazeux lors de l'oxydation à 1000°C. [3]

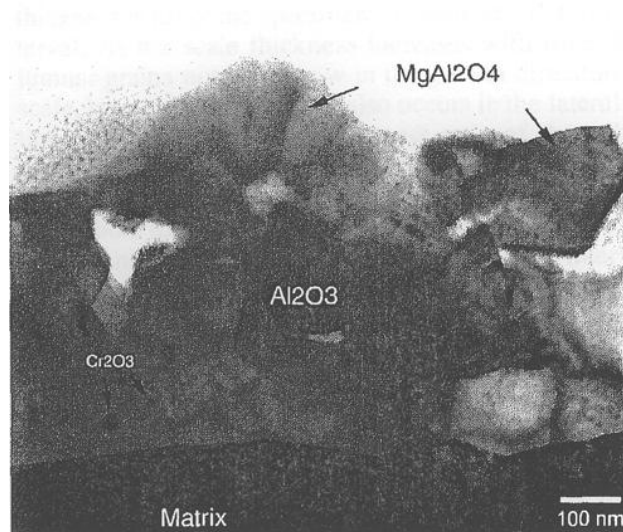


Figure I-11 : Coupe MET d'une couche obtenue après 10 minutes d'oxydation à 1200°C d'un alliage FeCrAl commercial. Le magnésium diffuse au travers de la couche d'alumine et il se concentre à l'interface externe où il forme une couche de spinelle $MgAl_2O_4$. [3]

Il apparaît que sous atmosphère sèche la forme cubique de $MgAl_2O_4$ est observée, alors que l'oxydation en présence de vapeur d'eau donne naissance initialement à la forme **orthorhombique de $MgAl_2O_4$** qui se transforme progressivement en **$MgAl_2O_4$ cubique**.

Enfin, Gurrappa a étudié divers aciers du type MA 956, Kanthal AF et APM, PM 2000FeCrAl modèle entre 1100 et 1200°C. Il en conclue que l'adhérence des couches d'oxyde ne dépend pas seulement du type et de la concentration en élément réactif mais aussi de la présence d'éléments d'alliage mineurs. [3]

▪ Le zirconium

Pandey a étudié l'effet du zirconium sur l'oxydation d'un alliage Fe-15wt% Cr-4wt%Al sous air, O₂ et O₂-10%H₂O entre 1000 et 1150°C en condition isotherme et jusqu'à 1300°C en condition cyclique. En condition isotherme, **1 wt % de zirconium a un effet désastreux** sur le comportement cinétique sous air et sous O₂ alors qu'il a un effet **bénéfique en présence de vapeur d'eau**. A 1200°C, sous air, la teneur de **0,2 wt% de Zr** permet d'obtenir une **meilleure** résistance, à l'oxydation en condition cyclique et en condition isotherme, **que pour les teneurs de 0,55 wt% et 1 wt%**. Il a été montré que l'addition de **zirconium** permet **d'augmenter l'adhérence** des couches d'oxyde alors que des décollements massifs interviennent sur l'alliage de base. Dans la couche d'oxyde, **le zirconium** se retrouve **à l'intérieur de nodules** en compagnie de l'élément fer ou parfois à l'interface externe (**Figure I-12**). Les résultats de diffraction des rayons X (DRX), montrent que la couche est composée principalement de α -Al₂O₃ avec un peu de Cr₂O₃ dans le cas de l'alliage dépourvu de zirconium. Les oxydes ZrO₂ et YCrO₃ sont détectés dans la couche d'oxyde avec α -Al₂O₃ pour les alliages contenant respectivement 1 wt% Zr et 1 wt% Y. Il faut tout de même noter qu'au dessus de 1200°C des phénomènes anormaux de croissance de couche sont observés avec la présence d'oxydes de chrome. [3]

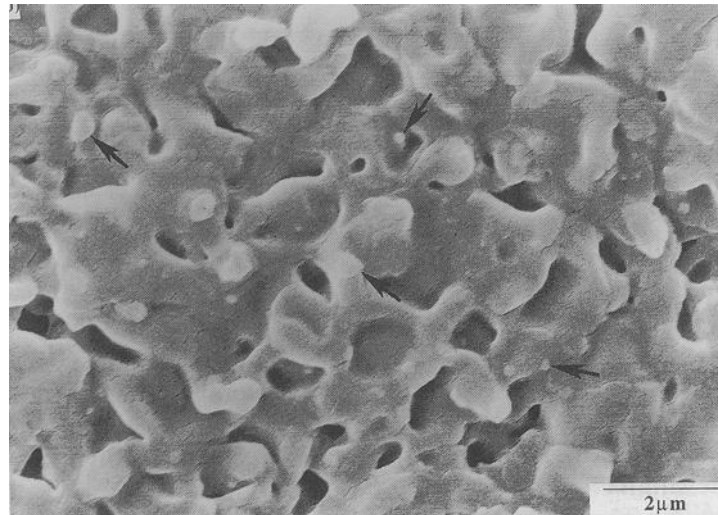


Figure I-12: Micrographie MEB (électrons secondaires) de la surface du kanthal APM oxydé 200h à 1200°C. Les flèches noires indiquent la présence de particules d'oxyde riches en zirconium.

Ainsi, afin de mieux cerner les rôles respectifs des différents éléments des alliages de type FeCrAl nous allons comparer les résultats obtenus entre le FeCrAl (modèle) de haute pureté ; un FeCrAl-La ; un FeCrAl (Ce, La) et un Gilphal dont les compositions sont données dans la partie techniques expérimentales. L'effet des éléments actifs (Ce, La) sera aussi mis en évidence par des tests mis en œuvre après recuit sous argon des dépôts sol-gel de ces éléments. Notre travail apporte aussi des données supplémentaires sur les mécanismes d'oxydation par une identification des phases en cours d'oxydation à l'aide de la diffraction des rayons X in situ. Cette technique, montre des avantages indéniables pour identifier les phases en cours de croissance. Elle a aussi été utilisée par d'autres auteurs dans le domaine de la corrosion haute température ; alors que cette technique est plus généralement employée lors de la détermination des contraintes de croissance et contraintes résiduelles.

I.7.7. Les paramètres extérieurs

Les conditions d'utilisation d'un métal font qu'il est instable sous l'effet du gaz environnant. Il va réagir, suivant la composition du gaz et les conditions de réaction, pour former des oxydes, des sulfures, carbures, nitrures ou encore des composés mixtes de réaction. Nous nous intéresserons surtout à l'action de l'oxygène ; les facteurs pris en compte seront principalement la température, la pression partielle d'oxygène et le temps. D'autres paramètres peuvent être pris en considération comme le taux d'humidité de l'air, la pression partielle d'azote, l'état de surface (polissage). [3]

Chapitre II

Matériaux et Techniques Expérimentales

II.1. Matériau étudié

II.1.1. Métallurgie de l'alliage utilisé

Le matériau utilisé pour cette étude est l'alliage PM2000 fabriqué par Plansee, c'est un alliage durci par dispersion d'oxyde d'yttrium de type ODS (Oxide Dispersion Strengthened) utilisé pour des applications pour lesquelles une bonne résistance au fluage et à l'oxydation est requise (turbines, moteurs à explosion, fours, échangeurs thermiques,...). Cet alliage, dont la composition chimique est donnée dans le tableau **II-1**, développe à haute température une couche d'alumine protectrice. La croissance et l'adhésion de cette couche sont fortement influencées par la présence de particules d'yttrium, de zirconium de chrome, etc. [40]

| Elément | Pourcentage en masse (% masse) |
|---------|--------------------------------|
| Al | 5.0% |
| C | 0.02% |
| Cr | 22.0% |
| Mn | 0.2% |
| Si | 0.3% |
| Y | 0.1% |
| Zr | 0.1% |
| Fe | Balance |

Tableau II-1: Composition massique du PM2000.

Le PM2000 est fabriqué par métallurgie des poudres suivant la procédure décrite sur la figure **II-1**. Après obtention des poudres métalliques par atomisation de l'alliage suivant la méthode Osprey, une opération de « pré-mixage » est effectuée, elle consiste à brasser les poudres des différents éléments afin d'obtenir un mélange homogène. C'est pendant cette opération que les particules d'yttrium sont ajoutées, ce qui permet d'obtenir une bonne

homogénéisation dans la matrice. L'étape suivante est la mécano-synthèse ou broyage réactif qui est réalisée sous argon et permet d'obtenir des particules d'une granulométrie inférieure à 150 μm . L'opération suivante est la compaction isostatique à chaud qui permet d'obtenir un lopin de matière dense en comprimant très fortement la poudre à haute température. Enfin, un traitement thermo-mécanique (extrusion à chaud) est effectué dans le but de générer la formation d'une microstructure adaptée à l'utilisation à haute température. [40]

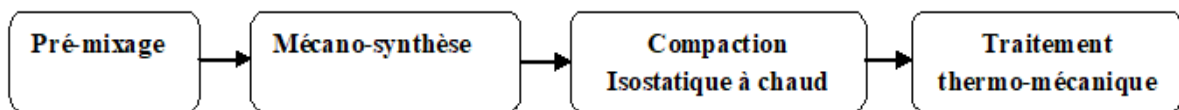


Figure II-1: Gamme de fabrication du PM2000.

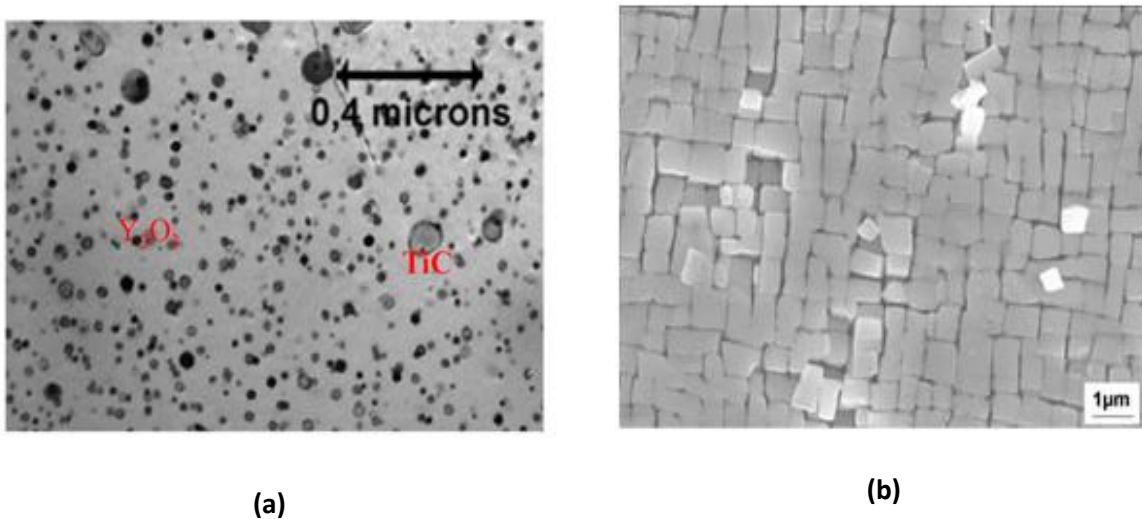


Figure II-2 : Microstructure obtenue par microscopie électronique à balayage de superalliages ;(a) Cas du PM2000 [41], (b) Cas des alliages CMSX4. [42]

Ajoutée à l'action bénéfique de l'yttrium, cette microstructure confère d'excellentes caractéristiques mécaniques jusqu'à des températures proches de la température de fusion. [40]

II.1.2. Caractéristiques du PM2000

| Caractéristiques magnétiques | |
|---|-----------|
| ✓ Température de curie (°C) | 600 |
| Caractéristiques mécaniques | |
| ✓ Dureté-Vickers (kgf mm ⁻²) | 230 |
| ✓ Elongation à la rupture (%) | <25 |
| ✓ Résistance à la traction (MPa) | 560 |
| Caractéristiques physiques | |
| ✓ Densité (g.cm ⁻³) | 7.22 |
| ✓ Point de fusion (°C) | 1380-1490 |
| Caractéristiques thermiques | |
| ✓ Coefficient d'expansion thermique à 20-100°C (x10 ⁻⁶ K ⁻¹) | 11.1 |
| ✓ Conductivité thermique à 23°C (W m ⁻¹ K ⁻¹) | 16 |
| ✓ Temp. maximale d'utilisation dans l'air (°C) | 1100-1300 |
| Caractéristiques électriques | |
| ✓ Résistivité électrique (μOhmcm) | 134 |
| ✓ Coefficient thermique (k ⁻¹) | 0.0001 |

Tableau II-2: Caractéristiques du PM2000.

II.1.3. Avantages du PM2000

- ❖ Résistance au fluage extraordinaire jusqu'à 1350°C,
- ❖ Haute résistance à chaud jusqu'à 1300°C,
- ❖ Oxydation à chaud et excellente résistance à la corrosion,
- ❖ Très résistant contre la coke et la carburation par rapport aux alliages NiCr,

- ❖ En raison de sa faible densité, des composants fabriqués à partir de PM2000 sont plus légers que ceux fabriqués à partir de matériaux à base de Ni,
- ❖ Une stabilité élevée contre les flux de gaz à haute vitesse à des températures jusqu'à 1300°C,
- ❖ Outillage pour machines à hautes performances mécaniques.

II.1.4. Domaines d'application typiques pour les PM2000

- ❖ Manches thermocouple pour haute températures,
- ❖ Porteurs de charge pour les pièces pour la construction de four à haute température,
- ❖ Pièces en aéronautique,
- ❖ Composant pour l'usine de produits chimiques de construction,
- ❖ Pièces pour moteurs à combustion. [40]

II.2. Echantillons et traitements

II.2.1. Préparation des échantillons

L'alliage PM2000 à base de fer renforcé par dispersion d'oxyde (ODS) reçu par Schwarzkopf Plansee a été utilisé; sa composition chimique en pourcent en poids est la suivante: Fe- 5,0Al- 22,0Cr- 0,2Mn- 0,02C- 0,3Si- 0,1Y- 0.1Zr % poids. Les échantillons destinés aux essais sont de formes rectangulaires, de dimensions 1x1(cm²), 1x2 (cm²) et l'épaisseur ; 1,0 ± 0,1mm (**Figure II-3**). L'oxydation de l'alliage PM2000 comme un matériau résistant à la chaleur pour les applications à haute température a été effectuée sous air aux températures de 873, 973, 1073, 1173, 1273, 1373 et 1473K, dans un four à moufle (**Figure II-4**), le cycle thermique imposé consiste en

- ❖ Un chauffage jusqu'à la température spécifiée à la vitesse de 20K / min,
- ❖ Un maintien de 7h à la température d'oxydation,
- ❖ Un refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante (refroidissement à l'air).

L'incertitude sur la température était $\Delta T = \pm 02$ K. [40]



Figure II-3: Echantillons découpés aux dimensions de 1x1cm² et 1x2cm². [40]



Figure II-4 : Four à moufle prothèrm. [40]

II.3. Techniques expérimentales

II.3.1. Caractérisation des échantillons

Les méthodes d'investigations employées dans ce travail sont la spectroscopie XPS et la microscopie électronique à balayage dotée d'une analyse EDX.

II.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. L'instrument utilisé pour effectuer une image MEB est appelé Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F (**Figure II-5**) En utilisant les paramètres de réglage suivant :

- ❖ Voltage : 15.0 kV,
- ❖ Energie : entre 0 et 20 keV,
- ❖ Résolution : 512 x 384 Pixel.



Figure II-5 : Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F. [40]

II.3.3. Préparation de l'échantillon pour l'analyse MEB

Après les traitements thermiques à différentes températures, l'échantillon est fixé dans le porte échantillon (**Figure II-6**), puis introduit dans l'appareil. [40]

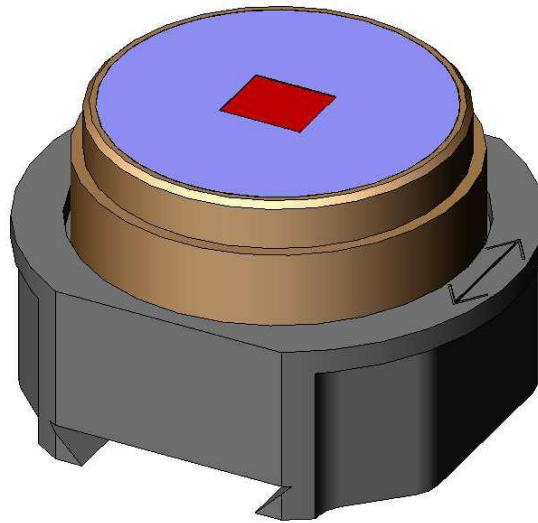


Figure II-6: Porte échantillon pour l'analyse MEB. [40]

II.3. 4. Spectroscopie de Photoélectrons par rayons X (XPS)

La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1nm à 10nm tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium sont détectable. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette technique d'analyse est non destructive.

Un spectromètre XPS K-alpha (**Figure II-7**) a été utilisé pour vérifier qualitativement et quantitativement la composition des différents composés pulvérulents. Les spectres ont été traités à l'aide du logiciel Thermo Advantage V5.27. Les photoélectrons sont excités à l'aide d'un rayonnement monochromatique Al $K\alpha$ comme source d'excitation, recueilli à $\theta/01$ par rapport à la normale de la surface et détecté par un analyseur hémisphérique. La taille de la tache de la source XPS de l'échantillon est de 200um, et l'analyseur est utilisé avec une énergie de passage de 150eV pour les spectres de Survey et 20eV pour les spectres d'accumulation des niveaux de base. La pression est maintenue en dessous de 10^{-8} Torr pendant la collecte des données, et les énergies de liaison (énergies de binding E_b) pour des pics obtenus sont rapportés au signal C1s de C-H, qui est fixé à 285,0eV mesures XPS sont faites avec une incertitude d'environ 0,1eV à 0,2eV. [40]



Figure II-7 : Spectromètre XPS K-alpha. [40]

II.3.4.1. Principe

L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique (**Figure II-8**). L'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée.

Chaque photon X incident a la même énergie $h \cdot \nu$, puisque le faisceau est monochromatique (h étant la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde lumineuse incidente). Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique. [40]

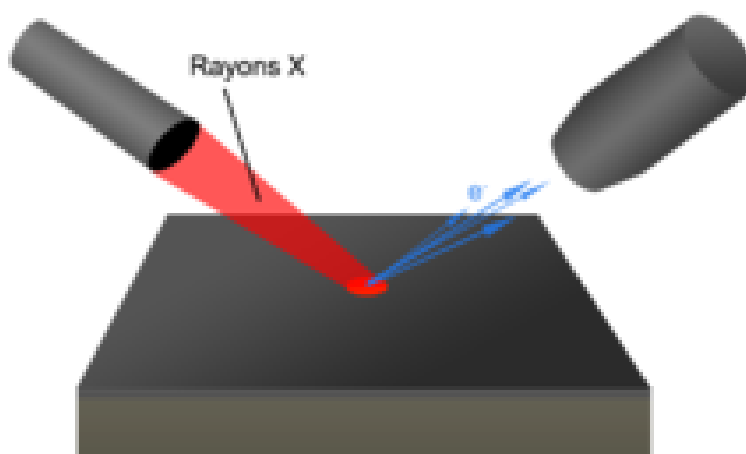


Figure II-8 : Principe de la spectrométrie photoélectronique par rayon X. [40]

Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par l'équation d'Einstein :

$$E_L = h \cdot \nu - E_C \qquad \text{Equation II-1}$$

avec

- ❖ E_L : énergie de liaison [J],
- ❖ E_C : énergie cinétique électronique [J],
- ❖ h : constante de Planck [J.s] ($\sim 6,626\ 0\ 755 \times 10^{-34}$),
- ❖ ν : fréquence de radiation [s^{-1}].

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques, donc, de la nature de l'atome ; alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence, cette dernière (correspondant aux domaines de l'UV/visible/proche IR en général) est faible devant celle des rayons X.

On a finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics. [40]

II.3.5. Préparation de l'échantillon pour l'analyse XPS

L'échantillon est collé ou fixé à l'aide de lames sur un support (**Figure II-9**). Ce support contenant un ou plusieurs échantillons est mis sous ultravide.



