



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 par diffraction des rayons X de
l'alliage PM2000 oxydé à haute
température.***

Réalisé par:

OUANASSI Nabila Dr.DJEBAILI Kenza

OUANNASSI Wiam

Dirigé par:

Membres de jury :

Dr.ALOUCHE.FATIMA Présidente Université Abbas Laghrou Khenchela

Dr.BOUGHOGAL.AMINA Examinatrice Université Abbas Laghrou Khenchela

Année universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Interatomiques (LASPI2A) de la Faculté des Sciences et Technologie de l'Université Abbès Laghrour, Khenchela.

A la fin de l'élaboration de ce mémoire, nous tenons à remercier vivement tous nos enseignants, particulièrement notre encadreur Dr. 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 Laghrour-Khenchela

WI AM.O

NABI LA.O

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A la lumière de ma vie, mes très chers parents qui sont toujours encouragés, mon père Sliman et ma mère Rokaia que Allah les protège pour moi.

A mes chers frères : Abd Alwahab, Djamel, Ahmed, Youssef.

A mes chères sœurs : Samia, Zakia, Rafika.

A toute ma famille et mes chères cousines

A ma très chère amie ma belle: Djazia.

A ma copine, ma cousine, mon amie, mon binôme : Wiam.

*A tous mes chères amies : Asma, Souad, Chahinez, Zaima,
Oussama, Amine, Naime.*

*A tous mes collègues de promotion Master 2 Chimie des
Matériaux Année 2021-2022*

A tous ceux qui me sont chères.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

Mon cher père : « lazhar » qui est ma source d'espoir ; Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, le respect que j'ai toujours pour vous

La lumière qui me montre le chemin quand je me sens perdue, Ma très chère mère « Chrifa » ; que DIEU te garde pour moi

A mes chères sœurs : Widad, Ferial, Wassila.

A mes chers frères : Ahmed et mon petite émeutier Djad.

A l'âme de mon frère mort: Abd alhaQ.

A mon grand-père : Almadani, et ma grand-mère : Fatma

A Toute ma famille, ma belle famille et mes chères cousines.

A mes chères copines : Assma, Chahinez, Souad, Zaima, Oussama, Amine et Naime.

A mon binôme et mon amie, ma cousine : « Nabila ».

« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; Elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries ».

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 à haute température	6
I.3.	Lois Cinétique.....	7
I.3.1.	Cinétique parabolique.....	7
I.3.2.	Cinétique linéaire.....	10
I.3.3.	Cinétique logarithmique.....	12
I.3.4.	Cinétiques mixtes.....	15
I.3.4.1.	Transition d'une cinétique linéaire à une cinétique parabolique.....	15
I.3.4.2.	Cinétique par alinéaire : Croissance de la chromine à très haute température.....	16
I.3.5.	Autres cinétiques.....	18
I.4.	Thermodynamique de l'oxydation à haute température.....	19
I.4.1.	Équilibres gaz-solides.....	19
I.4.2.	Diagramme d'Ellingham.....	19
I.5.	Oxydation des métaux.....	21
I.5.1.	Coefficient de Pilling et Bedworth.....	23

Table des matières

I.6.	Oxydation des alliages.....	24
I.6.1.	Oxydation des alliages binaire.....	24
I.6.2.	Oxydation des Alliages ternaires.....	25
		27
I.7.	Les alliages FeCrAl	
I.8.	Les alumine	27
I.8.1.	Oxydes et hydroxydes d'aluminium.....	27
I.8.2.	Les aluminés de transition.....	29
I.8.2.1.	Différentes phases d'alumine de transition.....	29
I.8.2.2.	Séquence $\gamma \delta \theta$. Al_2O_3	29
I.8.2.3.	Formulation des aluminés de transition.....	31
I.8.3.	Alumine $\alpha-Al_2O_3$ ou corindon.....	33
I.8.3.1.	Processus de formation du corindon.....	33
I.8.4.	Caractéristiques de la couche d'alumine.....	35
I.9.	Effets des éléments réactifs.....	37
I.9.1.	Effet du chrome.....	37
I.9.2.	Effets de l'yttrium.....	39
I.9.2.1.	Effets de l'addition d'yttrium dans la masse des alliages alumino-formeurs.....	39
I.9.2.2.	Effets de l'application d'yttrium sur la surface des alliages alumino-formeurs.....	39
I.9.3.	Effets du lanthane.....	41
I.9.3.1.	Effets de l'addition du lanthane dans la masse des alliages alumino-formeurs.....	41
I.9.3.2.	Effets de l'application du lanthane sur la surface des alliages alumino-formeurs.....	42
I.9.4.	Effets du cérium.....	43

Table des matières

I.9.4.1.	Effets de l'addition du cérium dans la masse des alliages alumino-formeurs.....	43
I.9.4.2.	Effets de l'application du cérium sur la surface des alliages alumino-formeurs.....	43
I.9.5.	Effet d'autres éléments d'alliages.....	43
I.9.5.1.	Silicium.....	43
I.9.5.2.	Cobalt.....	44
I.9.5.3.	Manganèse.....	44
I.9.5.4.	Molybdène et le tungstène.....	44
I.9.6.	Aluminium dans les alliages alumino-formeurs.....	44
I.10.	Avantages et inconvénients des alliages FeCrAl.....	45
I.10.1.	Avantages.....	45
I.10.2.	Inconvénients.....	46

CHAPITRE II : Matériau Et Techniques Expérimentales

II.1.	Matériau étudié.....	49
II.1.1.	Métallurgie de l'alliage utilisé.....	49
II.1.2.	Caractéristiques du PM2000.....	50
II.1.3.	Avantages du PM2000.....	51
II.1.4.	Domaines d'application typiques pour les PM2000.....	51
II.2.	Echantillons et traitements.....	52
II.2.1.	Préparation des échantillons.....	52
II.3.	Techniques expérimentales.....	54