Figure II-9 : Photographie de deux échantillons fixés sur un support de 10 cm et placés dans un sas d'introduction d'un système K-alpha de ThermoFisher. [40]

Chapitre III

Résultats expérimentaux

III.1. Résultats et Interprétation

III.1.1 Résultats XPS

La spectroscopie de photons de rayons X est sensible à la composition chimique et l'environnement local des atomes dans la structure cristalline, ce qui se traduit par des modifications de l'énergie de liaison et apparition de plusieurs bandes associées à différents environnements chimiques. Dans la littérature, l'analyse XPS de Al, Fe, Cr, Mg, et Si ont été réalisées et interprétées pour les bandes caractéristiques O1s, Al2p, Fe2p, Cr2p, Mg1s, Si1s et C1s. Les données des bandes XPS ont été comparées avec les valeurs rapportées dans la littérature [43-44]. Les spectres photoélectrons X des oxydes natifs, des oxydes de Fe-Cr, des alumines de transition et de l'alumine alpha ont été étudiés par analyses XPS de chaque échantillon (PM2000 brut de réception, et oxydé entre 873 et 1473K).

La figure III-1 représente les spectres XPS appelé Survey ou sonde générale, chaque spectre révèle des pics pour O1s, Al2p, Fe2p, Cr2p, Mg1s, Si2p et C1s, indiquant la présence de O, Al, Fe, Cr, Mg, Si, C, ...à divers état (oxydes, hydroxydes, carbure, ...).

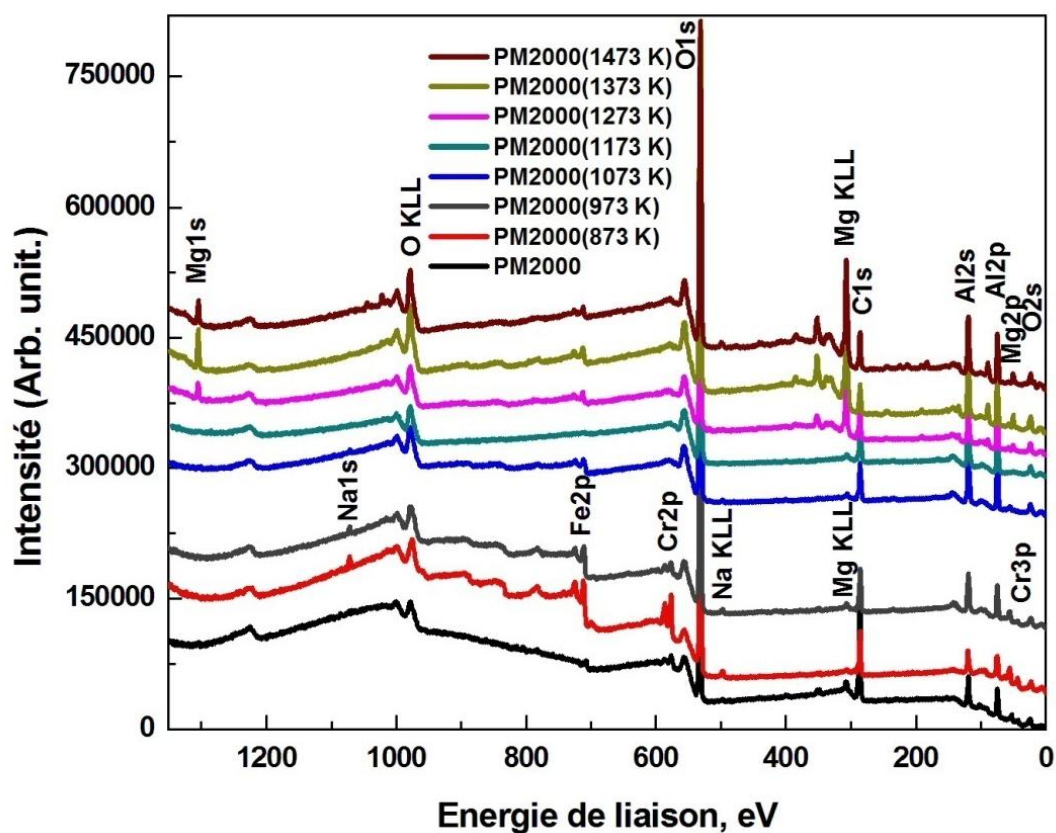


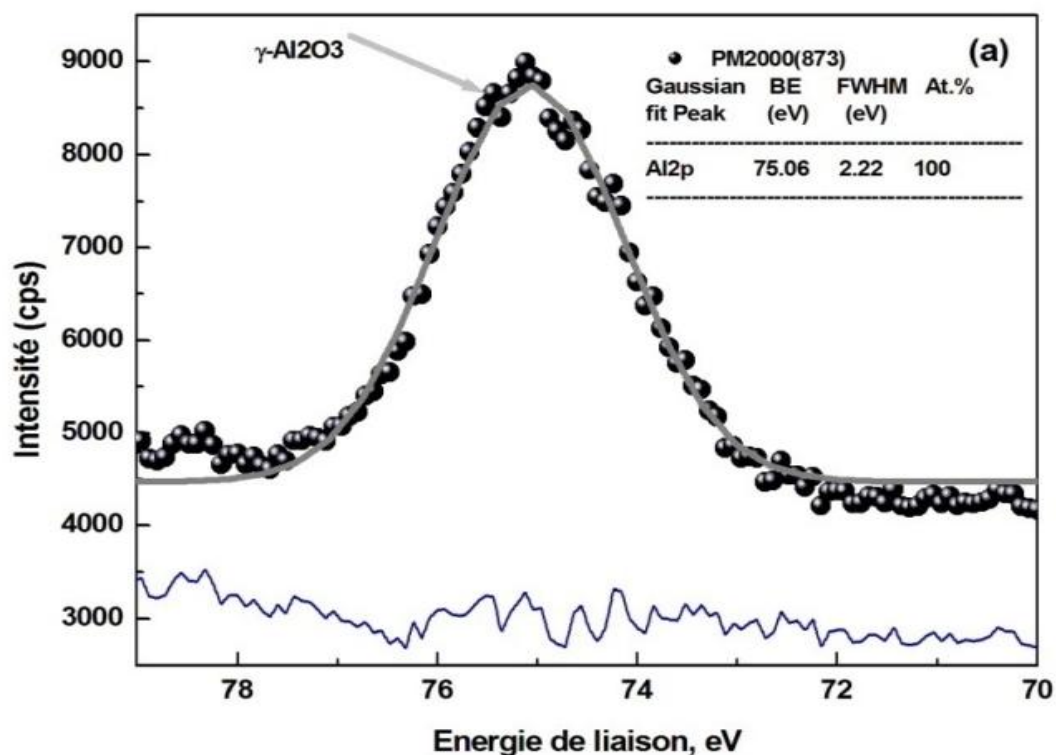
Figure III-1 : Spectres Survey XPS de PM2000 brut de réception et oxydé.

III.1.1.1 Interprétation des spectres XPS

III.1.1.1.1 Pics Al2p

Les spectres XPS Al2p pour le PM2000 traité et non traité sont représentés dans les figures III-2-(a-b), III-3-(a-b). La bande Al2p de l'alliage oxydé à 873 K (figure III-2-(a)), révèle l'existence d'un seul pic, situé à 75.06 eV (FWMH 2.22 eV); qui correspond à la forme de l'alumine-gamma. À 1273K, le pic situé à 74,25eV (FWMH: 1,67 eV) est relatif à α -Al₂O₃ et celui situé à 74,82eV (FWMH 2.56 eV) correspond à θ -Al₂O₃ (figure III-2-(b)). Les résultats obtenus pour la valence Al2p, pour ces alliages montrent que les variations des énergies de liaison sont dans un intervalle d'incertitude d'environ 1eV, ce qui est en bon accord avec les observations antérieures [43, 45, 46].

L'évolution des pics α -Al₂O₃ Al2p est représenté sur les figures III-3-(a) et III-3-(b), pour une température croissante de 873 à 1473K, à la température de 1373K, les pics α -Al₂O₃ sont symétriques, la position BE est égale à 74,45 eV (FWHM 1,97 eV).



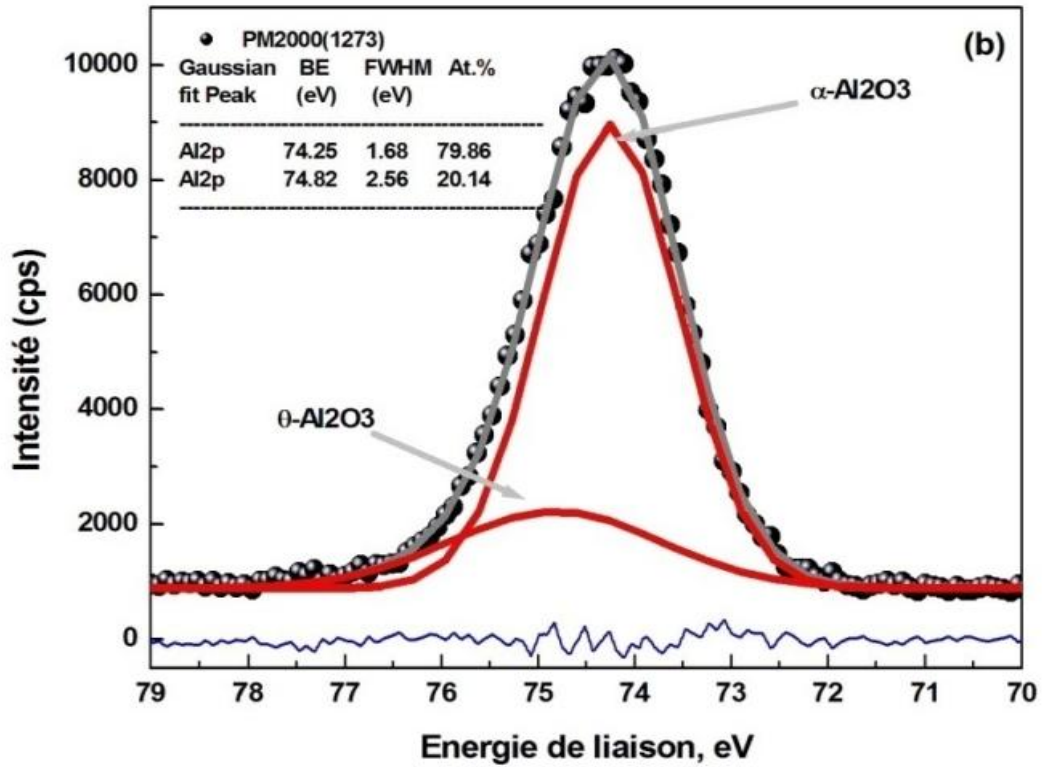
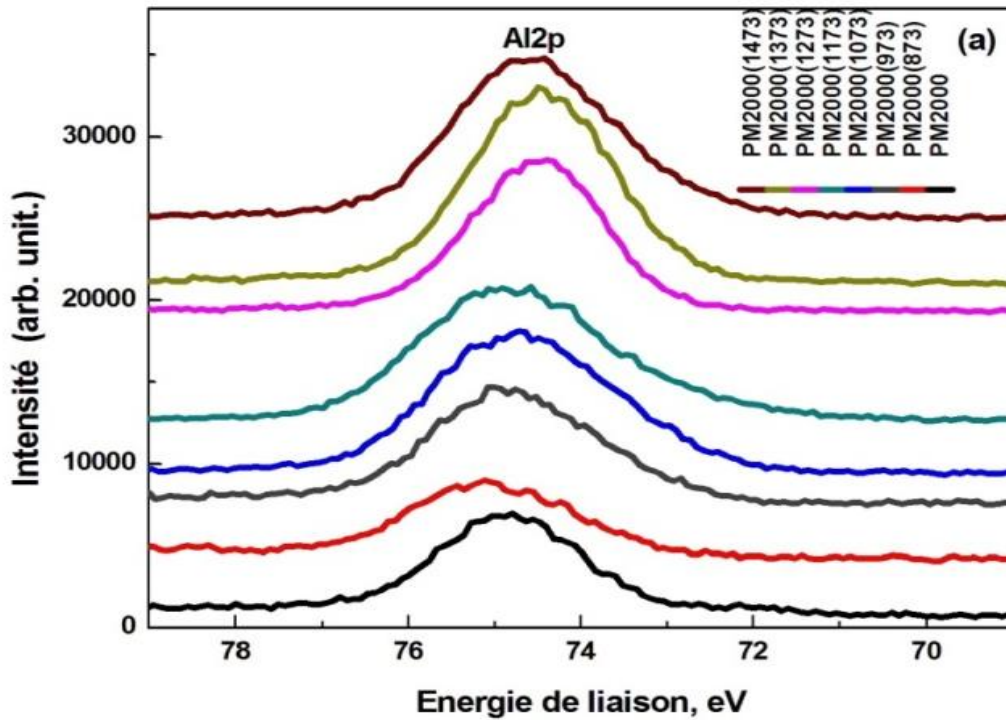


Figure III-2: Pics Al2p du PM2000 oxydé (a) à 873K (1 seul pic)
(b) à 1273K (décomposé en 2 pics).



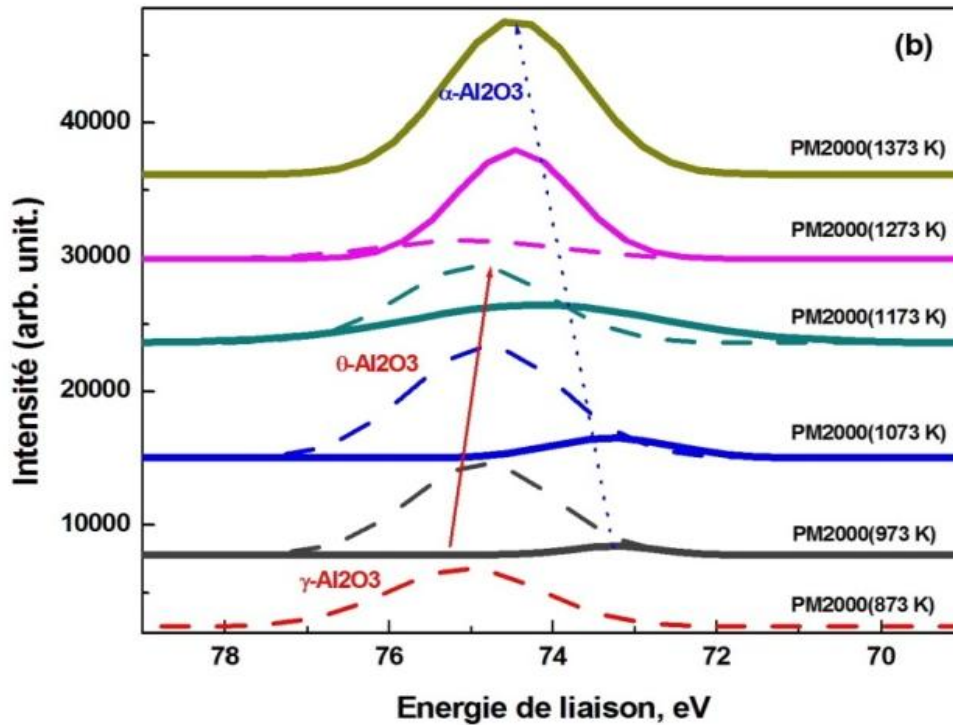


Figure III-3-(a, b): Spectres XPS Al₂p du PM2000 traités et non traités (a), spectres XPS Al₂p décomposés du PM2000 (b).

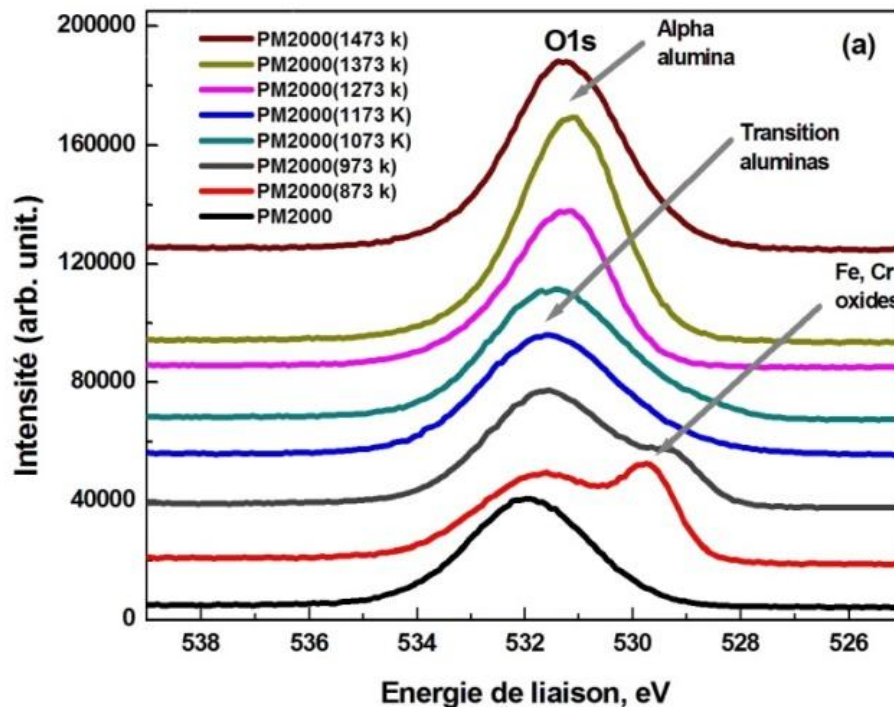
III.1.1.1.2. Pics O1s

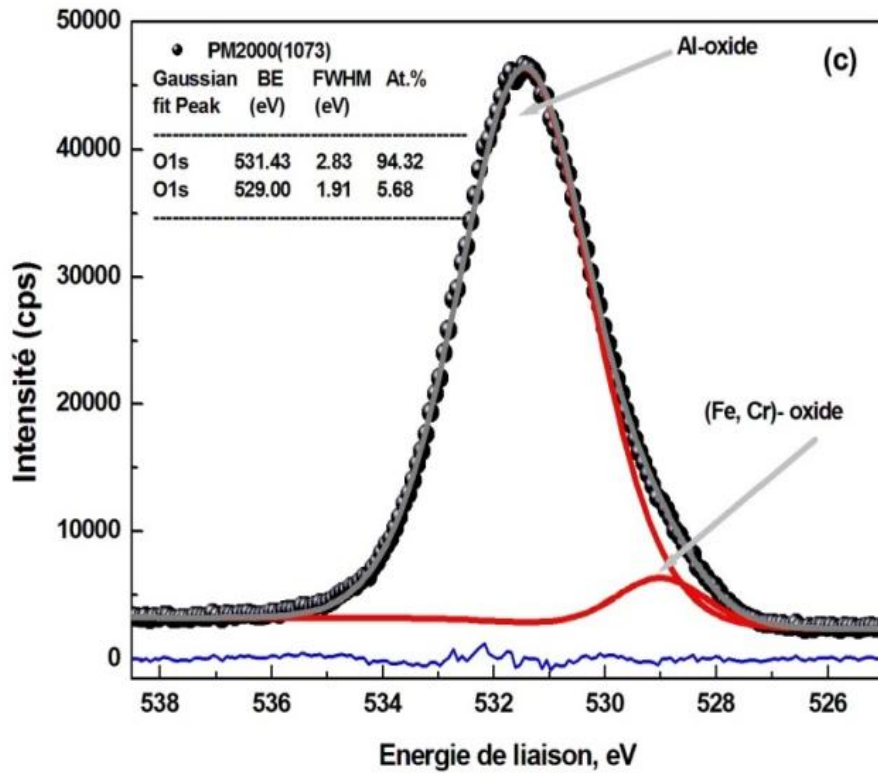
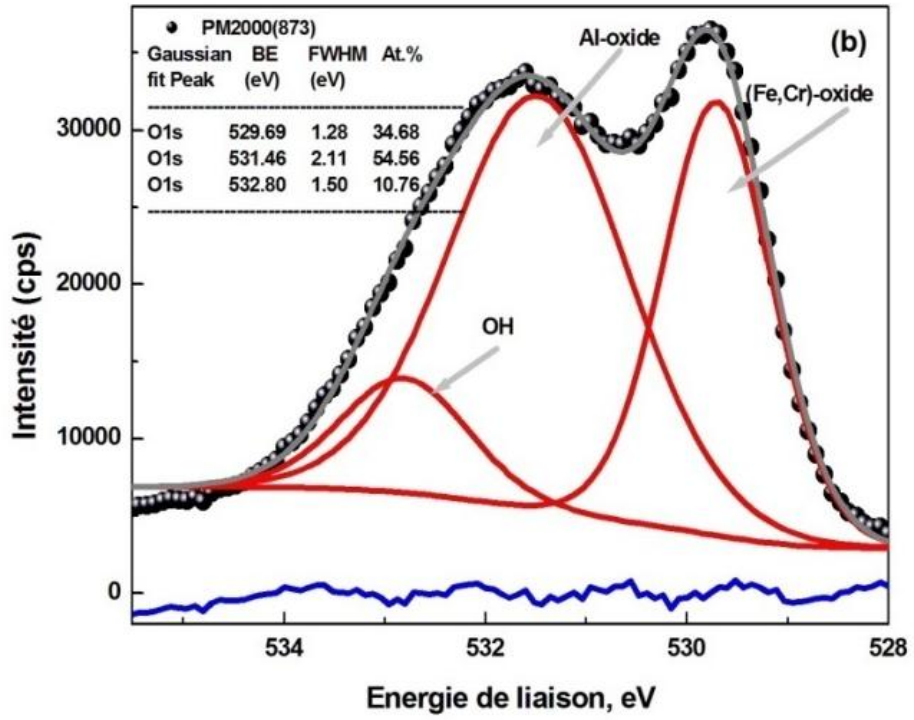
Les pics O1s sont moins symétrique (comparativement aux pics Al₂p), ils sont plus complexe et plus sensible aux différents états des minéraux. En fait, la bande O1s est très importante en raison de son intensité, ce qui lui permet d'être plus sensible et donc plus exploitable. Selon la littérature [43-45], cette bande peut être décomposée en plusieurs parties, la bande O1s correspondant à des oxydes (Fe, Cr) est situé à environ 529 eV, celle correspondant à des oxydes d'alumine est situé à environ 531eV et correspondant aux groupes OH se situe à 532 eV environ, et la bande O1s qui indique la présence des mélanges amorphes contenant H₂O est située à environ 533,5eV.