Table des matières

II.3.1.	Caractérisation des échantillons.....	54
II.4.	Diffraction des rayons X (DRX).....	54
II.4.1.	Configuration classique.....	54
II.4.2.	Texture.....	55
II.4.3.	Epaisseur de la couche d'alumine analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$).	55
II.5.	Préparation de l'échantillon pour l'analyse DRX.....	57

Chapitre III : Résultats Expérimentaux

III.1.	Introduction.....	60
III.2.	Etude expérimentale.....	60
III.3.	MEB et analyse EDX.....	61
III.4.	Diffraction des rayons X (DRX).....	64
III.4.1.	Analyse des spectres de diffraction des rayons X.....	65
	Conclusion générale.....	70

Références bibliographiques

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
DRX	Diffraction des rayons x
PM2000	Powder metallurgy ferritic alloy
FeCrAl	Fer-chrome-aluminum (Iron-chromium-aluminum)
PRB	Pilling-Bedworth RATIO
OER	Oxydes d'éléments réactifs
ODS	Oxyde dispersion strengthening
Kanthal APM	Advanced Powder Metallurgical
α- Al₂O₃	L'alumine alpha
γ- Al₂O₃	L'alumine gamma
θ-Al₂O₃	L'alumine thêta
Wt. %	Weight percentage
K	Kelvin.
MEB	Microscopie Electronique à Balayage

Liste des abréviations

EDX	Dispersives d'Energie de rayons X
FWMH	Full width at half maximum
°C	degré Celsius

Liste des figures

<u>Chapitre I : Partie Théorique</u>		
Figures	Titre	Page
Figure I.1	Turbine de moteur d'avion	5
Figure I.2	Coupe schématisée d'une couche d'oxyde formée à la surface d'un métal ou d'un alliage au contact d'une atmosphère gazeuse oxydante	6
Figure I.3	Modèle simplifié d'oxydation contrôlée par la diffusion dans la couche d'oxyde. A chaque interface sont décrites les réactions lorsque la diffusion dans la couche d'oxyde est supposée purement cationique	8
Figure I.4	Schéma simplifié de la couche de gaz appauvrie en élément oxydant : couche "inerte ou non-oxydante" d'épaisseur δ , adjacente à la surface de l'oxyde lorsque l'atmosphère est diluée. p_{O_2} correspond à la pression partielle en élément oxydant présent dans le gaz et $p_{O_2}^{int}$ et $p_{O_2}^{gaz}$ correspondent aux valeurs limites	11
Figure I.5	Épaisseur de la chromine Cr_2O_3 formée avec une cinétique para linéaire à 1200 et 1400°C à la surface du chrome pur en fonction du temps d'oxydation; cas où la croissance de l'oxyde a une plus forte dépendance à la température que la volatilisation (la ligne pointillée correspond à une cinétique parabolique lorsque la volatilisation est négligée).	17
Figure I.6	Diagramme d'Ellingham pour les oxydes métalliques.	21
Figure I.7	Différentes étapes de l'oxydation d'un métal à haute température	22
Figure I.8	Représentation des différentes morphologies d'oxydes possibles lors de l'oxydation à haute température d'un alliage binaire AB où l'élément B est l'élément d'addition.	25

Liste des figures

Figure I.9	Représentation schématique des divers processus d'oxydation à haute température des métaux et alliages	27
Figure I.10	Maile élémentaire de l'alumine γ	30
Figure I.11	Empliment d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdre AlO_4 dans l'alumine γ .	30
Figure I.12	Maile élémentaire de l'alumine θ	31
Figure I.13	Empliment d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumine θ	31
Figure I.14	Représentation d'un huitième de maille spinelle	33
Figure I.15	Structures cristalline du corindon	35
Figure I.16	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	37
Figure I.117	Schéma montrant que dans l'étape initiale, il y a oxydation du chrome et du fer qui se retrouvent principalement à l'interface interne	38
Figure I.18	Schéma proposé par Pint illustrant les différents modes conduisant à une surface d'oxyde ridée	39
Figure I.19	Couche d'alumine présente sur la surface de deux alliages Fe-Cr-Al après 100 h d'oxydation à 1100°C, (a) alliage non dopé ; (b) alliage dopé à l'yttrium.	40
<u>Chapitre II : Matériau Et Techniques Expérimentales</u>		
Figure	Titre	page
Figure II.1	Gamme de fabrication du PM2000.	50
Figure II.2	Microstructure obtenue par microscopie électronique à balayage de superalliages ;(a) Cas du PM2000, (b) Cas des alliages CMSX4.	50
Figure II.3	Echantillons découpés aux dimensions de 1x1cm ² et 1x2cm ² .	52

Liste des figures

Figure II.4	Four à moufle prothèrm.	53
Figure II.5	Cycle thermique.	53
Figure II.6	Diffractomètre PANalytical X'Pert ProMRD.	55
Figure II.7	Schéma correspondant aux conditions de diffraction des rayons X.	56
Figure II.8	Échantillons de poudres dans un support de diffractomètre.	58
<u>Chapitre III : Résultat Expérimentaux</u>		
Figure III.1	Cycle thermique.	60
Figure III.2	Images MEB (a), et analyses EDX du PM2000 brut de réception(b).	62
Figure III.3	Morphologie typique des échelles de surface de PM2000 après 7 h d'exposition à 1473K.	62
Figure III.4	Analyse EDX de PM2000 oxydé à 1473K(d).	63
Figure III.5	Analyse EDX des échantillons PM2000 brut de réception et oxydé.	64
Figure III.6	Diagramme DRX de l'alliage PM2000 brut de réception.	64
Figure III.7	positions angulaires des raies (110) et (200) du Fe- α .	65
Figure III.8	Diagrammes DRX du PM2000 : (b) oxydé à 1173K,	66
Figure III.9	Diagrammes DRX du PM2000 : (c) brut et oxydé aux températures allant de 873 K jusqu'à 1473K.	67