La figure III-4-(a) représente les pics O1s de PM2000 traités et non traités, sur cette figure on remarque que ces pics présentent des différences significatives en fonction de l'état du composé.

Pour le PM2000 brut de réception, l'énergie de O1s est située vers 531,84eV (FWHM 2,54eV), la surface du matériau contient un oxyde natif mince, cet oxyde natif est composé principalement d'Al, de Fe et de Cr. Les spectres de photoémission au niveau du noyau O1s pour le PM2000 oxydé à 873K et à 973K montrent la présence d'au moins, deux oxydes, des hydroxydes éventuellement.

A 873K (figure III-4-(b)), lorsque le pic est décomposé, celui à 529,69eV (FWHM 1,28 eV) indique la présence des oxydes du (Fe, Cr) [47-44], le pic situé à 531,67 eV (FWHM 2,11 eV) indique la présence des oxydes d'alumine de transition (de la forme γ -Al₂O₃), et la bande O1s indiquant la présence de groupes hydroxyles est situé à 532,80 eV (FWHM 1,50 eV). Le pic situé à 1073K (figure III-4-(c)), lorsqu'il est décomposé, indique la présence de l'alumine de transition, il est situé à 531,43 eV (FWHM 2,83 eV), celui situé à 529 eV (FWHM 1,91eV) indique la présence de l'oxyde (Fe, Cr), l'alumine de transition et l'oxyde (Fe, Cr) sont présents avec des taux de 94,3% et 5,7% respectivement. Pour le PM2000 oxydé à 1373K la figure III-4-(d) montre un large pic situé à 531,14 eV (FWHM 2,12 eV), indiquant la présence de l'alumine alpha avec un taux de ~ 96%, on note par ailleurs, la présence d'un petit pic qui se situe à 532.11 eV (FWHM 1.45 eV), cette bande étant liée à la présence des groupe OH.





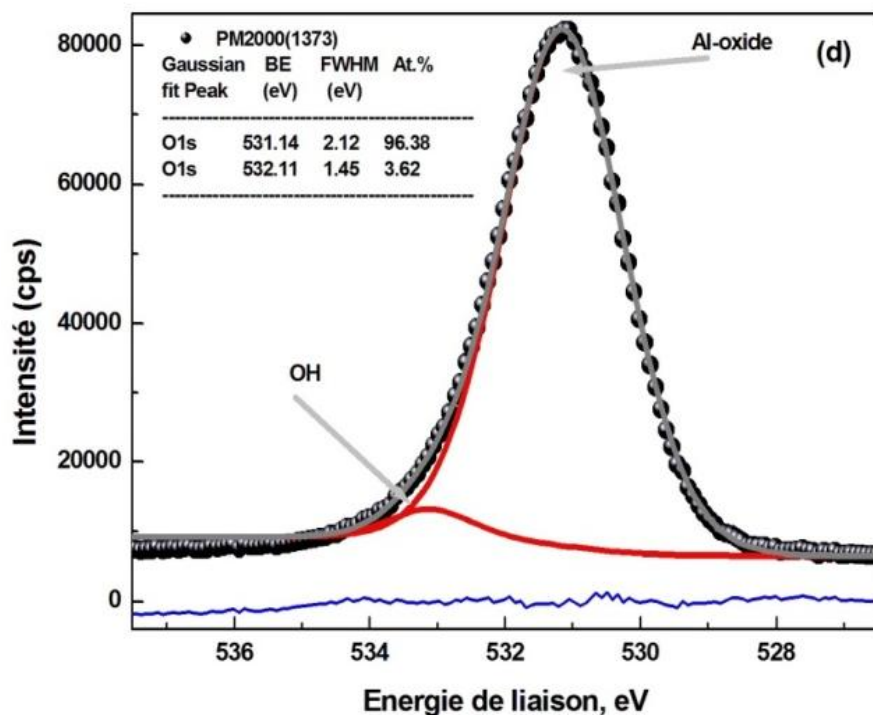


Figure III-4: Spectres XPS dans la région O1s pour le PM2000 brut de réception et traités à différentes températures (a), pics O1s décomposés de PM2000 oxydé à 873 K (b), 1073 K (c), et 1373 K (d).

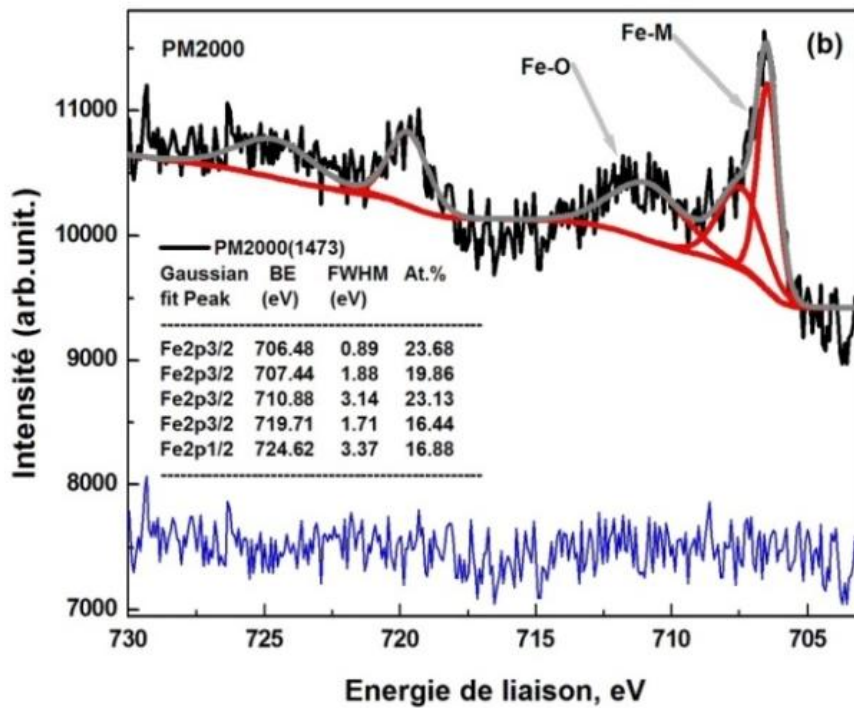
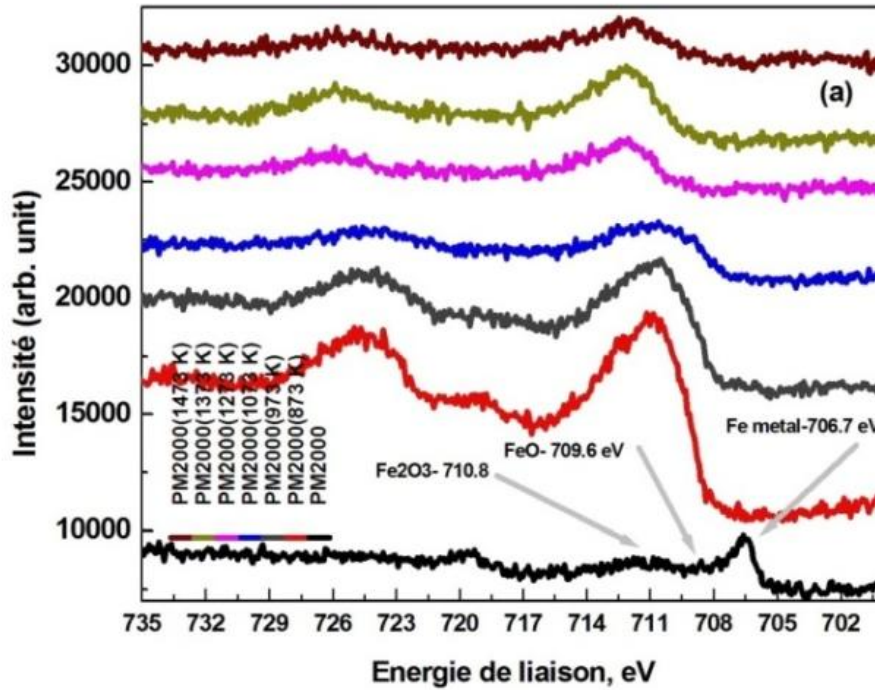
III.1.1.1.3. Pics Fe2p

L'état d'oxydation du fer des oxydes formés à différentes températures d'oxydations peut être obtenu à partir des spectres Fe2p (figure III-5). Les positions des pics Fe2p_{3/2} et Fe2p_{1/2} sont principalement donnés aux positions BE à 710,5 et à 724,0 eV respectivement, ceci est en excellent accord avec les valeurs trouvées dans la littérature indiquant la présence en surface des maghémite-magnétite mixte [48-49]. La présence de pics supplémentaire (appelés satellites) est relative à la raie Fe2p_{3/2}. Dans le cas du Fe₂O₃, le satellite Fe⁺³ doit se produire à 719 eV, alors que pour FeO, le satellite Fe⁺² apparaît à 715,5eV. Pour l'état de valence mixte de Fe₃O₄, les deux satellites s'additionnent de telle sorte que la région spectrale entre les lignes principales Fe2p_{3/2} et Fe2p_{1/2} devient lisse [47-49]. Pour tous les échantillons, les pics Fe2p ont une forme asymétrique.

Dans le spectre de PM2000 brut, les pics correspondant au fer métallique se situent à 706,93 eV et 707,89 eV, le satellite est quand à lui situé à 720,16 eV, le pic Fe2p_{3/2} des oxydes natifs est situé à 711,33 eV. Lorsque le PM2000 est oxydé à 873K et 973K, les bandes correspondant à Fe2p_{3/2} et Fe2p_{1/2} sont assez larges, les pics sont décalés à ~711eV et 724eV

CHAPITRE III : Résultats expérimentaux

respectivement, le satellite situé à 719,22 eV est bien défini. A 1473K, les énergies de liaisons des pics $Fe2p_{3/2}$ et $Fe2p_{1/2}$ se situent à environ 714eV et 725eV respectivement, la décomposition du spectre entre 716 et 725eV, donne un satellite qui se situe à 720 eV, ces pics indiquent la présence de $\alpha-Fe_2O_3$.



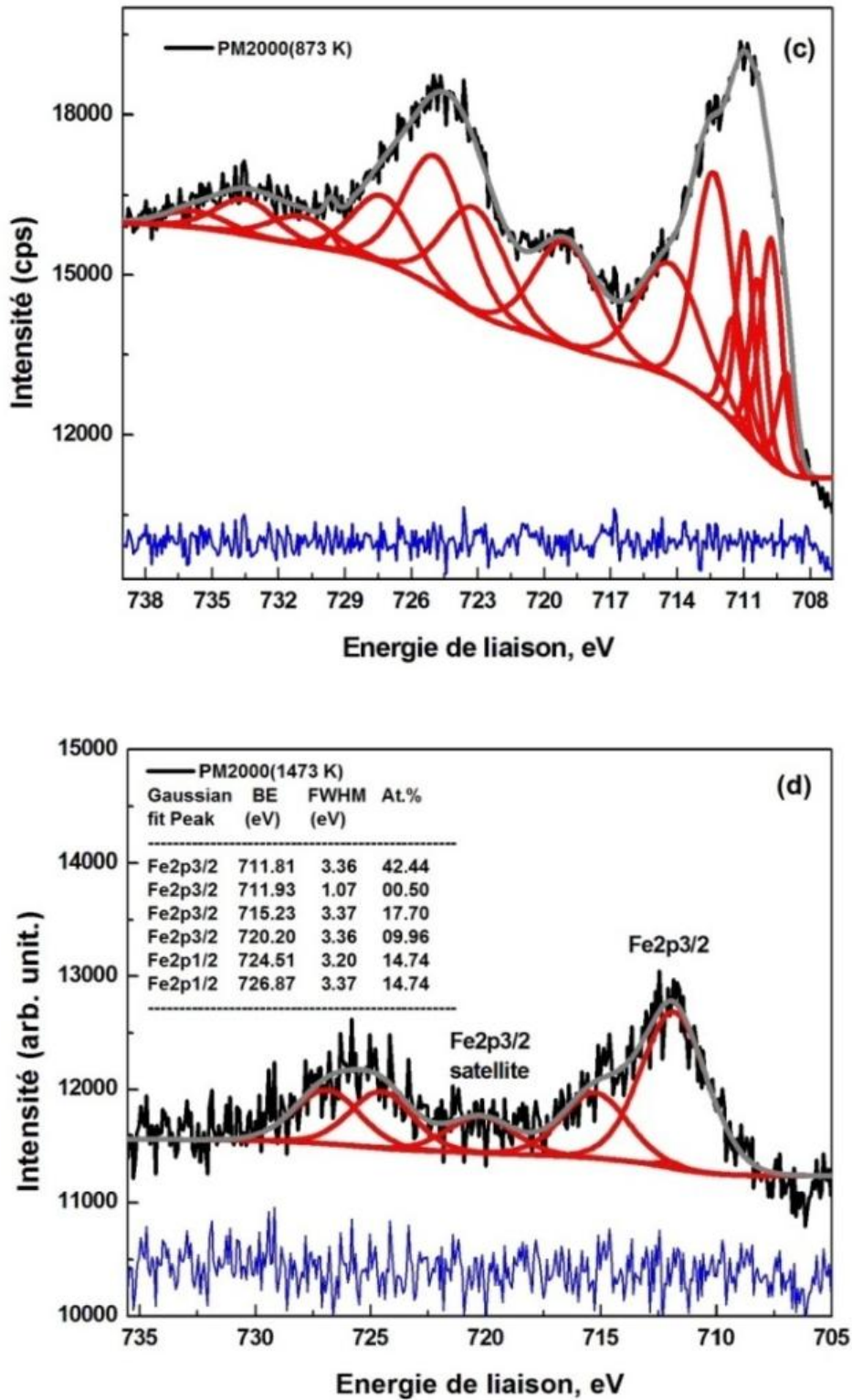
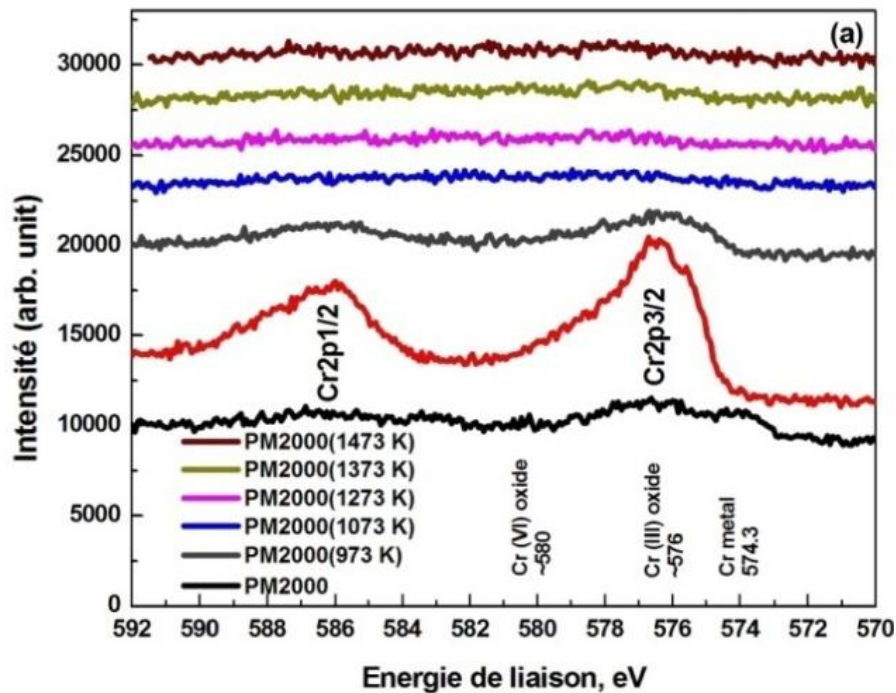


Figure III-5: Spectres XPS dans la région Fe2p pour PM2000 brut de réception et traités à différentes températures (a), pics Fe2p décomposés de PM2000 oxydé à 1473 K (b) et (d), pics Fe2p décomposés de PM2000 oxydé à 873 K (c).

III.1.1.1.4. Pics Cr2p

L'état d'oxydation des oxydes de Cr formés à différentes températures d'oxydations peuvent être dérivées à partir des spectres de Cr2p représentés dans la figure III-6. Les pics observés à 577 eV et 586,5 eV, ils indiquent les états Cr2p_{3/2} et révèlent la présence de Cr₂O₃. Un satellite du pic Cr2p_{3/2} chevauche avec la bande BE de Cr2p_{1/2} dans Cr₂O₃. Les pics situés à 577.6 eV et 586,38 eV sont attribués aux bandes Cr2p_{3/2} et Cr2p_{1/2} respectivement. Les positions du pic de la ligne principale Cr2p_{3/2} et Cr2p_{1/2} correspondent à 775 eV à 582 eV et 582 à 590eV respectivement, ceci est en excellent accord avec les valeurs de la littérature [50-51], dans tous les échantillons, les pics Cr2p ont une forme asymétrique.

Dans le spectre de PM2000 brut, les pics correspondant au chrome métallique situés à 574,39 eV et 575,02 eV sont identifiés, on note la présence d'un pic Cr2p_{3/2} qui correspond aux oxydes natifs, il est situé dans la gamme de 576 à 579 eV. Lorsque l'oxydation est réalisée aux températures de 873K et 973K, le spectre correspondant aux bandes Cr2p_{3/2} et Cr2p_{1/2} sont significatifs et situé dans la gamme de 576 eV à 580 eV et de 584eV à 590 eV respectivement (figure III-6-(a) et III-6-(b)). L'existence de Cr₂O₃ est révélée par un pic situé à 579,60 eV, pour les oxydations à des températures supérieures à 1073K, ces bandes deviennent négligeables.