Liste des tableaux

<u>Chapitre I : Partie Théorique</u>		
Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Prévision du caractère compact ou poreux d'une couche d'oxyde en fonction de la valeur du coefficient de Pilling et Bedworth.	26
Tableau I.2	Nomenclature des différentes phases d'alumine.	31
<u>Chapitre II : Matériau Et Techniques Expérimentales</u>		
Tableau II.1	Composition massique du PM2000.	48
Tableau II.2	Caractéristiques du PM2000.	50
Tableau II.3	Données physico-chimiques relatives au coefficient d'absorption massique de l'alumine.	55
Tableau II.4	Estimation de l'épaisseur de la couche analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$).	55
<u>Chapitre III : Résultat Expérimentaux</u>		
Tableau III.1	Taille des cristallites en fonction de la température d'oxydation.	66

Introduction Générale

Introduction générale

La corrosion des matériaux à haute température, ou corrosion sèche, pose un problème qui intéresse autant les ingénieurs de l'industrie que les chercheurs. D'un point de vue économique, on estime que le quart de la production d'acier est détruit en service par la corrosion. Si la corrosion à haute température ne représente que 3% des phénomènes de corrosion [1], la protection contre ce type de corrosion n'en constitue pas moins un enjeu industriel très important. Les problèmes rencontrés pour lutter contre la corrosion résultent souvent d'une méconnaissance des mécanismes, complexes pour la plupart, à l'origine de la dégradation des matériaux. Aussi, l'analyse des phénomènes de corrosion présente, par essence, un caractère pluridisciplinaire puisqu'elle demande des connaissances en métallurgie, en électrochimie, en thermodynamique et cinétique chimique, en chimie et physique du solide, et implique l'utilisation de méthodes de caractérisation des surfaces.

Pendant de nombreuses années, la corrosion des métaux à haute température a été abordée d'un point de vue très empirique. Les pionniers de la cinétique hétérogène attribuaient alors la différence de comportement des métaux en atmosphère corrosive à une différence de porosité et d'adhérence des oxydes formés. Cependant, cette interprétation ne rendait pas compte de la croissance des couches compactes épaisses. C'est à **Carl Wagner**[2] que revient le mérite d'avoir proposé une théorie révolutionnaire fondée sur des hypothèses relatives à la structure des cristaux ioniques imparfaits et prévoyants que le transport de matière dans la couche d'oxyde formée pouvait s'effectuer par diffusion des défauts réticulaires à travers les mailles mêmes du réseau cristallin. Depuis ces travaux, de nombreux laboratoires tant universitaires qu'industriels ont consacré une part importante de leur activité à l'étude des mécanismes de corrosion et des méthodes de protection

En effet, l'oxydation des métaux et alliages, encore appelée corrosion sèche, même si l'atmosphère peut contenir des traces de vapeur d'eau dont le rôle est très important, est un phénomène majeur qui intervient dans l'emploi des matériaux métalliques à haute température les domaines concernés sont nombreux :

- ❖ Les machines thermiques (moteurs à explosion ou turboréacteurs), utilisées pour le transport terrestre, maritime et aérien ou pour la transformation d'énergie (turbines à vapeur ou à gaz), sans oublier leur environnement (pots d'échappement catalytiques, par exemple),

- ❖ L'industrie chimique qu'elle soit organique (vapocraquage déshydrogénation catalytique chloration, catalytique, chloration, etc. minérale (chlore-soude, soufre séparation isotopique, etc.) ou métallurgique (traitements thermiques et thermomécaniques, etc.),
- ❖ L'incinération d'ordures ménagères ou de déchets industriels,
- ❖ Les systèmes de chauffage électrique (résistances électriques, parois de fours etc.),
- ❖ Le nucléaire (gainage du combustible, systèmes de guidage et de relevage, etc.).

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les différentes phases de l'alumine par la diffraction des rayons X. La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations quantitatives que l'on retrouve dans l'arrangement même des éléments d'un matériau. On retrouve également des informations qualitatives qui permettent d'identifier les différents composés cristallins d'un matériau et leurs formes cristallographiques.

Pour résumer la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présentes dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- ❖ Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes,
- ❖ Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes,
- ❖ Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle.

Ce rapport de mémoire est organisé en trois parties :

Le premier chapitre est consacré à la présentation du phénomène d'oxydation à haute température des métaux et alliages aluminoferrés, des différentes phases de l'alumine de transition, du processus de formation du corindon, des effets des éléments réactifs et des avantages et inconvénients des alliages FeCrAl.

Le deuxième chapitre porte sur les matériaux étudiés (métallurgie des alliages utilisés, caractéristiques, avantages, domaines d'application typiques), ainsi que sur les traitements des échantillons, et recueille des informations sur la technique expérimentale utilisée.

Enfin le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ainsi qu'une analyse approfondie de ces résultats.

C HAPITRE I

Partie Théorique

I.1.Introduction

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 [3].



Figure I.1 : Turbine de moteur d'avion [4].

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.

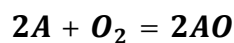
Par ailleurs, certains aciers inoxydables sont aussi utilisés ou pressentis pour des utilisations dans le corps humain. Les matériaux pour applications biomédicales, ou biomatériaux, doivent à

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 [5].

Les alliages et les revêtements alumino-formeurs sont largement utilisés dans différents secteurs industriels où de bonnes caractéristiques vis-à-vis de l'oxydation à température sont requises. Ce bon comportement dans les environnements agressifs résulte d'une autoprotection des matériaux par le développement d'une couche d'oxyde stable et protectrice [6, 7,8].

I.2.Oxydation à haute température

Dans le cadre de notre étude, l'oxydation correspond à la corrosion sèche des matériaux métalliques, métaux ou alliages, au contact d'une atmosphère oxydante contenant de l'oxygène. Si l'on considère la réaction d'oxydation :



Equation I.1

Où

❖ A : est un métal pur ou un élément oxydable d'un alliage.

L'oxydation correspond à la formation d'un oxyde en surface du matériau métallique

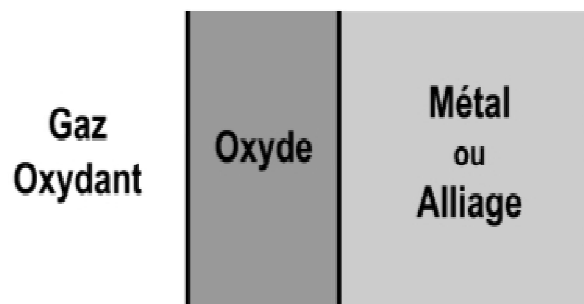


Figure 1.2 : Coupe schématisée d'une couche d'oxyde formée à la surface d'un métal ou d'un alliage au contact d'une atmosphère gazeuse oxydante.

La Figure 1.2 représente une couche d'oxyde compacte et continue formée entre le matériau métallique et le gaz oxydant. La morphologie de l'oxyde formé peut être complexe, et la réaction d'oxydation est plus ou moins rapide en fonction des environnements dans lesquels se trouvent

les réactants (élément A et oxygène O₂ dans l'Équation I.1. rarement présents sous des formes pures. L'élément oxydable A est un élément métallique sous forme solide qui peut être un élément d'alliage. L'oxydation aura alors pour conséquence de modifier la nature initiale de la surface de cet alliage [9]. L'élément oxydant est l'oxygène O₂ sous forme gazeuse au sein d'une atmosphère oxydante caractérisée par sa température et sa pression partielle en oxygène gazeux, notée p_{O_2} . Ainsi, pour prévoir le comportement d'un matériau face à l'oxydation, il est important d'identifier et de comprendre les mécanismes de formation de l'oxyde et les vitesses de croissance des couches d'oxyde.

L'objectif de cette première partie bibliographique est de présenter le phénomène d'oxydation des métaux et alliages à haute température et ses conséquences sur le matériau oxydé. La description de la nature des oxydes formés et de leurs morphologies permet dans un premier temps de décrire les différents types d'oxydes.

Ensuite, bien que l'oxydation soit une réaction en surface des matériaux, il est important de remarquer qu'elle affecte également les propriétés physico-chimiques et mécaniques du substrat. Enfin, les principales méthodes expérimentales pour l'étude de l'oxydation et de ses conséquences sur le matériau sont brièvement présentées [10].

Les oxydes formés diffèrent suivant les constituants présents dans l'alliage. Comme pour la plupart des réactions chimiques, la prévision de la nature des produits de réaction se fait suivant deux points de vue complémentaires : la cinétique hétérogène et la thermodynamique. D'un point de vue cinétique, l'oxyde recouvrant l'alliage sera celui qui se forme le plus rapidement, suivant une loi cinétique logarithmique, linéaire, parabolique ou mixte [11].

I.3. Lois Cinétique

I.3.1. Cinétique parabolique

Lorsque l'étape limitant de formation de l'oxyde est la diffusion à travers la couche d'oxyde, on obtient généralement une cinétique de croissance qui suit une loi parabolique [12] :

$$X \propto \sqrt{t}$$

Equation I-2

C'est le cas le plus courant à haute température lorsque l'oxyde formé est compact [13]. Afin de retrouver la loi parabolique, reprenons le modèle simplifié proposé par Birks et al [14], illustré dans la Figure I.3. Sur cette figure sont représentées la direction de diffusion des espèces en mouvement à travers l'oxyde d'épaisseur X_{ox} , la réaction de ionisation du métal à l'interface

métal/oxyde (2) et la réaction d'oxydation à l'interface oxyde/gaz (1). Ce modèle suppose que la diffusion cationique à travers la couche d'oxyde soit majoritaire, il est alors possible de négliger la diffusion anionique. La cinétique d'oxydation est ainsi contrôlée par le transport cationique des ions métalliques; l'équilibre thermodynamique étant supposé établi à chaque interface puisque les processus aux interfaces sont rapides comparés à la diffusion dans l'oxyde.

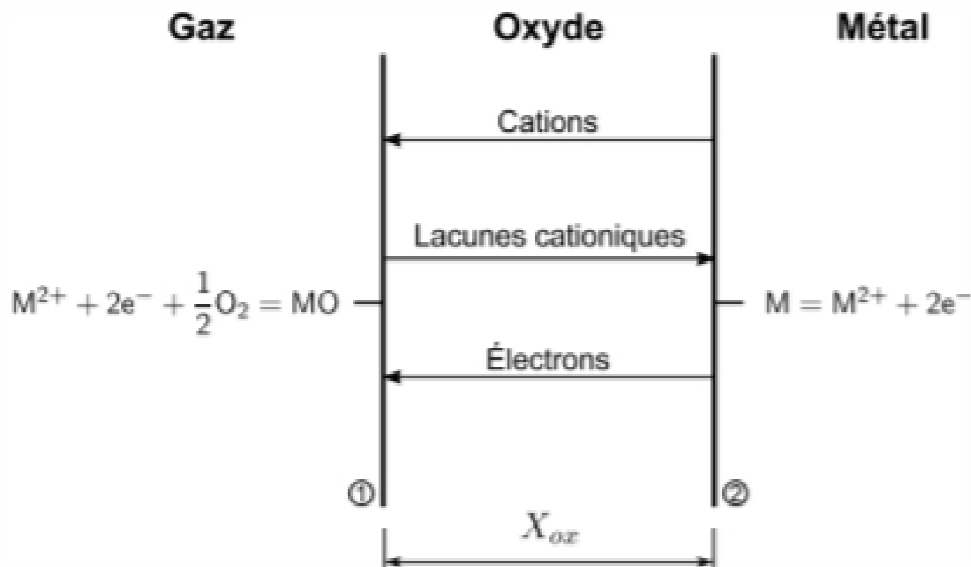


Figure I.3 : Modèle simplifié d'oxydation contrôlée par la diffusion dans la couche l'oxyde. A chaque interface sont décrites les réactions lorsque la diffusion dans la couche d'oxyde est supposée purement cationique [14].