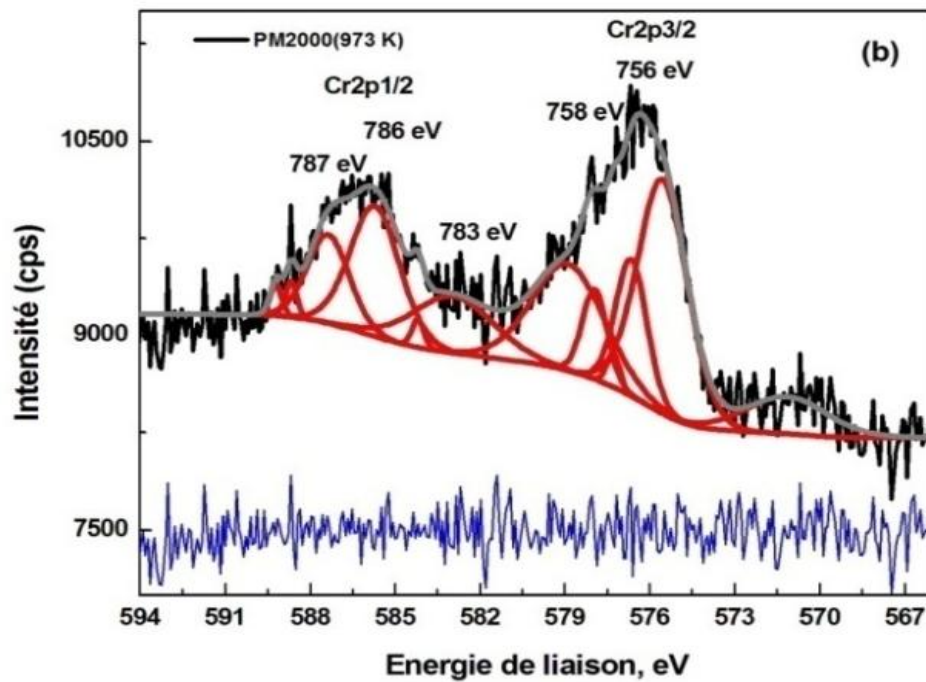


Figure III-6: Spectres XPS dans la région Cr2p pour PM2000 brut de réception et traités à différentes températures (a), pics Cr2p décomposé de PM2000 oxydé à 973 K (b).

III.1.1.1.5. Pics Si2p

L'oxyde de silicium et le carbure de silicium sont trouvés par les positions des pics XPS (les bandes Si2p) à 99,4 eV et 103,5 eV respectivement. Les pics obtenus se situent à 100,87 eV et 97,75 eV (figure III-7), ceci montre qu'il y a présence de SiC et éventuellement de Si, ce composé est tout à fait stable [52-53]. La silice a un effet néfaste sur le comportement de l'alumine de densification en particulier au cours de l'étape intermédiaire de frittage (de 1473 à 1673K).

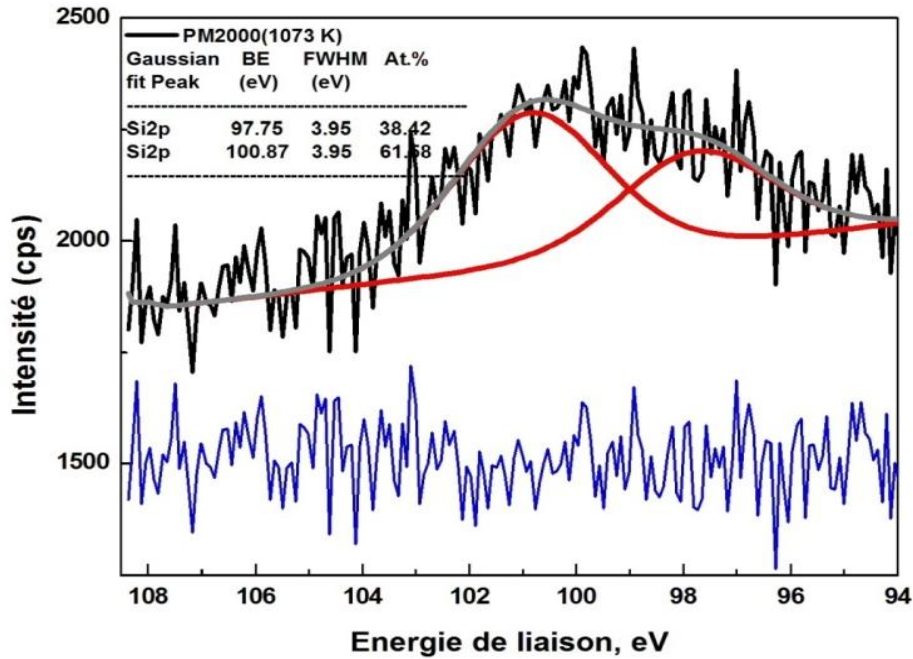


Figure III-7: Pics Si2p décomposée de PM2000 oxydé à 1073 K.

III.1.1.1.6. Pics Mg1s

La présence de magnésium semble plus importante quand la température est supérieure à 1273K. Sa diffusion à l'interface externe est favorisée pour les températures les plus élevées, cela est clairement observable sur la figure III-8. Le dopage par Mg de l'alumine alpha, améliore la densification et élimine la porosité résiduelle [54], des travaux montrent que les ajouts de Mg uniformément répartis sur la poudre d'Al₂O₃ de taille nanométrique n'auront aucun effet sur la phase de transition γ à δ , ils entraînent l'augmentation du taux de densification de l'étape rapide de frittage [55].

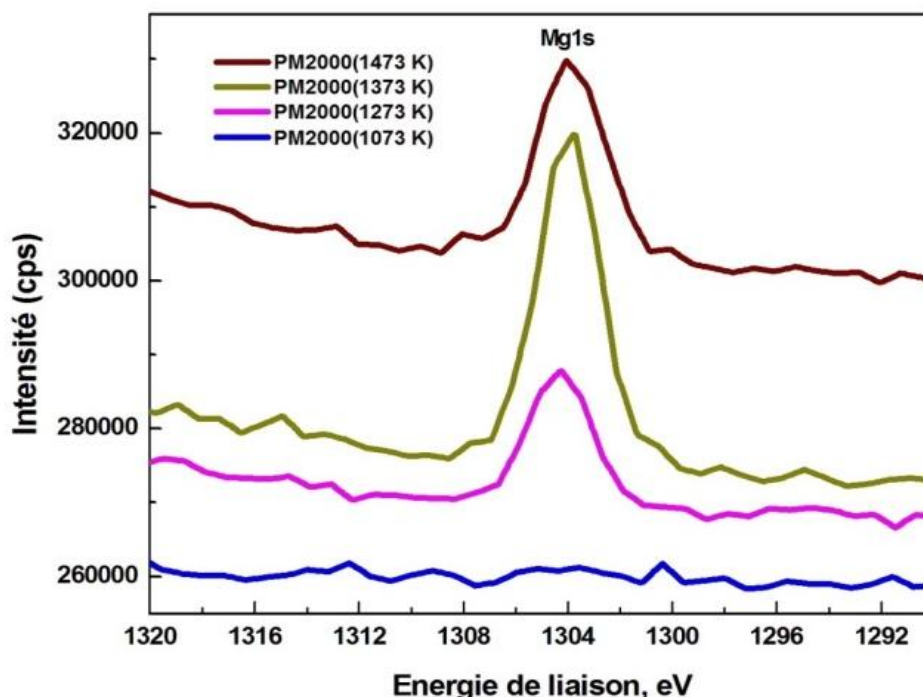


Figure III-8: Spectres XPS dans la région Mg1s de PM2000 oxydé aux températures allant de 1073 à 1473K.

III.1.1.1.7. Pics C1s « Carbone de contamination (adventice) »

Une fine couche de matériau carboné se trouve généralement sur la surface de la plupart des échantillons exposée à l'air, cette couche est généralement connue en tant que carbone de contamination (adventice). Même de petites expositions dans l'atmosphère peuvent produire ces films, le carbone de contamination est généralement constitué d'une variété d'espèces d'hydrocarbures avec de petites quantités d'oxygène à la fois des liaisons simples et une fonctionnalité doublement lié. Sa présence sur des surfaces se traduit sur le spectre XPS par l'existence d'une BE correspondant à C1s et situé à 285,0 eV [56]. La décomposition du signal C1s dans le domaine (oxydation de PM2000 à 873-1473K) entraîne aussi des bandes (figure III-9-(a) et III-9-(b)). Le pic à ~ 285,0 eV est associée à l'énergie de liaison des atomes de carbone dans C-C/C-H aromatique, et le pic à 288.55 eV peut être attribuée à l'énergie de liaison du groupe carboxylique (O-C=O), qui est en bon accord avec les résultats de la littérature [57].

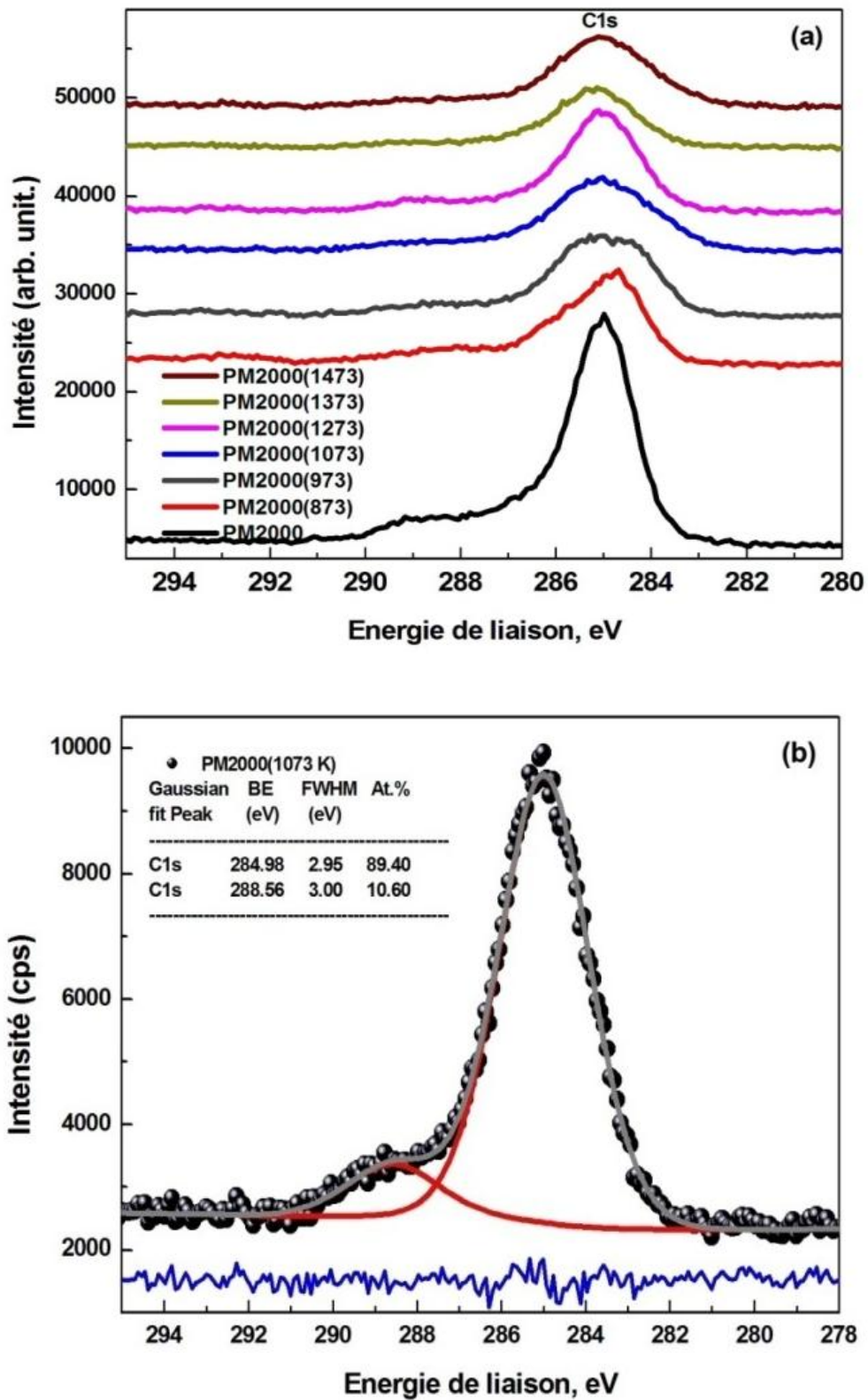
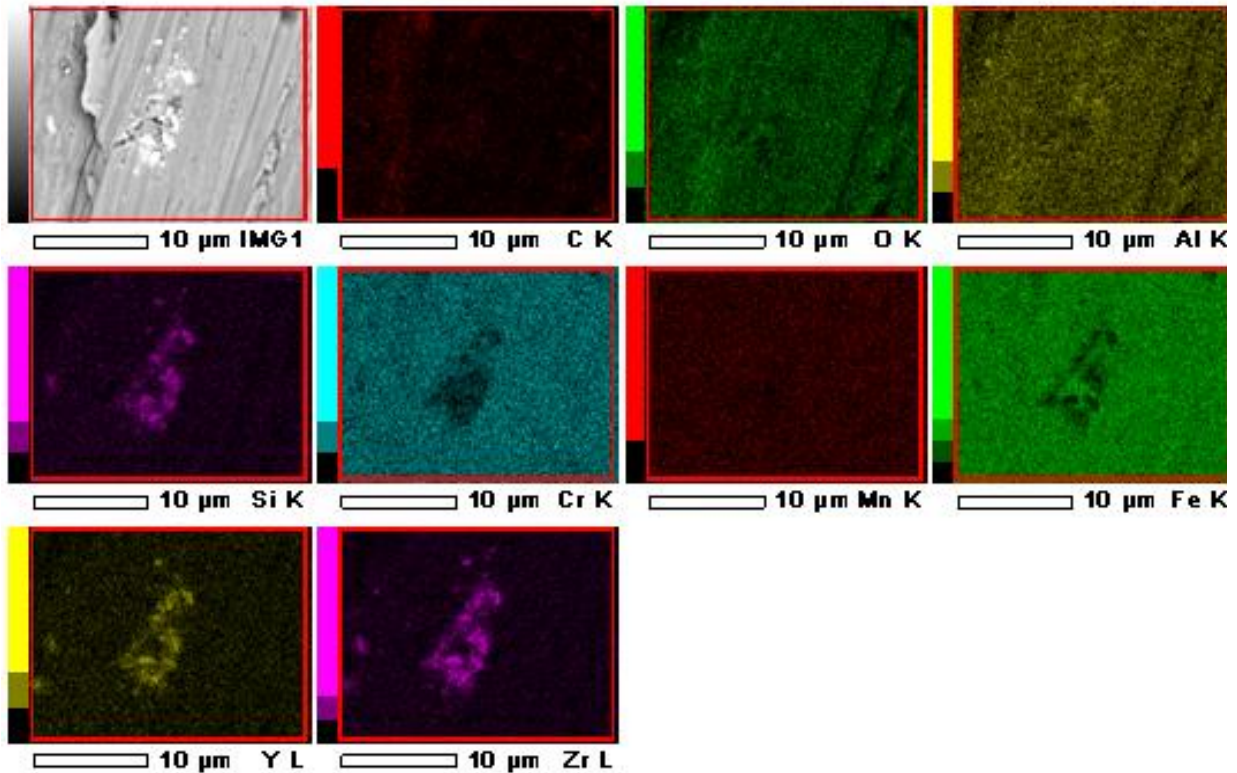


Figure III-9: Spectres XPS dans la région C1s de PM2000 brut de réception et oxydé à différentes températures (a), pic C1s décomposé de PM2000 oxydé à 1073K (b).

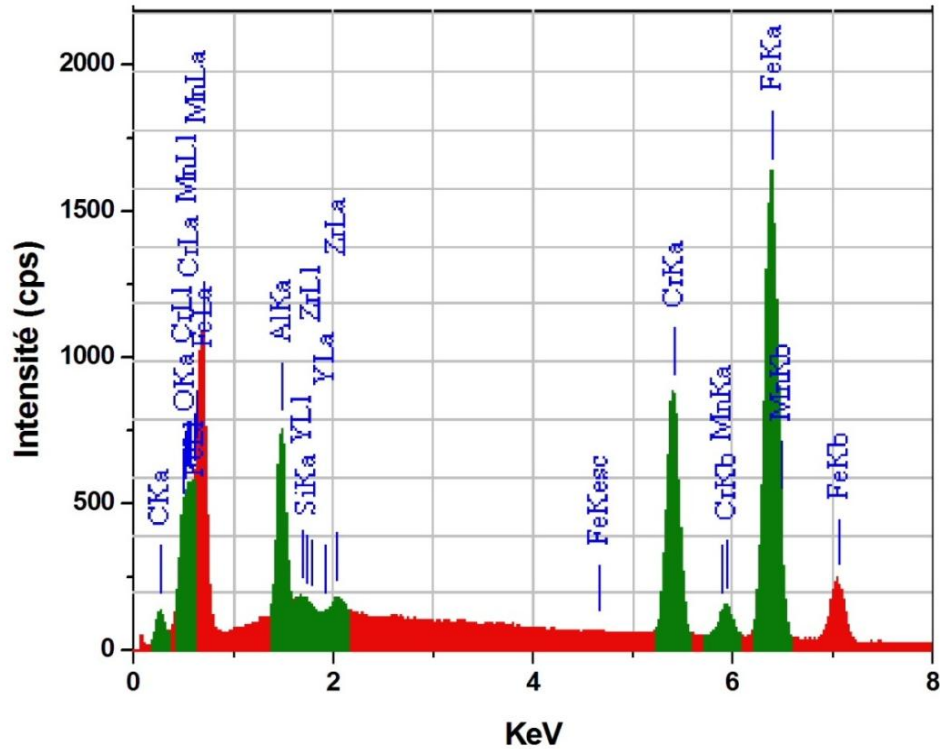
III.1.2. MEB et analyse EDX

Les alliages de PM2000 ont été oxydés en conditions isothermes à l'air libre aux températures de 873, 973, 1073, 1173, 1273, 1373 et 1473K pendant 7 heures. Pour chaque température testée, les échantillons oxydés, contenus dans les creusets, ont subi un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Pour les études qualitatives de la composition des couches d'oxydes formés, les analyses dispersives d'énergie de rayons X (EDX), été utilisés. La figure III-10-(a) représente la surface du superalliage de départ, et la figure III-10-(b) montre l'analyse EDX de la PM2000 brut de réception, la présence des éléments Fe, Cr, Al, Y, Zr, Si, Mn, et C est détectée, des précipités riches en Y, Zr, Si sont visualisés.



(a)



(b)

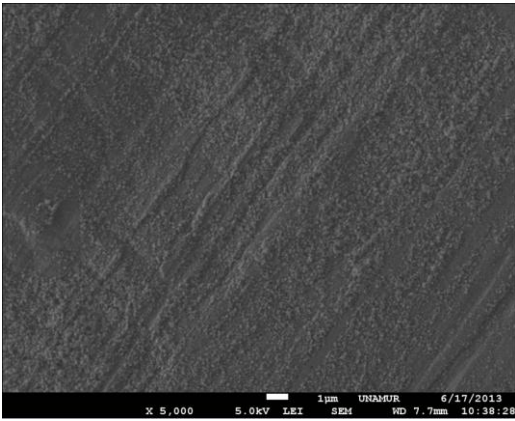
Figure III-10 : Images MEB (a), et analyses EDX du PM2000 brut de réception (b).

Des différences significatives dans la morphologie ont été observées par MEB, en fonction de la température d'oxydation. La figure III-11-(a) montre que les nodules se forment au cours des premiers stades de l'oxydation, ils sont constitués d'oxydes enrichis en Al, Fe, Cr, Si, ou Mg. Les oxydes de Fe/Cr ont été détectés pour des températures comprises entre 873 et 1073K. Les fissures et les porosités sont observées à 1073K, comme le montre la figure III-11-(b). Notons que ces observations sont compatibles avec celles trouvées dans la littérature [58-59-60].