C'est le cas de beaucoup d'oxydes compacts et épais; c'est notamment le cas majoritaire lors de la formation de NiO [12, 15]. Le flux unidimensionnel $J_{M^{2+}}$ des cations métalliques vers la surface de l'oxyde est alors égal et opposé au flux de lacunes cationiques J_{VM} , défauts majoritaires, vers le métal ou l'alliage. Le flux d'ions métalliques peut donc s'exprimer comme :

$$J_{M^{2+}} = -J_{VM} = D_{VM} \frac{C_{VM}^1 - C_{VM}^2}{X_{ox}} \quad \text{Equation I.3}$$

Où

❖ D_{VM} : est le coefficient de diffusion des lacunes cationiques,

❖ $C_{V M}^1$ et $C_{V M}^2$ sont respectivement les concentrations de la phase cationique à l'interface gaz/oxyde et à l'interface oxyde/métal ou oxyde/alliage.

Puisque l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque interface, la valeur de $C_{V M}^1 - C_{V M}^2$ est constante, ce qui donne :

$$J_{M^{2+}} = \frac{1}{V_M^{ox}} \frac{dX_{ox}}{dt} = D_{V M} \frac{C_{V M}^1 - C_{V M}^2}{X_{ox}} \quad \text{Equation I.4}$$

Et par conséquent, la cinétique de croissance de l'oxyde vaut :

$$\frac{dX_{ox}}{dt} = \frac{k_p}{X_{ox}} \text{ avec } k_p = D_{V M} V_M^{ox} (C_{V M}^1 - C_{V M}^2) \quad \text{Equation I.5}$$

Où

❖ V_M^{ox} : est le volume molaire de l'oxyde.

Equation I.5 Ce résultat important a été énoncé pour la première fois par **Wagner**[16]. L'intégration de), en notant que $X_{ox} = 0$ pour $t = 0$, donne :

$$X_{ox}^2 = 2k_p t \quad \text{Equation I.6}$$

Qui est la loi parabolique classique,

Où

❖ k_p : est appelée la constante d'oxydation parabolique, de dimension $[k_p] = L^2/T$.

Cette constante k_p propre à chaque métal ou alliage, dépend de la température et de l'atmosphère d'oxydation.

En admettant une consommation uniforme du métal lors de l'oxydation d'une surface plane, l'épaisseur de métal consommé X_{met} est reliée à l'épaisseur d'oxyde formé par l'intermédiaire de la relation :

$$X_{met} = \frac{V_M^{met}}{V_M^{ox}} X_{ox} \quad \text{Equation I.7}$$

Où

❖ V_M^{met} : est le volume molaire du métal. Ainsi, l'épaisseur d'alliage consommé au cours de l'oxydation vaut :

$$X_{met} = 2k_c \text{ avec } k_c \left(\frac{V_M^{met}}{V_M^{ox}} \right)^2 k_p \quad \text{Equation I.8}$$

Où

❖ k_c : est souvent appelée la constante de corrosion, de même dimension que k_p .

Il est important de remarquer que les mêmes résultats peuvent être obtenus en considérant la diffusion anionique dans l'oxyde; ceci a été développé dans la théorie de **Wagner**[16].

I.3.2. Cinétique linéaire

Lorsque l'oxydation est contrôlée par les étapes de réaction aux interfaces, une cinétique d'oxydation qui suit une loi linéaire est généralement observée [17] :

$$X \propto t \quad \text{Equation I.9}$$

Et les oxydes formés suivant cette cinétique sont des couches minces. En effet, durant les premiers instants d'oxydation par exemple, lorsque l'oxyde est très fin, la diffusion à travers l'oxyde n'est logiquement pas le processus limitant. En revanche, les cas où la réaction à l'interface métal/oxyde, ou alliage/oxyde, correspond à l'étape limitant sont rares; l'ionisation du métal est supposée rapide dans le mécanisme d'oxydation. Ainsi, pour déterminer les processus conduisant à une cinétique d'oxydation linéaire, il faut s'intéresser aux étapes en surface de l'oxyde, c'est-à-dire les réactions à l'interface gaz/oxyde. En outre, la loi linéaire de croissance de l'oxyde est aussi observée lors de l'oxydation sous atmosphère diluée, lorsque le processus limitant est l'étape de diffusion de l'oxygène dans la phase gazeuse [17].

À l'interface gaz/oxyde, le processus de réaction est composé de nombreuses étapes: adsorption et dissociation de la molécule de gaz oxydant puis chimisorption et ionisation de l'atome d'oxygène dans la structure de l'oxyde. Les réactions à cette interface sont généralement rapides sous atmosphère O_2 , lorsque la pression partielle en oxygène est suffisamment élevée, et ne conduisent pas à une cinétique constante. Mais dans les cas de très faibles pressions partielles

en oxygène, ou lorsque l'atmosphère oxydante est composée de CO–CO₂, une cinétique linéaire est observée.

Dans le second cas, c'est l'étape de dissociation de la molécule CO₂ à la surface de l'oxyde qui correspond à l'étape la plus lente de réaction, pour obtenir une molécule CO et un atome O adsorbé [17]:

$\text{CO}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)} + \text{O}_{(ad)}$ Ceci a été démontré par **Pettit et al**[17] dans le cas de l'oxydation du fer sous atmosphère CO–CO₂ à 1atm, pour des températures comprises entre 900 et 1000°C. Sous atmosphère diluée, lorsque l'oxygène est mélangé à un gaz inerte ou non- réactif, les molécules réactives sont rapidement appauvries dans la couche de gaz directement adjacente à l'oxyde. Pour que la réaction d'oxydation ait lieu, les molécules oxydantes O₂ doivent donc diffuser à travers cette couche de gaz inerte ou non-oxydante, pour atteindre la surface de l'oxyde.

L'étape de diffusion dans la phase gazeuse inerte devient alors le processus lent du mécanisme d'oxydation, et le taux d'oxydation est contrôlé par les propriétés du gaz : p_{O_2} et la température. En effet, comme démontré par **Birks et al**[14], le flux normal à la surface de l'oxyde J_{O_2} des éléments oxydants diffusant à travers la couche appauvrie d'épaisseur δ représentée sur la **Figure I.4** peut s'exprimer en fonction des pressions partielles en oxygène $p_{O_2}^{int}$ et $p_{O_2}^{gaz}$, correspondant respectivement aux pressions partielles à l'interface gaz/oxyde et dans l'atmosphère loin de l'interface.

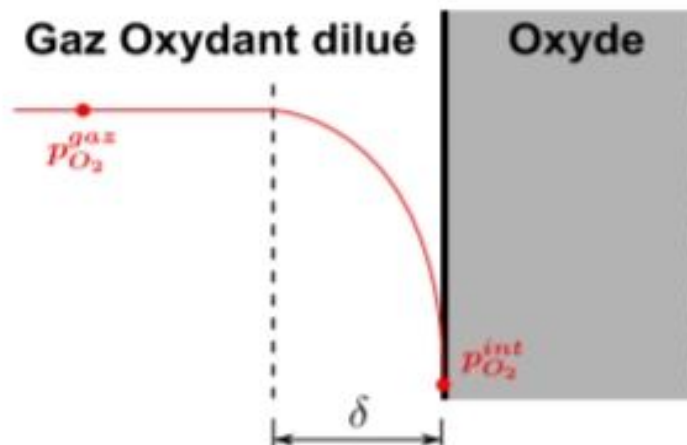


Figure I.4 : Schéma simplifié de la couche de gaz appauvrie en élément et oxydant couche "inerte ou non-oxydante" d'épaisseur δ , adjacente à la surface de l'oxyde lorsque l'atmosphère est diluée. p_{O_2} correspond à la pression partielle en élément oxydant présent dans le gaz et $p_{O_2}^{int}$ et $p_{O_2}^{gaz}$ correspondent aux valeurs limites

On obtient donc le flux en élément oxydant O_2 à travers la couche de gaz appauvrie:

$$J_{O_2} = -D_{O_2} \frac{p_{O_2}^{int} - p_{O_2}^{gaz}}{\delta} \quad \text{Equation I.10}$$

Où

❖ D_{O_2} : est le coefficient de diffusion de l'élément oxydant dans le gaz.

Ce flux régit le taux de réaction maximum dans ces circonstances. Dans la plupart des cas, et plus particulièrement aux premiers instants d'oxydation, la valeur de $p_{O_2}^{int}$ est très faible et peut être négligée, ce qui donne

$$J_{O_2} \approx -D_{O_2} \frac{p_{O_2}^{gaz}}{\delta} \quad \text{Equation I.11}$$

Ceci signifie que le taux de réaction est directement proportionnel à la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère oxydante, $p_{O_2}^{gaz}$ et conduit à une vitesse d'oxydation constante.

Par ailleurs, il existe d'autres cas pour lesquels une cinétique d'oxydation linéaire est observée, comme sous atmosphère raréfiée ou de partiels [14]. Dans ces cas, $p_{O_2}^{int}$ est très faible et le processus limitant est directement lié au contact des molécules contenant de l'oxygène avec la surface du matériau.

La cinétique d'oxydation linéaire est décrite par une loi de la forme :

$$X_{ox} = k_l t \quad \text{Equation I.12}$$

Où

❖ X_{ox} : est l'épaisseur de l'oxyde, $X_{ox} = 0$ pour $t = 0$,

❖ k_l : est appelée la constante d'oxydation linéaire, de dimension $[k_l] = L/T$.

I.3.3. Cinétique logarithmique

À basse et moyenne température (jusqu'à 400°C [14]), lorsque les mécanismes contribuant à l'oxydation sont lents, l'oxyde peut rester fin (quelques dizaines de nm [18]) pendant une longue période. Dans ces conditions, une cinétique d'oxydation suivant une loi logarithmique est observée :

$$X \propto \ln t$$

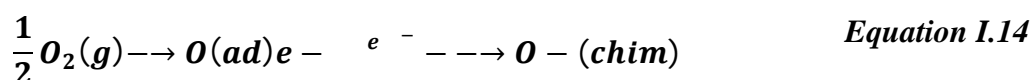
Equation I.13

Cette cinétique se caractérise par une vitesse de croissance de l'oxyde très rapide aux premiers instants, puis très faible aux temps longs (forme mathématique de la fonction ln).

Il existe de nombreuses et diverses interprétations pour expliquer une cinétique logarithmique [14,18,19]. Les théories les plus courantes sont : lorsque l'adsorption des espèces réactives est l'étape limitante de formation de l'oxyde; si l'effet du champ électrique développé dans l'oxyde est important et affecte la migration des espèces à travers la couche d'oxyde; lorsque les électrons à travers la couche d'oxyde migrent par effet tunnel; ou si les conditions sont non-isothermes dans l'oxyde. Ces points sont expliqués rapidement ci-dessous.

Tout d'abord, lors des premiers instants de formation de l'oxyde, l'adsorption de l'oxygène est considérée comme le processus lent contrôlant l'oxydation. En effet, durant l'étape de germination, qui consiste à former la première couche d'oxyde entièrement recouvrante, l'oxygène entre en contact avec la surface vierge du métal ou de l'alliage pour réagir. Des germes d'oxydes se forment et leur croissance est majoritairement latérale [20], diminuant ainsi la surface libre pour la formation de nouveaux germes. Une cinétique logarithmique est alors observée durant la germination de l'oxyde.

Lors de l'étape de chimisorption de l'oxygène à la surface de l'oxyde, des électrons sont capturés par les atomes d'oxygène :



Cela crée des trous électroniques supplémentaires à la surface des oxydes semi-conducteurs de type P ou réduit le nombre d'électrons libres à la surface des oxydes semi-conducteurs de type N. La zone affectée électroniquement est d'environ 10nm d'épaisseur au maximum, et la

déférence de potentiel dans cette zone induit un fort champ électrique, appelée zone de charge d'espace [14].