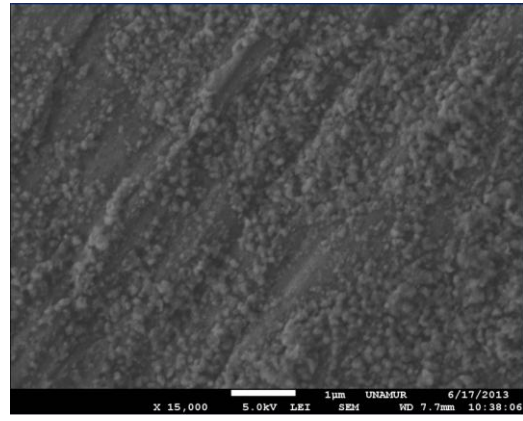
La figure III-11-(c) montre l'alumine métastable qui est clairement observée à 1173K, elle se présente sous forme d'oxyde "lamellaire", et est reconnu pour se propager vers l'extérieur par diffusion des anions d'Al contrairement à α -Al₂O₃. La présence de ce type de particules a été mise en évidence par analyse des spectres de diffraction des rayons X, elles correspondent à θ -Al₂O₃. Il est bien établi [61-62] que le taux de croissance de l'alumine métastable est de deux à quatre fois plus élevé que celui de l'alumine stable, ceci entraîne la consommation plus rapide de l'aluminium et donc la diminution substantielle de la durée de

vie des composants. La surface externe de l'oxyde métastable est très différente de celle des grains denses d'alumine alpha équiaxes.

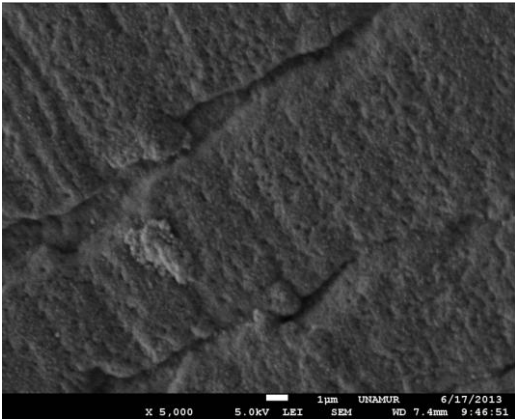
En ce qui concerne la morphologie de l'oxyde obtenu à 1473°C, (voir figure III-11-(d)), on observe une microstructure poreuse, très différente de celle observée dans le cas des échantillons a, b, c. les grains d'alumine α présentent une microstructure résultant de colonies se développant en morphologie vermiculaire et renfermant des porosités interconnectés.



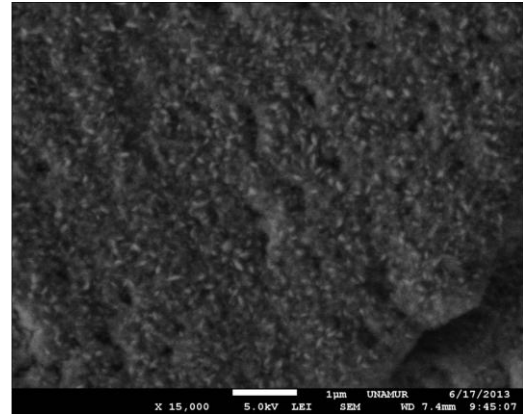
(a₁)



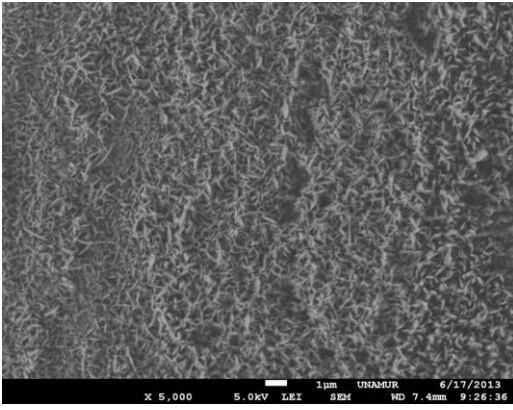
(a₂)



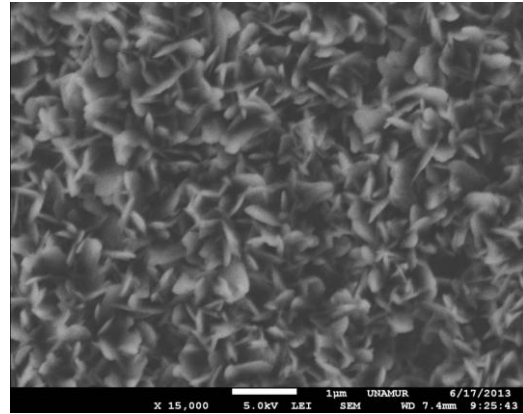
(b₁)



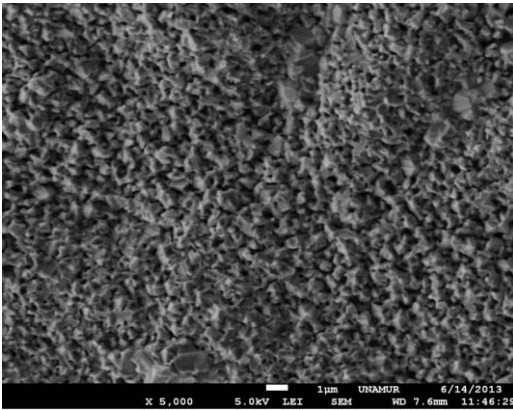
(b₂)



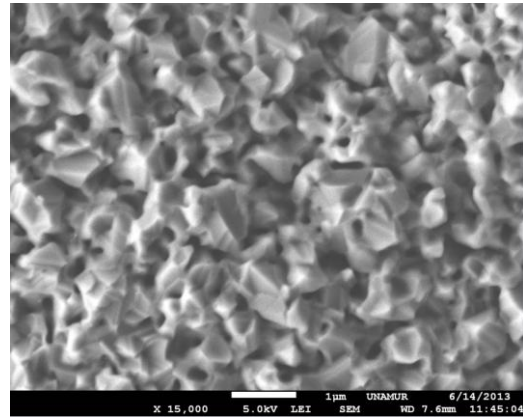
(c₁)



(c₂)

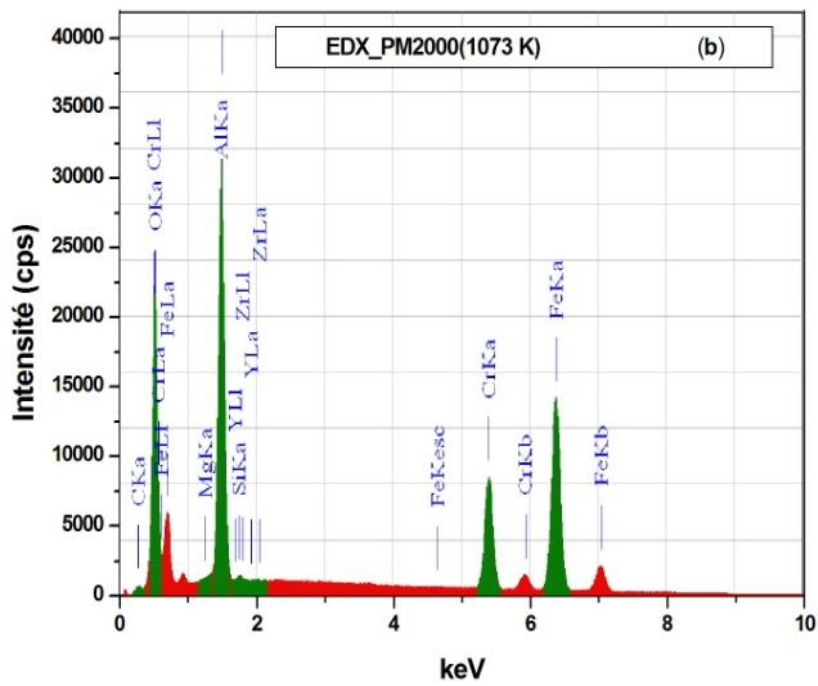
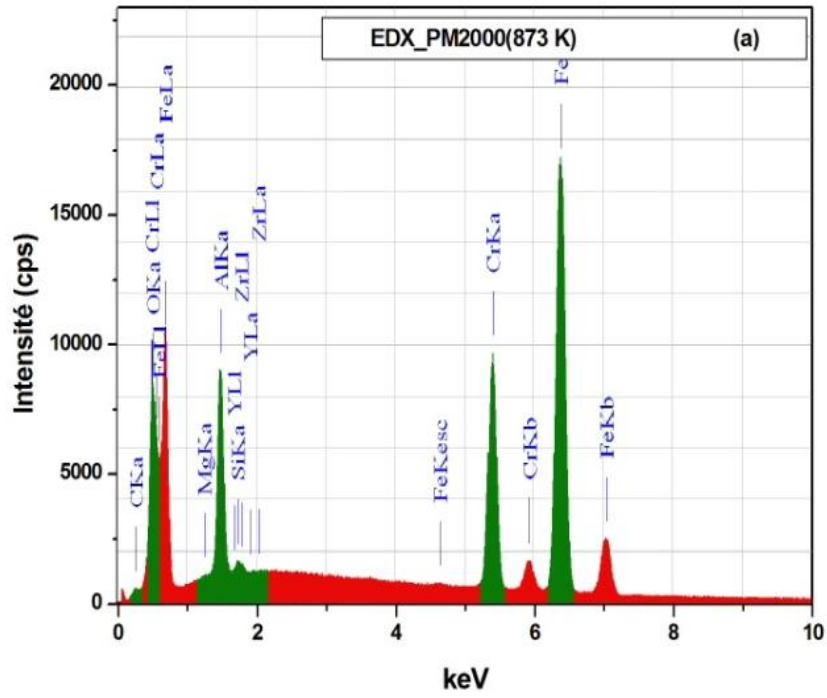


(d₁)



(d₂)

Figure III-11: Morphologie typique des échelles de surface de PM2000 après 7 h d'exposition à 873K (a), 1073K (b), 1173K (c) et 1473K (d).



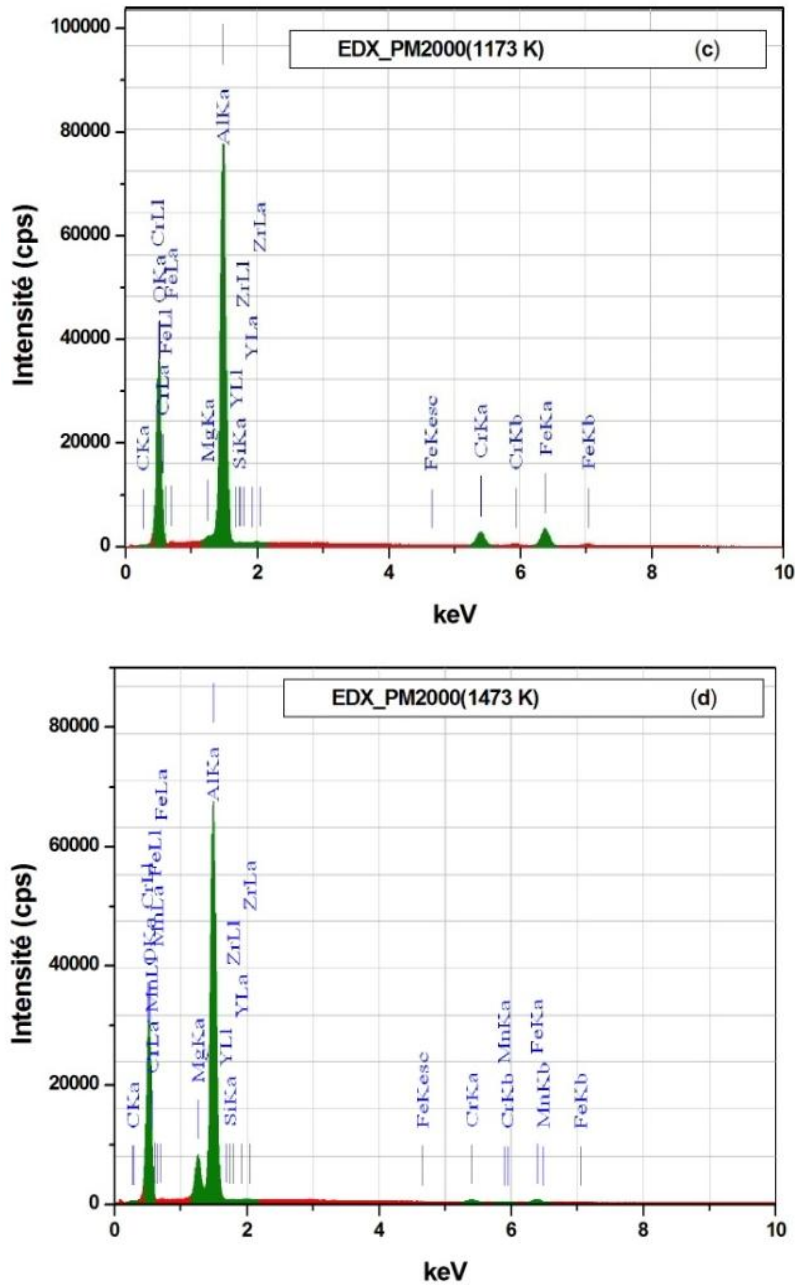


Figure III-12: Analyse EDX de PM2000 oxydé à 873K (a), 1073K (b), 1173K (c) et 1473K(d).

Les données des analyses EDX révèlent l'effet de l'oxydation. Des films d'oxydes préparés. Un exemple de spectres EDX de PM2000 oxydé à 1473K est indiqué sur la figure III-12-(d), la présence de Mg apparaît plus importante aux températures élevées; dans la couche $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sa diffusion à l'interface externe est visible aux températures supérieures à 1273K [63].

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal du travail de recherche présenté dans ce mémoire était de déterminer si la spectroscopie photoélectron des rayons X pourrait nous permettre de distinguer simplement les différentes variétés structurales d'alumines, et donc être utilisé comme un jugement rapide de mettre en évidence les phases présentes dans les couches protectrices de matériaux à haute température. Il était ainsi possible de déterminer les phases d'alumine de l'analyse XPS à des températures différentes de l'oxydation et de mettre en évidence une évolution continue conduisant à la présence simultanée de plusieurs phases d'alumine. Ces résultats ont permis de déterminer des signatures XPS, pour les différentes phases d'alumine de transition et de l'alumine. L'utilisation de ces signatures XPS, permettent de remarquer la présence d'alumines de transition cultivées naturellement sur les alliages alumino-formeurs. Un exemple détaillé est présenté pour l'oxydation de l'alliage PM2000 (ODS). En effet, de nombreux matériaux métalliques à haute température développent l'alumine qui peut agir comme une couche de protection contre un environnement agressif. Dans la première étape, les oxydes mixtes Fe, Cr et les alumines de transition se forment. Ensuite les oxydes d'alumine deviennent progressivement majoritaires au fur et à mesure que la température d'oxydation augmente, la transformation en une structure d'alumine alpha stable est obtenue aux hautes températures.

Annexes

Annexes

**Handbook of X-ray Photoelectron
Spectroscopy**

A Reference Book of Standard Spectra
for Identification and Interpretation of XPS Data

by

John F. Moulder

Villiam F. Stickle

Peter E. Sobol

Kenneth'D. Bomben.

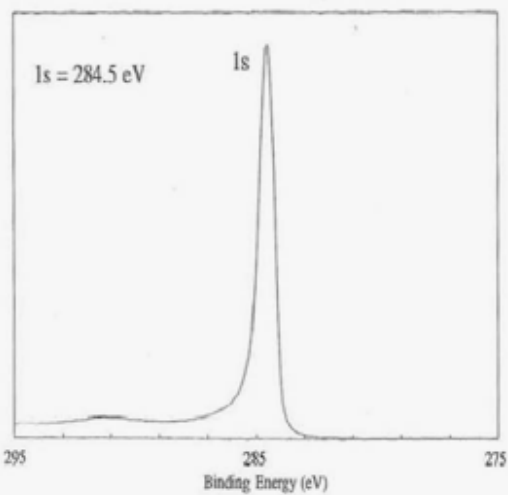
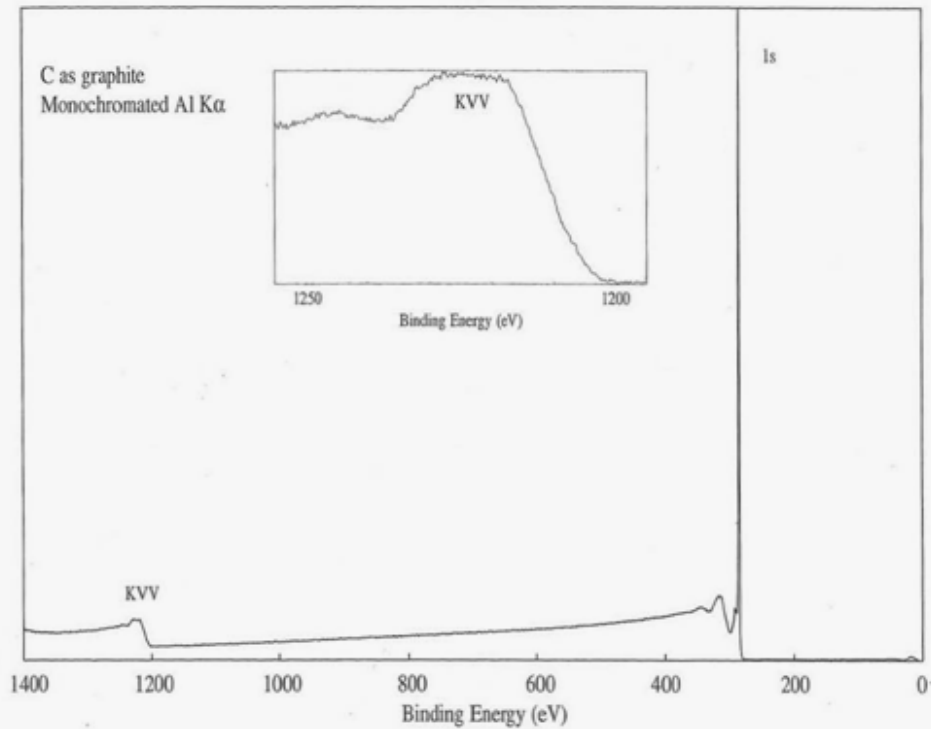
Edited by

Jill Chastain.

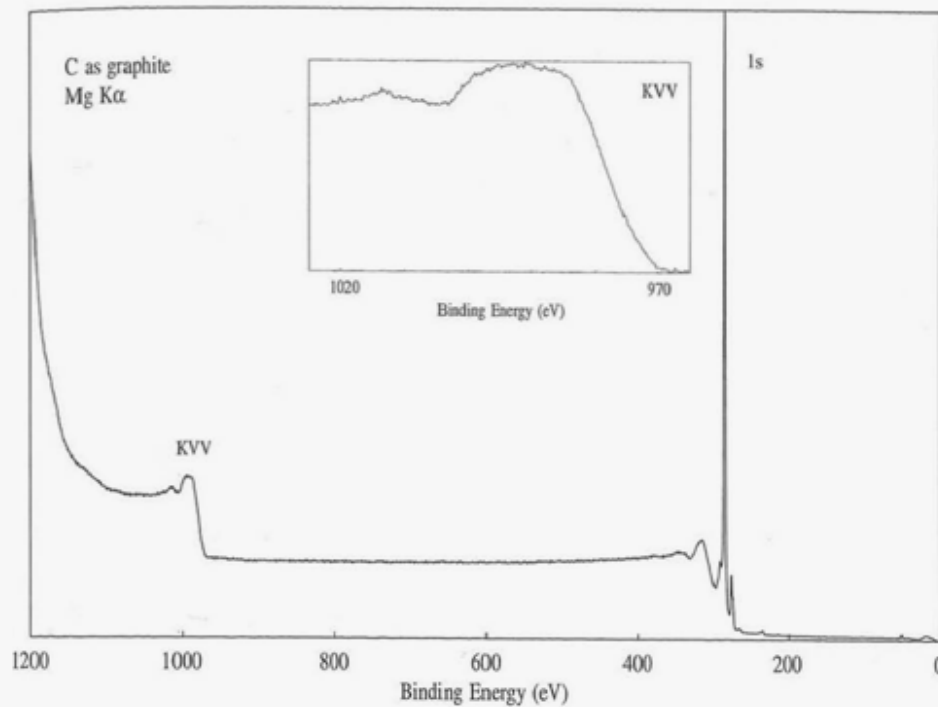
Published by

Perkin-Elmer Corporation,
Physical Electronics Division
6509 Flying Cloud Drive
Eden Prairie, Minnesota 55344
United States of America

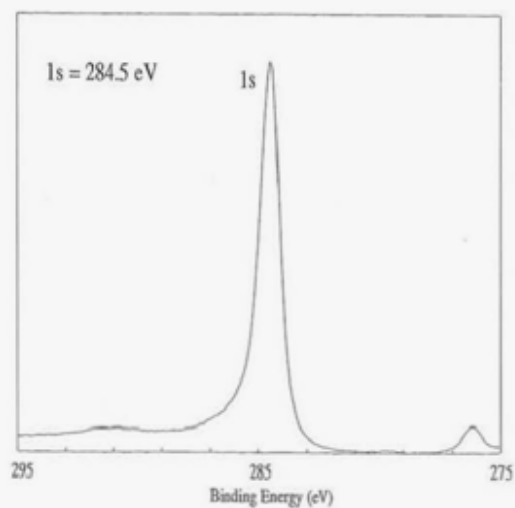
Carbon C
Atomic Number 6

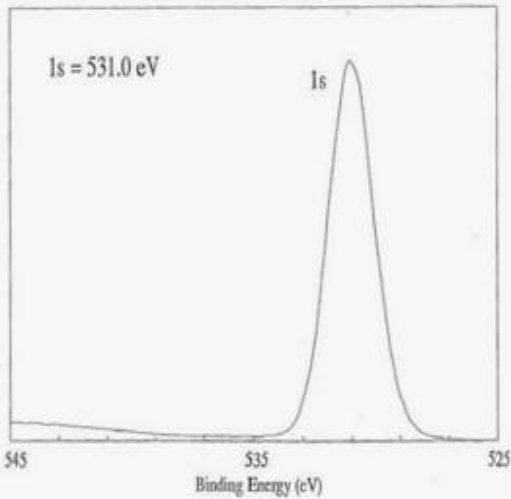
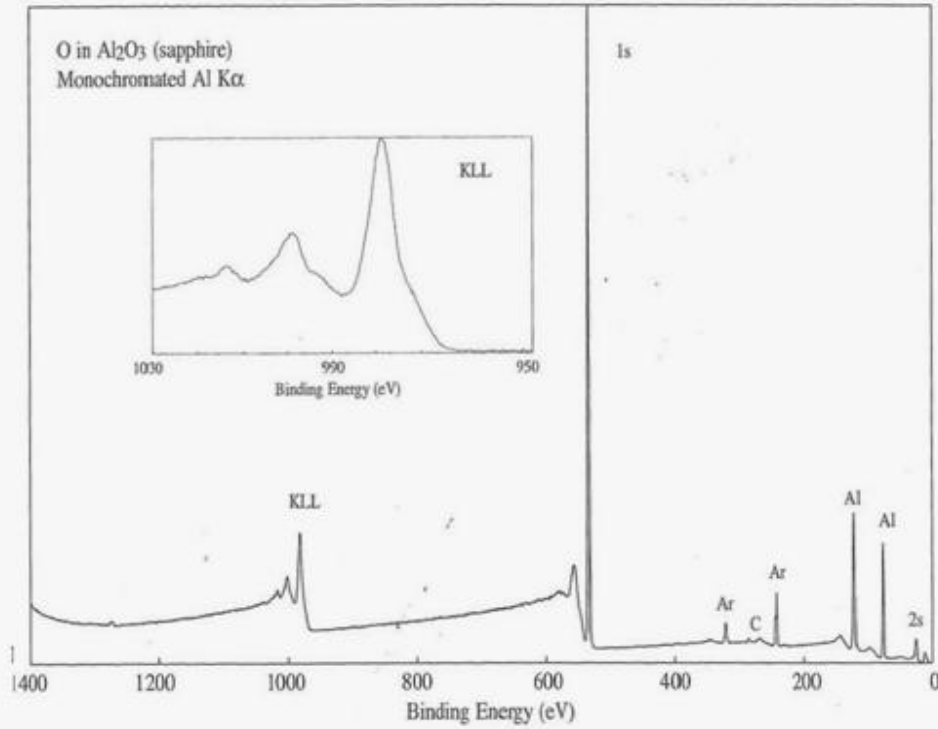


| Line Positions (eV) | |
|----------------------------|------|
| <u>Photoelectron Lines</u> | |
| 1s | 285 |
| <u>Auger Lines</u> | |
| KVV | |
| 1223 | (Al) |
| 990 | (Mg) |



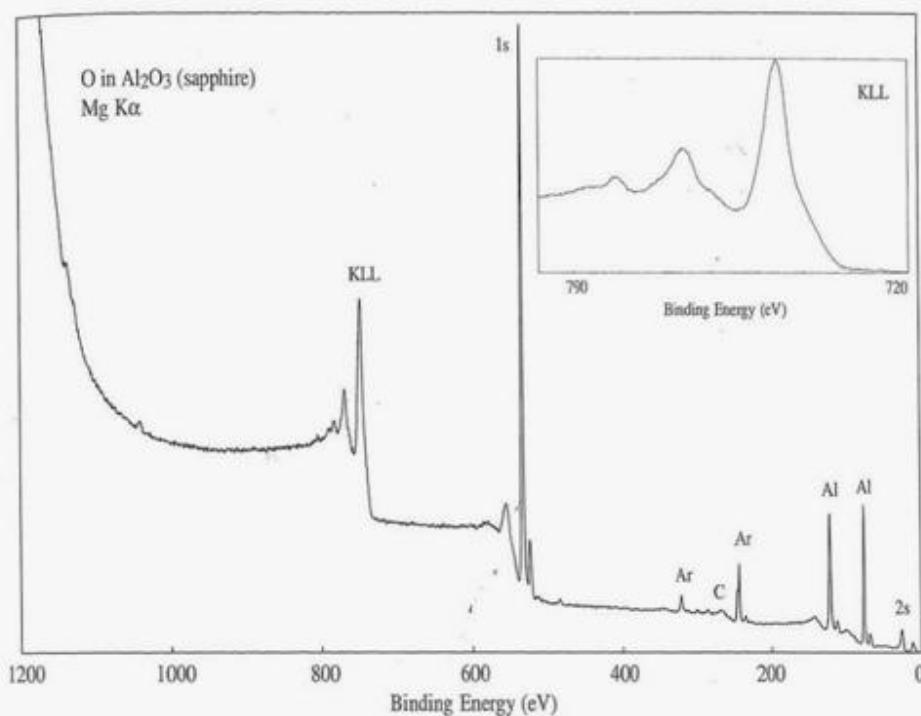
| Compound Type | 1s Binding Energy (eV) | | | | | | | |
|-------------------|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 280 | 282 | 284 | 286 | 288 | 290 | 292 | 294 |
| Carbide | | | | | | | | |
| Carbon | | | | | | | | |
| C with N | | | | | | | | |
| C with S | | | | | | | | |
| C with O | | | | | | | | |
| Alcohols | | | | | | | | |
| Ethers | | | | | | | | |
| Ketones/Aldehydes | | | | | | | | |
| Carboxyls | | | | | | | | |
| Carbonates | | | | | | | | |
| C with Cl | | | | | | | | |
| C with F | | | | | | | | |
| CHF | | | | | | | | |
| CF ₂ | | | | | | | | |
| CF ₃ | | | | | | | | |



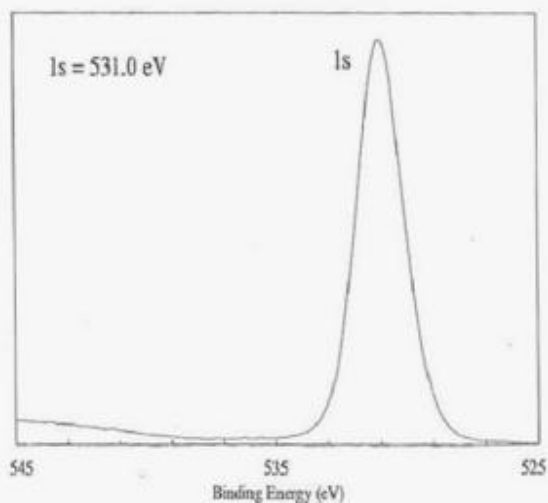


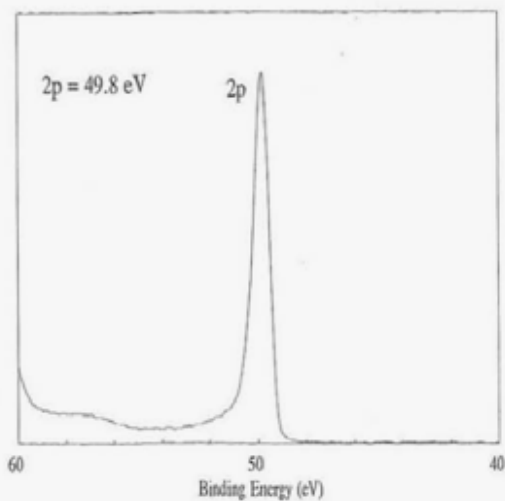
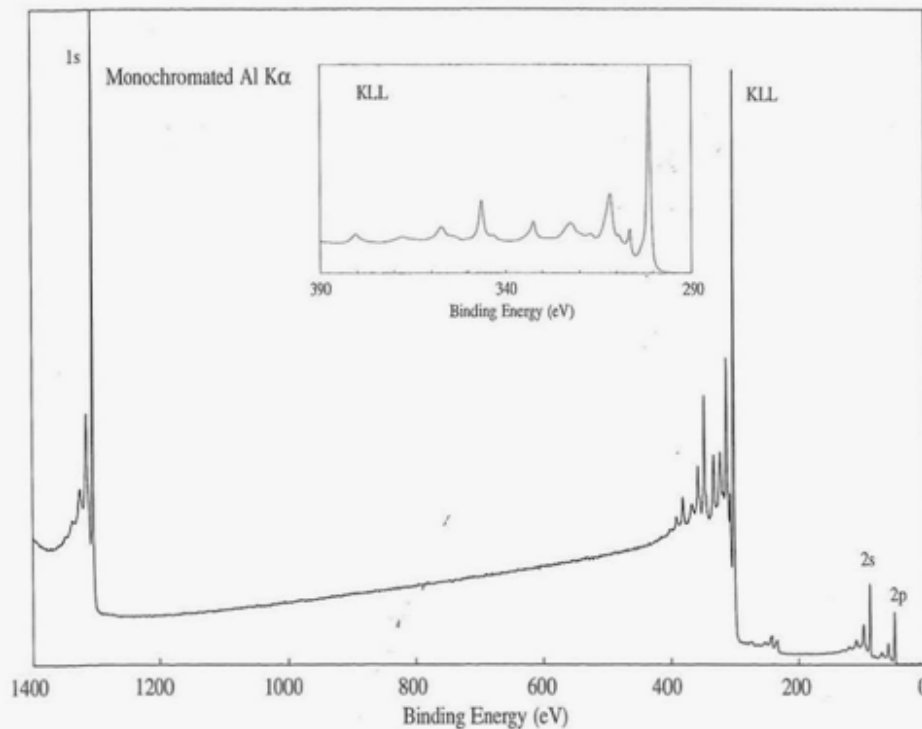
Line Positions (eV)

| Photoelectron Lines | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------|
| 1s | 2s | | |
| 531 | 23 | | |
| Auger Lines | | | |
| KL ₁ L ₁ | KL ₁ L ₂₃ | KL ₂₃ L ₂₃ | |
| 1013 | 999 | 978 | (Al) |
| 780 | 766 | 745 | (Mg) |

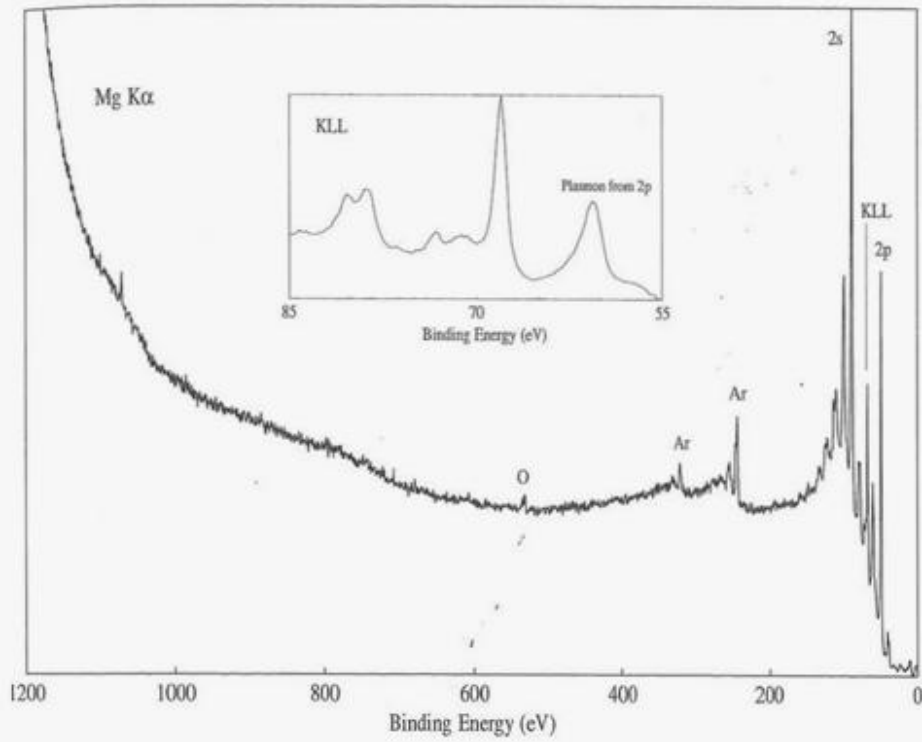


| Compound Type | 1s Binding Energy (eV) | | | | | | |
|--------------------------------|------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 528 | 529 | 530 | 531 | 532 | 533 | 534 |
| Metal Oxides | [Bar spanning 528-534] | | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | | | [Bar] | | | | |
| SiO ₂ | | | | | | [Bar] | |
| Hydroxides | | | | [Bar] | [Bar] | | |
| Phosphates | | | [Bar] | [Bar] | [Bar] | | |
| Nitrates | | | | | | [Bar] | [Bar] |
| Sulfates | | | | | [Bar] | | |
| Carbonates | | | [Bar] | [Bar] | | | |
| Chlorates | | | | | | | [Bar] |
| Al ₂ O ₃ | | | [Bar] | [Bar] | | | |
| Silicones | | | | | | | [Bar] |

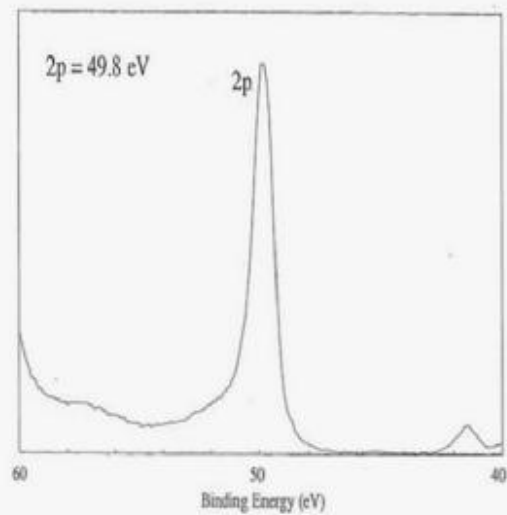


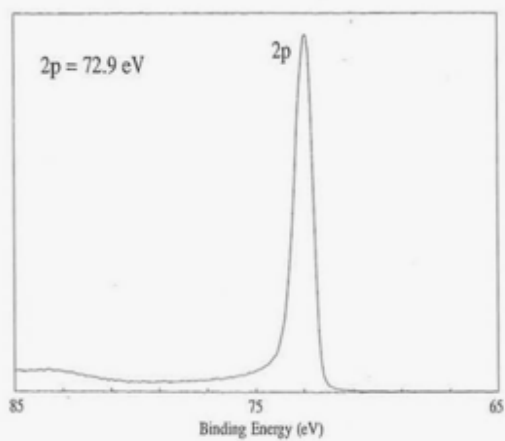
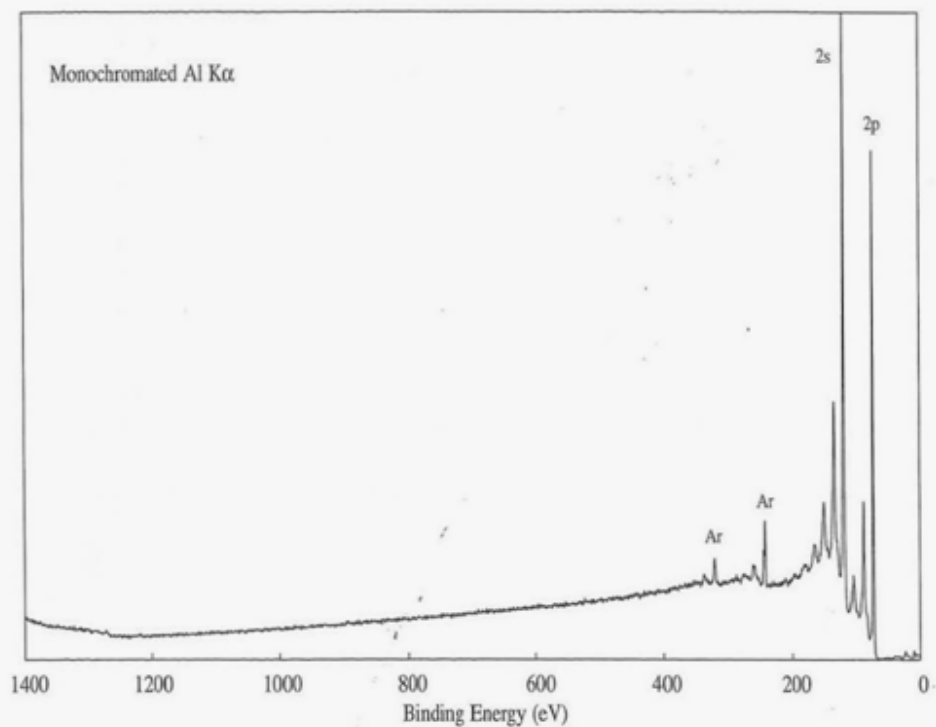


| Line Positions (eV) | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------|
| <u>Photoelectron Lines</u> | | | |
| 1s | 2s | 2p | |
| 1303 | 89 | 50 | |
| <u>Auger Lines</u> | | | |
| KL ₁ L ₁ | KL ₁ L ₂₃ | KL ₂₃ L ₂₃ | |
| 381 | 347 | 301 | (Al) |
| 148 | 114 | 68 | (Mg) |