C'est le concept développé par **Cabrera et Mott**[21] pour expliquer la cinétique d'oxydation logarithmique inverse des oxydes fins stœchiométriques à basse température. En effet, du fait de leur très faible quantité de défauts, ces oxydes stœchiométriques ont une diffusion ionique très faible; la mobilité électronique est plus importante que la mobilité ionique. La cinétique est donc contrôlée par la diffusion ionique dans l'oxyde, processus lent des mécanismes décrits ici. Cependant, l'ensemble des mécanismes de transport dans l'oxyde sont accélérés car le transport ionique est assisté par les champs électriques et la migration des électrons s'effectue alors par effet tunnel à travers l'oxyde depuis le métal ou l'alliage [14].

Ainsi, si la différence de potentiel entre le substrat et les atomes d'oxygène adsorbés est considérée constante, plus la couche d'oxyde est fine, plus le champ électrique dans l'oxyde est élevé et, par conséquent, plus la diffusion ionique est rapide. Lorsque l'oxyde est fin, la diffusion ionique diminue, et lorsque l'épaisseur de l'oxyde est supérieure à 10 nm, la migration électronique n'est plus assistée par effet tunnel; la vitesse de formation de l'oxyde devient alors rapidement très faible.

Par ailleurs, **Mott**[22] puis **Hauffe et Ilschner**[23] ont démontré qu'aux premiers instants d'oxydation à basse température, la cinétique est entièrement contrôlée par la migration par effet tunnel des électrons dans la fine couche d'oxyde. Par conséquent, la vitesse de croissance de l'oxyde est étonnamment élevée aux premiers instants lorsque l'oxyde est très fine. Pour traduire cela, contrairement au cas ci-dessus, ils proposent de décrire les cinétiques observées par une loi logarithmique directe.

Enfin, d'autres interprétations des cinétiques logarithmiques supposent une diffusion ionique à travers l'oxyde par des chemins préférentiels, qui diminuent au cours de la croissance de l'oxyde et conduisent à une réduction rapide de la cinétique d'oxydation [24] :

Le long des joints de grains, qui sont de moins en moins nombreux après croissance des grains; le long des dislocations par pipe-diffusion, qui disparaissent par recristallisation; par la surface des pores dans les couches poreuses, qui deviennent de plus en plus compactes lorsque les porosités sont bloquées par les contraintes dans l'oxyde, ou qui voient leurs pores croître par piégeage des lacunes pour former des cavités larges qui augmentent le chemin de diffusion.

La cinétique d'oxydation logarithmique est souvent décrite par une loi logarithmique directe de la forme :

$$X_{ox} = k_{log} \ln(t + t_0) + C_A \quad \text{Equation I.15}$$

Où

- ❖ X_{ox} : est l'épaisseur de l'oxyde,
- ❖ k_{log} : est appelée la constante d'oxydation logarithmique, de dimension $[k_{log}] = L/T$, et t_0 ,
- ❖ C_A : sont des constantes à température constante.

Dans certains cas, ce n'est pas la forme la plus adaptée, et l'on préfère la loi logarithmique inverse de la forme :

$$X_{ox} = C_B - k_{ilog} \ln t \quad \text{Equation I.16}$$

Où

k_{ilog} : Appelée la constante d'oxydation logarithmique inverse,

C_B : Sont des constantes à température constante.

I.3.4. Cinétiques mixtes

Parfois, les cinétiques d'oxydation observées ne suivent pas de lois simples comme décrites ci-dessus. Ceci est notamment le cas lorsque les processus lents changent au cours de l'oxydation et conduisent à des cinétiques d'oxydation mixtes; en voici deux exemples courants.

I.3.4.1. Transition d'une cinétique linéaire à une cinétique parabolique

À haute température, une cinétique d'oxydation linéaire est souvent observée lorsque la couche d'oxyde est fine. C'est entre autres le cas aux premiers instants de formation de l'oxyde, qui durent plus ou moins longtemps en fonction des conditions d'oxydation. En revanche, la cinétique d'oxydation peut ensuite passer du régime linéaire à un régime parabolique par changement de processus lent dans les mécanismes d'oxydation; ceci a été décrit par Petit et **Wagner**[25] pour l'oxydation du fer sous atmosphère CO-CO₂. En effet, à travers une couche très fine, la diffusion dans l'oxyde est rapide et ne constitue pas une étape limitant des mécanismes d'oxydation; la cinétique est contrôlée par une des étapes à l'interface gaz/oxyde décrites ci-dessus, conduisant à une loi linéaire. Le flux

ionique à travers la couche d'oxyde est donc équivalent au taux de réaction en surface. Celui-ci est constant à proportion de la croissance constante de la couche, jusqu'à ce que le processus de diffusion dans l'oxyde soit plus lent que les processus aux interfaces. La cinétique initialement linéaire devient alors parabolique, ce qui peut être décrit par la loi [26] :

$$X_{ox}^2 + C_A X_{ox} = kt + C_B \quad \text{Equation I.17}$$

Où

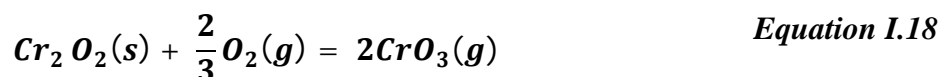
- ❖ X_{ox} : est l'épaisseur de l'oxyde,
- ❖ k : est la constante d'oxydation,
- ❖ C_A et C_B : sont des constantes.

Par ailleurs, à haute température la couche d'oxyde primaire se forme généralement très rapidement. Les premières étapes d'oxydation sont donc souvent négligées et la cinétique parabolique est alors extrapolée aux premiers instants.