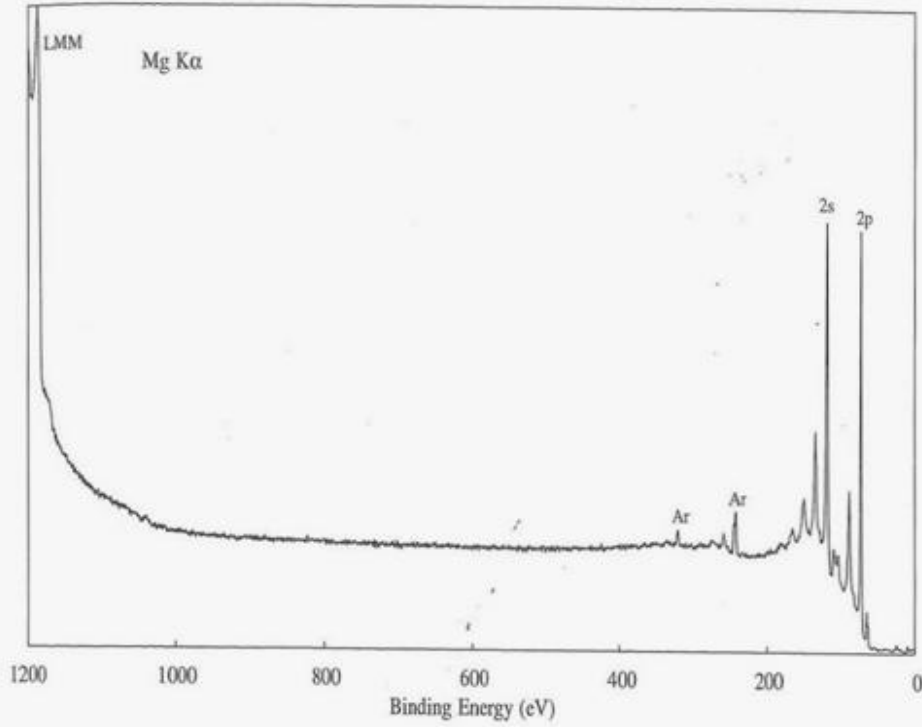


| Compound Type | 2p Binding Energy (eV) | | | |
|----------------------------------|------------------------|----|----|----|
| | 48 | 49 | 50 | 51 |
| Mg | | | ■ | |
| Mg ₂ Cu | | | ■ | |
| Mg ₃ Bi ₂ | | | | ■ |
| MgF ₂ | | | | ■ |
| Mg(OH) ₂ | ■ | | | |
| MgAl ₂ O ₄ | | | ■ | |

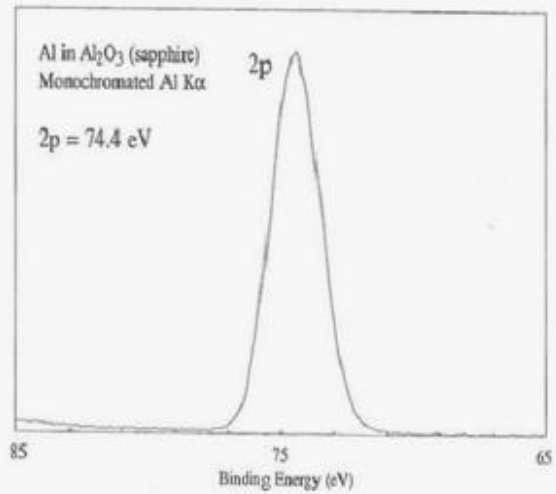




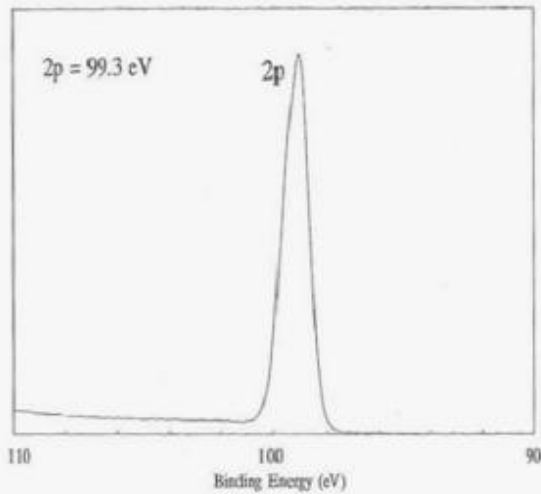
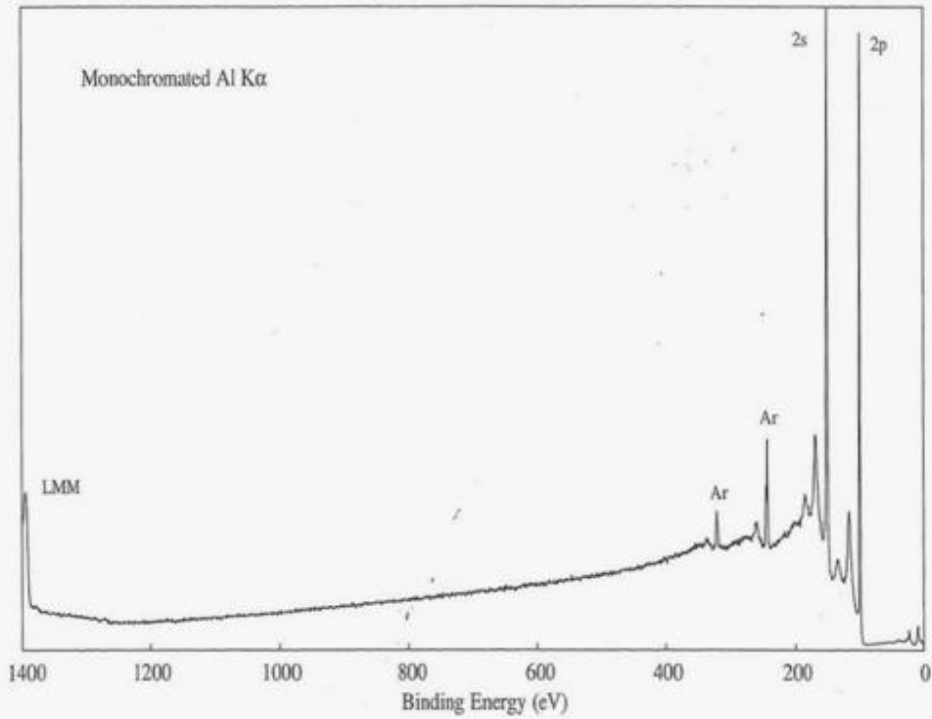
| Line Positions (eV) | |
|--|------|
| <u>Photoelectron Lines</u> | |
| 2s | 2p |
| 118 | 73 |
| <u>Auger Lines</u> | |
| L ₂₃ M ₁ M ₂₃ | |
| 1419 | (Al) |
| 1186 | (Mg) |



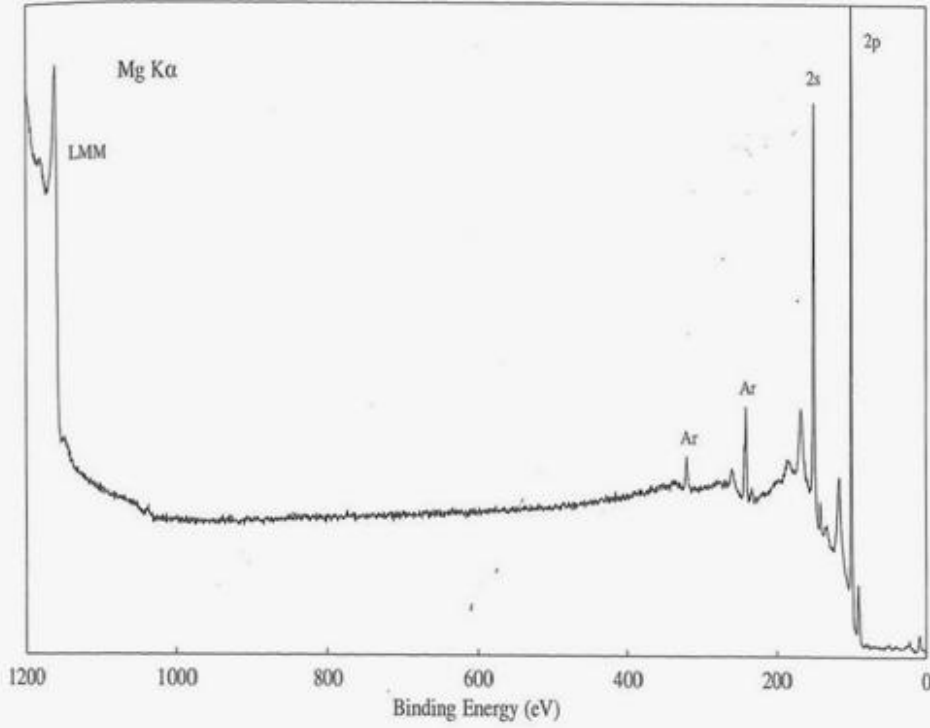
| Compound Type | 2p Binding Energy (eV) | | | | | |
|---|------------------------|----|----|----|----|----|
| | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 |
| Al | | ■ | | | | |
| AlAs | | | ■ | | | |
| AlGaAs | | | ■ | | | |
| LiAlH ₄ | | | | | ■ | |
| Halides | | | | ■ | ■ | |
| AlF ₃ | | | | ■ | ■ | |
| Oxides | | | | | | ■ |
| Al ₂ O ₃ , sapphire | | | | ■ | | |
| Al ₂ O ₃ , alpha | | | ■ | | | |
| Al ₂ O ₃ , gamma | | | ■ | | | |
| AlOOH, boehmite | | | ■ | | | |



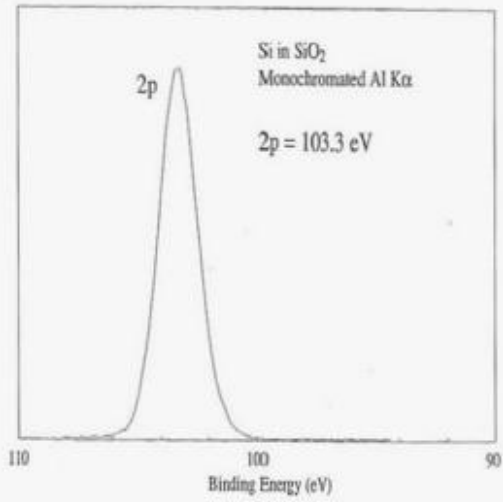
Silicon Si
Atomic Number 14

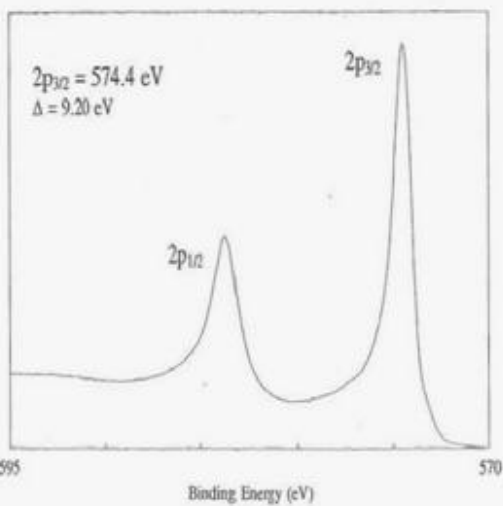
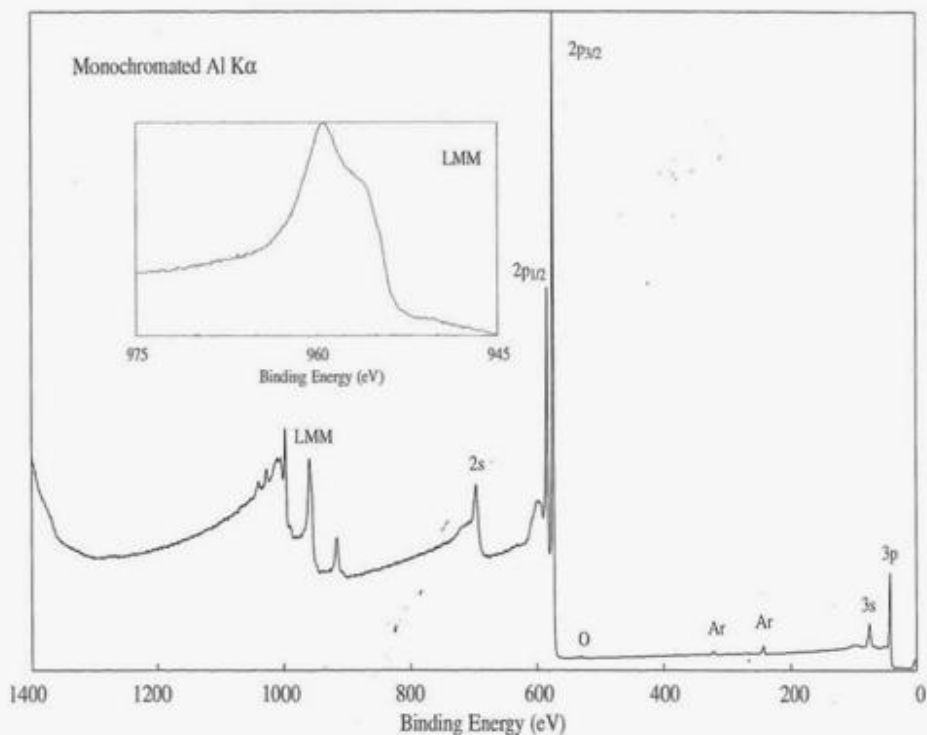


| Line Positions (eV) | |
|---|------|
| <u>Photoelectron Lines</u> | |
| 2s | 2p |
| 151 | 99 |
| <u>Auger Lines</u> | |
| L ₂₃ M ₂₃ M ₂₃ | |
| 1394 | (Al) |
| 1161 | (Mg) |



| Compound Type | 2p Binding Energy (eV) | | |
|---------------------|------------------------|-----|-----|
| | 98 | 101 | 104 |
| Silicides | | ■ | |
| Silicon | ■ | | |
| Carbides | | ■ | |
| Nitrides | | | ■ |
| Silicones (Silanes) | | | ■ |
| Silicates | | | ■ |
| Silica | | | ■ |

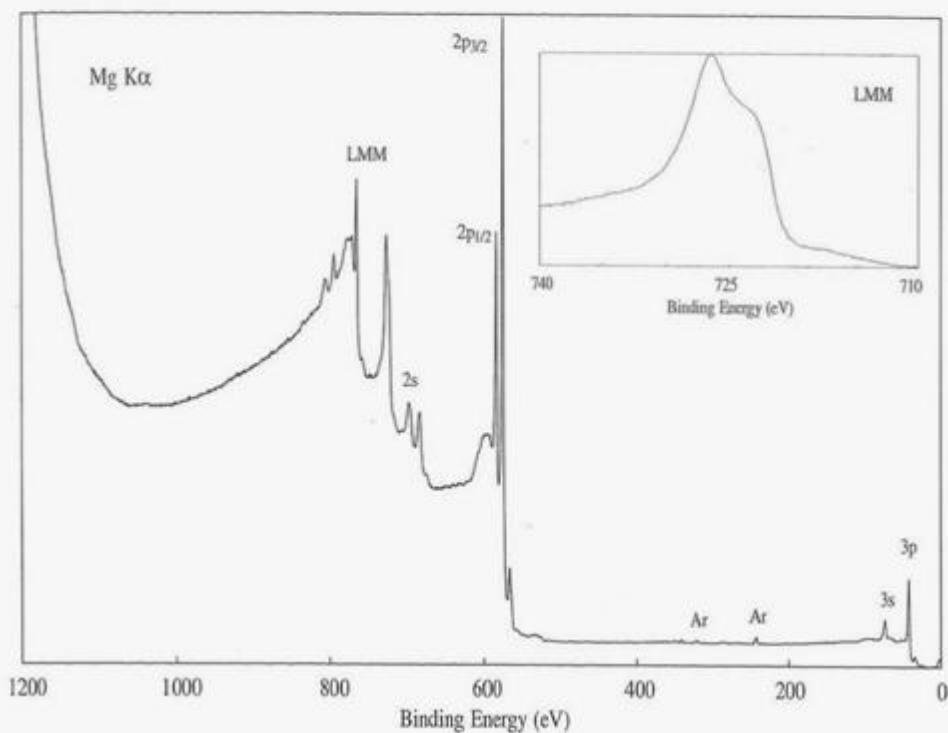




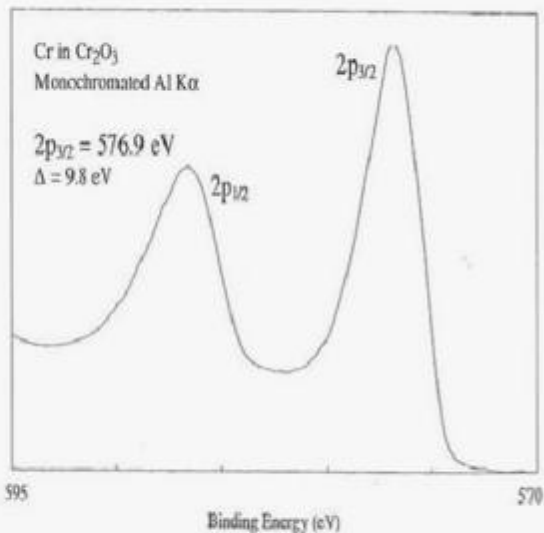
Line Positions (eV)

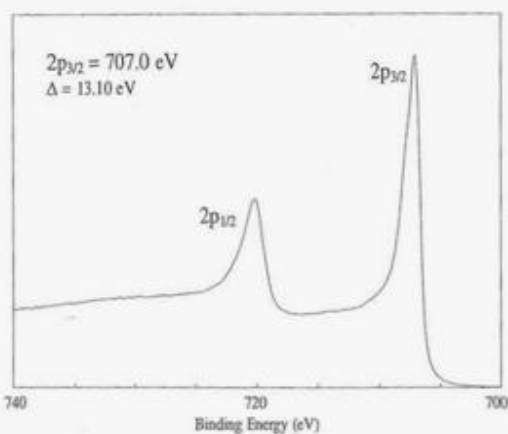
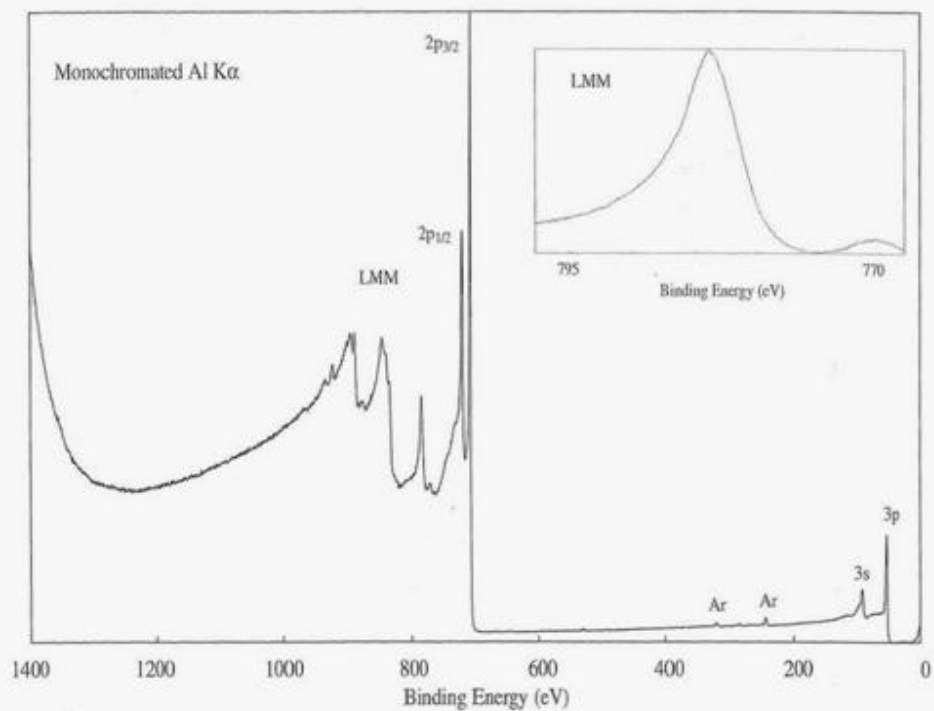
| Photoelectron Lines | | | | |
|---------------------|-------------------|-------------------|----|----|
| 2s | 2p _{1/2} | 2p _{3/2} | 3s | 3p |
| 696 | 583 | 574 | 75 | 43 |

| Auger Lines | | |
|---|---|--|
| L ₂₃ M ₂₃ M ₂₃ | L ₃ M ₂₃ M ₄₅ ('P) | L ₃ M ₄₅ M ₄₅ |
| 997 | 959 | 917 (Al) |
| 764 | 726 | 684 (Mg) |



| Compound Type | $2p_{3/2}$ Binding Energy (eV) | | | | |
|---|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | 574 | 576 | 578 | 580 | 582 |
| Cr | | | | | |
| Cr Nitride | | | | | |
| CrBr ₃ | | | | | |
| CrCl ₃ | | | | | |
| Oxide | | | | | |
| CrF ₃ | | | | | |
| Cr(OH) ₃ | | | | | |
| CrOOH | | | | | |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | | | | | |
| K ₃ Cr(CN) ₆ | | | | | |
| Cr(acac) ₃ | | | | | |

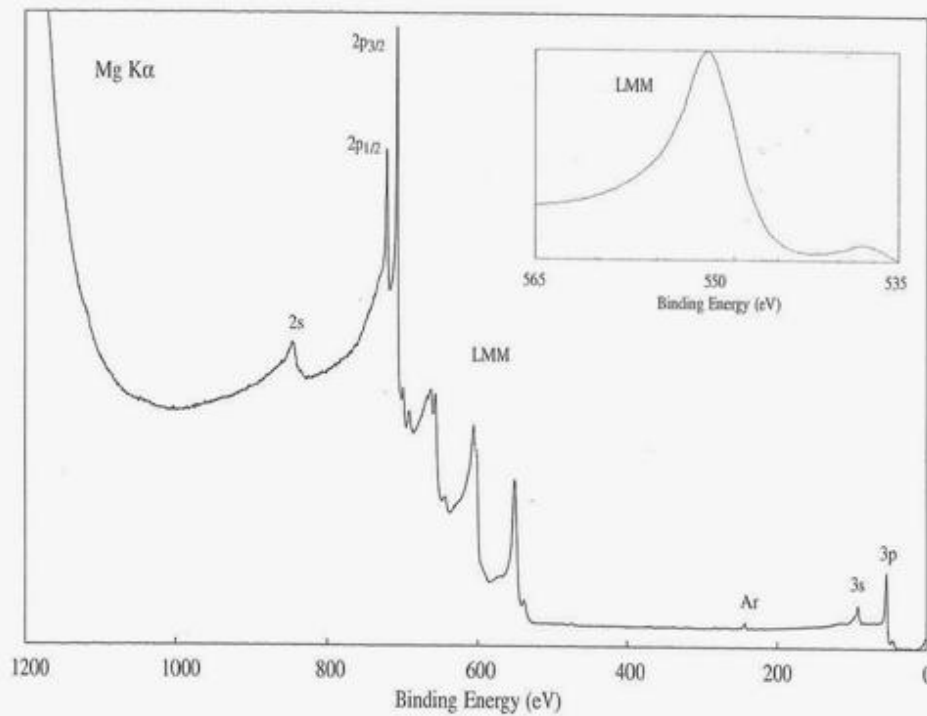




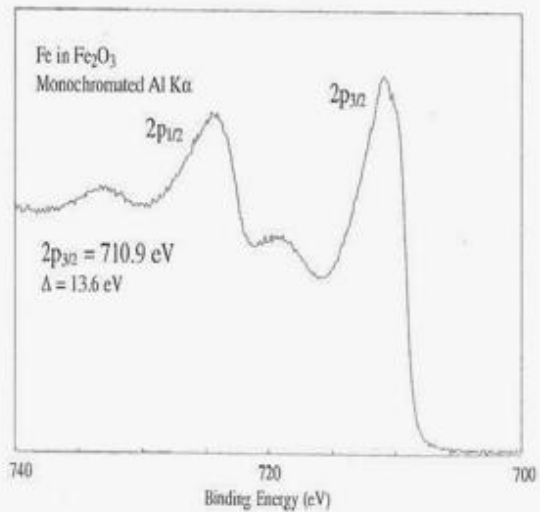
Line Positions (eV)

| Photoelectron Lines | | | | |
|---------------------|-------------------|-------------------|----|----|
| 2s | 2p _{1/2} | 2p _{3/2} | 3s | 3p |
| 845 | 720 | 707 | 92 | 53 |

| Auger Lines | | |
|----------------------------------|--|--|
| LM ₂₃ M ₂₃ | L ₃ M ₂₃ M ₄₅ (P) | L ₃ M ₄₅ M ₄₅ |
| 888 | 839 | 784 (Al) |
| 655 | 606 | 551 (Mg) |

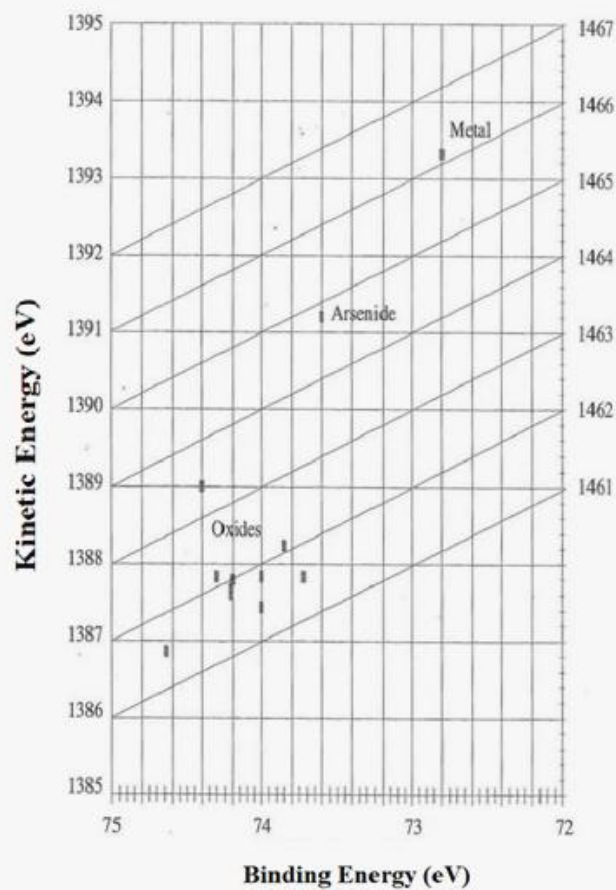


| Compound Type | $2p_{3/2}$ Binding Energy (eV) | | | | | | | |
|------------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 706 | 707 | 708 | 709 | 710 | 711 | 712 | 713 |
| Fe | | ■ | | | | | | |
| FeS | | ■ | | | | | | |
| FeS ₂ (marcasite, pyr) | ■ | | | | | | | |
| FeCl ₂ | | | | | | ■ | | |
| FeCl ₃ | | | | | | ■ | ■ | |
| FeO | | | | | ■ | | | |
| Fe ₂ O ₃ | | | | | ■ | ■ | | |
| FeOOH | | | | | | | ■ | |
| FeSO ₄ | | | | | | | ■ | |
| K ₃ Fe(CN) ₆ | | | | | ■ | | | |
| K ₄ Fe(CN) ₆ | | ■ | ■ | ■ | | | | |



Aluminum

| Compound | Al 2p Binding Energy (eV) | Al kll Kinetic Energy (eV) |
|---|---------------------------------|----------------------------------|
| Al | 72.8 | 1393.3 |
| AlAs | 73.6 | 1391.2 |
| Al ₂ O ₃ gamma | 73.7 | 1387.8 |
| Al ₂ O ₃ alpha | 73.9 | 1388.2 |
| Al ₂ O ₃ gamma | 74.0 | 1387.8 |
| Al(OH) ₃ gibbsite | 74.0 | 1387.4 |
| Al ₂ O ₃ Sapphire | 74.2 | 1387.8 |
| AlOOH Boehmite | 74.2 | 1387.6 |
| Al(OH) ₃ Bayerite | 74.2 | 1387.7 |
| Al ₂ O ₃ gamma | 74.3 | 1387.8 |
| AlN | 74.4 | 1389.0 |



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] LÉA BATAILLOU. Modélisation de l'oxydation à haute température des alliages Ni-Cr Science et Génie des Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP) ; jeudi 7 février 2019.

- [2] Cong Tung Nguyen. Etude des mécanismes d'oxydation des alliages FeCrAl à haute température (1100°C). Effet des dépôts sol-gel contenant un élément réactif (Lanthane, Cérium ou Yttrium). Influence du recuit sous argon sur les traitements appliqués à la surface de l'alliage. Chimie organique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009. Français.

- [3] Samira Al-Masky : étude des mécanismes de fracturation des viscères fécaux et de l'acier AISI 316L à haute température (700-1300 ° C). Influence de la méthode d'introduction de lanthane et de concentré Protection des couches d'oxyde thermique contre la corrosion par l'eau; soumis au grade de médecin universitaire; 16 juillet 2012.

- [4] Romain Gateau. Comportement Vis-à-vis de la corrosion à haute température de métaux (Ti, TA6V) revêtus d'alumine de titane. Autre. Université de Bourgogne, 2010. Français.

- [5] Soraya Bouchama . Etude de l'oxydation à haute température d'un alliage de type Incoloy 800H. Université Badji Mokhtar-Annaba.2011.

- [6] F. HABER
Naturwissenschaften, 13, (1925), 1007

- [7] H.B. WEISER, W.O. MILLIGAN
J. Phys. Chim., .38. (1934), 1175

- [8] J.D. EDWARDS, F.C. FRARY

Références bibliographiques

- "The aluminium industry : aluminium and its production"
New-York, Mc Graw Hill, (1930)
- [9] W.H. GITZEN
"Alumina as a ceramic material"
Colombus, The American Ceramic Society, (1970)
- [10] P. BURTIN
Thèse, Saint-Etienne, (1985)
- [11] L.E. OOMES, J.H. DE BOER, B.C. LIPPENS
Proc. Intem. Symp. Reac. Solids 4th, (1960), 317
- [12] A. GLINKA, B. PACEWSKA, S. MICHALOWSKI
J. Therm. Anal., 29.. (1984), 953
- [13] J.P. FRANCK, E. FREUND, E. QUEMERE
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984), 629
- [14] W. BLIIZ, A. LEMKE
Z. Anorg. Chem., 186, (1930), 373
- [15] H.C. STUMPF, A.S. RUSSEL, J.W. NEWSOME, C.M. TUCKER
Ind. Eng. Chem., 42 (7), (1950), 1398
- [16] B.C. LIPPENS, J.H. DE BOER
Acta Cryst., 17, (1964), 1312
- [17] R. TERTIAN, D. PAPEE
J. Chim. Phys., 55, (1958), 341
- [18] A. STEINHEIL
Ann. Phys., 19.. (1934), 465

Références bibliographiques

- [19] H. SAAFELD
Clay Min. Bull., .3 (1958), 249
- [20] K.J. MORISSEY, K.K. CZANDERNA, RP. MERRILL
Ultramicroscopy, 18, (1985), 379
- [21] H.P. ROOKSBY
J. Appi. Chem., 8. (1958), 44
- [22] H.P. ROOKSBY, C.J.M. ROOYMANS
Clay Min. Bull.,4 (1961),234
- [23] G.W.OOSTERHOUT
Acta Cryst., 13. (1960), 932
- [24] G.W. OOSTERHOUT, C.J.M. ROOYMANS
Nature, 181, (1958), 44
- [25] S.GELLER
J. Chem. Phys., 33, (1960), 676
- [26] R TERTIAN
C. R. Acad. Sei., (1950), 1677
- [27] G. YAMAGUCHI, I. YASUI, W.C. CHUI
Bull. Chem. Soc. Jap., ~ (1970),2487
- [28] S.J. WILSON
Proc. Br., Ceram. Soc., 28. (1979), 281
- [29] T.TSUCHIDA, R.FURUICHI, T.ISHII, K. ITOH
Thermochimica Acta, 64. (1983), 337
- [30] M.I. BARATON, P. QUINTARD

Références bibliographiques

- J. Mol. Struct., 79. (1982), 337
- [31] G. HALLER, B. Mc MILLAN, J. BRINNEN
J. Catal., 81. (1986), 243
- [32] P. BURTIN, J.P. BRUNELLE, M. PIJOLAT, M. SOUSTELLE
Appl. Catal., 34, 1987, 225
Appl. Catal., 34, 1987, 239
- [33] A.F. WELLS
"Structural Inorganic Chemistry"
Oxford Press, Londres, (1962)
- [34] S. SOLED
J. Catal., 81. (1983), 252
- [35] D. FARGEOT, P. LOTHORALY, A. DAUGER
Ceram. Powders, (1983), 977
- [36] H. SCRAPER, L.L. VAN REIJNEN
Thermochimica Acta., 77, (1984), 383
- [37] D.S. TUCKER
J. Am. Ceram. Soc., 7. (1985), C163
- [38] J.R. WYNNYCKYJ, C.G. MORRIS
Met. Trans. B, 16, (1985), 345
- [39] D. FARGEOT
Thèse, Limoges, (1987)
- [40] **XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al₂O₃ Scales Grown on PM2000 Alloy**
K. Djebailia,¹ Z. Mekhalif,² A. Boumazaa,¹ A. Djelloula¹
¹ Structures, Properties and InterAtomic Interactions Laboratory (LASPI²A),

Références bibliographiques

Faculty of Science and Technology, University of Abbes Laghrour, Khenchela 40000, Algeria.

² Chemistry and Electrochemistry Surfaces Laboratory (LCES), Notre Dame de la Paix Faculty, road of Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgium.

Journal of Spectroscopy, Volume 2015, Article ID 868109, 16 pages

- [41] Thèse L. Maréchal, Université Paris sud- Faculté d'Orsay, Contribution à l'étude de la résistance à l'oxydation d'alliages Fe-Cr-Al type ODS : aspects cinétiques, diffusionnels et microstructuraux 2002.

- [42] Nadia Vialas, Etude De La Détérioration Par Oxydation Haute Température Et Interdiffusion De Systèmes Revêtement/Superalliage A Base De Nickel. Prévision De Durée De Vie, Institut National Polytechnique De Toulouse, 15 novembre 2004.

- [43] Fei W, Kuiry SC, Seal S, Scammon K, Quick N, June M, "High Temperature Surface Oxidation of Metallic Fibres for Hot Gas Filtration," Surf. Eng, vol. 18(3), pp. 197-201, 2002.

- [44] Paparazzo E, "XPS and auger spectroscopy studies on mixtures of the oxides SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and Cr₂O₃," Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 43(2), pp. 97-112, 1987.

- [45] Klopogge JT, Duong LV, Wood BJ, Frost RL, "XPS study of the major minerals in bauxite: gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite," J. Colloid Interface Sci, vol. 296, pp. 572-576, 2006.

- [46] Evans HE, Bowser WM, Weinberg WH, "An XPS investigation of Al₂O₃ thin films utilized in inelastic electron tunneling spectroscopy," Appl. Surf. Sci, vol. 5, pp. 258-274, 1980.

- [47] Biesinger MC, Payne BP, Grosvenor AP, Lau LWM, Gerson AR, Smart R StC, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," Appl. Surf. Sci, vol. 257, pp.

Références bibliographiques

- 2717-2730, 2011.
- [48] Aronniemi M, Sainio J, Lahtinen J, “Chemical state quantification of Fe and Cr oxides using XPS: the effect of the background subtraction method,” *Surf. Sci.*, vol. 578, pp. 108–123, 2005.
- [49] Graat Peter CJ, Marcel AJ Somers, “Simultaneous determination of composition and thickness of thin Fe-oxide films from XPS Fe2p spectra,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 100/101, pp. 36-40, 1996.
- [50] Quadackers WJ, Schmidt K, Grubmeier H, Wallura E. Mater, “Composition, structure and protective properties of Al₂O₃ scales on Fe-based oxide dispersion strengthened alloys,” *Materials at High Temp*, vol. 10, pp. 23-32, 1992.
- [51] Veys D, Weisbecker P, Domenichini B, Weber S, Fournée V, Dubois JM, “Chemical surface ageing in ambient conditions of an Al–Fe–Cr approximant phase,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, pp. 376207, 2007.
- [52] Lobb RC, Sasse JA, Evans HE, “Dependence of oxidation behaviour on Si content of 20% Cr austenitic steels,” *Mater. Sci. Technol*, vol. 5, pp. 828–834, 1989.
- [53] Louet N, Reveron H, Fantozzi G, “Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrapure α -Al₂O₃ containing low amounts of SiO₂,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, pp. 205–215, 2008.
- [54] Jozef Chovanec, Dušan Galusek, Jozef Ráheľ, Pavol Šajgalík, “Low loss Al₂O₃ dielectrics by aqueous tape casting: The influence of composition on the loss tangent,” *Ceram. Int*, vol. 38, pp. 3747–3755, 2012.
- [55] Ivanov VV, Ivin S Yu, Medvedev AI, Paragin S N, Khrustov V R, Shtol'tz A K, “Fabrication of Mg- and Ti-Doped Submicron-Grained α -Al₂O₃-Based Ceramics,” *Inorg. Mater*, vol. 37, pp. 194–201, 2001.
- [56] Barr TL, Seal S, “Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy

Références bibliographiques

- standard,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 13(3), pp. 1239–1246, 1995.
- [57] Ben Amor S, Baud G, Jacquet M, Nanse G, Fioux P, Nardin M, “XPS characterisation of plasma-treated and Al₂O₃-coated PMMA,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 153(2-3), pp. 172–183, 2000.
- [58] López MF, Gutiérrez A, García-Alonso MC, Escudero ML, “Surface analysis of a heat-treated, Al-containing, Fe-based superalloy,” *J. Mater. Res.*, vol. 13, pp. 3411-3416, 1998.
- [59] Engkvist J, Bexell U, Grehk TM, Olsson M, “ToF-SIMS depth profiling of Al₂O₃ scales formed on a FeCrAl high-temperature alloy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 231–232, pp. 850–853, 2004.
- [60] Golightly FA, Wood G C, Stott FH, “The early stages of development of α -Al₂O₃ on Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Al-Y alloys at high temperature,” *Oxid. Met.*, vol. 14, pp. 217-34, 1980.
- [61] Naumenko D, Quadackers WJ, Galerie A, Wouters Y, Jourdain S, “Parameters affecting transient oxide formation on FeCrAl based foil and fibre materials,” *Mater. high temp.*, vol. 20, pp. 287-293, 2003.
- [62] Quadackers WJ, Nicholls J, Naumenko D, Wilber J, Singheiser L. Munchen, *Materials Aspects in Automotive Catalytic Converters MACC* (ed H. Bode) 2001.
- [63] Burtin P, Brunelle JP, Pijolat M, Soustelle M, “Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition Al₂O₃ catalyst supports. I: Kinetic data,” *Appl. Catal.*, vol. 34, pp. 225-238, 1987.

Résumé

Les travaux de recherche menés au cours de cette thèse portent sur l'oxydation de l'alliage PM2000 à des températures comprises entre 873 et 1473 K, cet alliage PM2000 à base de fer chrome aluminium présente un très bon comportement en oxydation à haute température. Le but principal de ce travail est centré sur l'étude par microscopie électronique à balayage, et tout particulièrement par spectroscopie photoélectrons des rayons X (XPS). Cette dernière technique s'est avérée très intéressante car elle permet de distinguer simplement les différentes variétés structurales d'alumines.

Mots-clés: PM2000, alumine alpha, alumines de transition, XPS.

Abstract

The research work carried out during this thesis relates to the oxidation of the PM 2000 alloy at temperatures between 873 and 1473 K, this PM2000 alloy based on chromium aluminum iron exhibits very good oxidation behavior at high temperature. The main goal of this work is centered on the study by scanning electron microscopy and in particular by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). This last technique has turned out to be very interesting because it makes it possible to simply distinguish the different structural varieties of alumina.

Keywords: PM2000, alpha-alumina, transition alumina, XPS.

ملخص

تتعلق الأعمال البحثية التي تم إجراؤها خلال هذه الرسالة بأكسدة سبيكة PM 2000 عند درجات حرارة تتراوح بين 873 و 1473 كلفن، وتُظهر سبيكة PM2000 المبنية على الحديد والكروم والألمنيوم سلوك أكسدة جيد جداً عند درجات الحرارة العالية. يتركز الهدف الرئيسي من هذا العمل على الدراسة عن طريق المسح المجهر الإلكتروني، وعلى وجه الخصوص عن طريق التحليل الطيفي للإلكترونات الضوئية بالأشعة السينية (XPS). لقد تبين أن هذه التقنية الأخيرة مثيرة جداً للاهتمام لأنها تجعل من الممكن ببساطة التمييز بين الأنواع الهيكلية المختلفة للألومينا.

الكلمات المفتاحية: PM2000، ألفا ألومينا، الألومينا الانتقالية، XPS