I.3.4.2. Cinétique par linéaire: Croissance de la chromine à très haute température

L'oxydation du chrome, formant une couche compacte de chromine Cr_2O_3 , suit généralement à haute température une cinétique parabolique contrôlée par la diffusion majoritairement cationique le long des joints de grains dans l'oxyde [12]. En revanche, pour des températures allant de 225 à $\approx 400^\circ C$, il est remarqué que des mécanismes similaires de migrations des cations dans l'oxyde contrôlent l'oxydation mais conduisent à une cinétique de croissance logarithmique d'une couche mince de chromine [27], en suivant la théorie de **Cabrera et Mot**[28]. Ensuite, au-delà de $\approx 400^\circ C$, il est observé que la cinétique de croissance logarithmique est suivie après un certain temps par une cinétique parabolique [12]; la durée de l'étape logarithmique étant de plus en plus courte lorsque la température d'oxydation augmente. Enfin, à très haute température supérieure à $1000^\circ C$ et p_{O_2} suffisamment élevée, l'oxyde peut voir son épaisseur diminuée par volatilisation de CrO_3 , ce qui conduit à une cinétique d'oxydation par linéaire expliquée ci-dessous [29].

Au contact de l'atmosphère oxydante, l'oxyde de chrome peut se transformer en CrO_3 par la réaction [18] :



Cette sublimation de l'oxyde devient non négligeable à très haute température lorsque $p_{O_2} > 1$ atm. Le changement d'épaisseur de l'oxyde obéit dans ce cas à la combinaison de deux mécanismes [14] : la croissance parabolique pilotée par la diffusion dans l'oxyde, et la volatilisation en surface, qui est constante si la pression partielle en oxygène est constante. Au cours de l'oxydation, la croissance parabolique diminue jusqu'à atteindre un état d'équilibre où l'oxyde ne croît plus, lorsque la volatilisation de la chromine est aussi importante que la croissance de l'oxyde; le taux de croissance dû à la diffusion est alors égal au taux d'amincissement dû à la volatilisation.

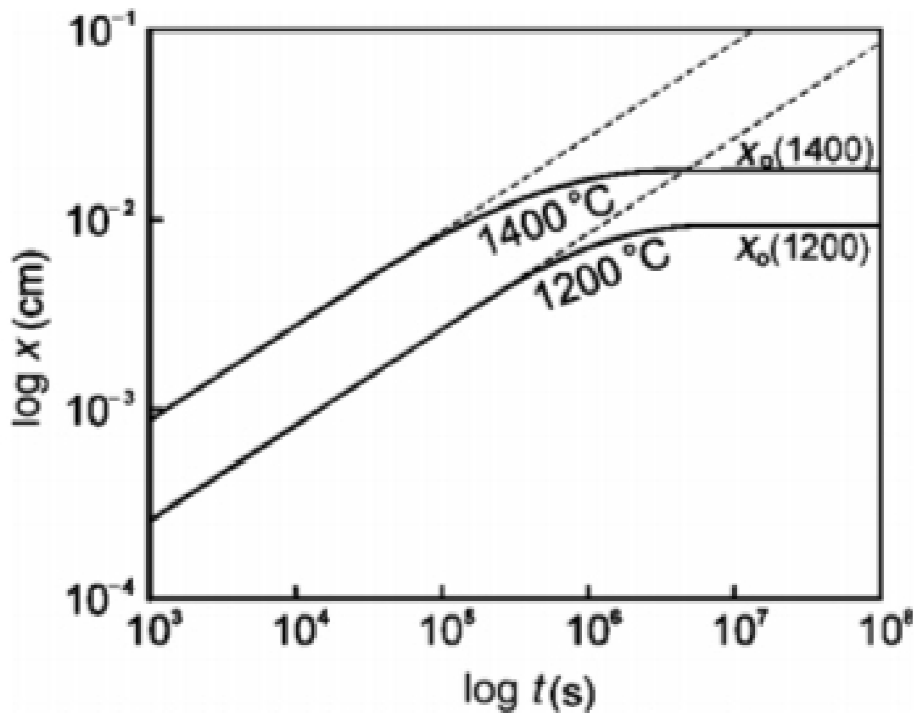


Figure 1.5 : Épaisseur de la chromine Cr_2O_3 formée avec une cinétique para linéaire à 1200 et 1400°C à la surface du chrome pur en fonction du temps d'oxydation; cas où la croissance de l'oxyde a une plus forte dépendance à la température que la volatilisation (la ligne pointillée correspond à une cinétique parabolique lorsque la volatilisation est négligée) [14].

La cinétique d'oxydation para linéaire est illustrée sur la **Figure I.5** pour l'oxydation du chrome. L'épaisseur limite de l'oxyde X_0 dépend de la température d'oxydation. Sur la **Figure I.5** la limite est plus élevée à 1400°C qu'à 1200°C, ce qui correspond au cas où la croissance de l'oxyde a une plus forte dépendance à la température que la volatilisation; en d'autres termes, l'énergie d'activation de la croissance de l'oxyde est supérieure à celle de la réaction de volatilisation, ce qui correspond à la majorité des cas [14].

La cinétique d'oxydation para linéaire peut être décrite par

$$\frac{dX_{ox}}{dt} = \frac{k_p}{X_{ox}} k_v \quad \text{Equation I.19}$$

Où

- ❖ X_{ox} : est l'épaisseur de l'oxyde,
- ❖ k_p : est la constante d'oxydation parabolique,
- ❖ k_v : est la constante de volatilisation.

Cette équation prédit une épaisseur d'oxyde asymptotique

$$X_0 = k_p/k_v \text{ lorsque } \frac{dX_{ox}}{dt} = 0$$

Enfin, il est remarqué que la volatilisation de l'oxyde de chrome n'altère pas le caractère protecteur de la couche, mais conduit à une consommation plus élevée du chrome dans le substrat [14]; c'est-à-dire qu'après un certain temps d'oxydation, lorsque le régime linéaire est atteint, le chrome est consommé plus rapidement que ce qu'il aurait été si la cinétique d'oxydation était restée parabolique.

Ainsi, lorsque le chrome est utilisé comme élément d'alliage dans les chrominoformeurs, la volatilisation de la chromine protectrice aura pour conséquence une déchromisation plus importante du substrat. En d'autres termes, la vitesse d'appauvrissement du substrat devrait être plus élevée lorsque la cinétique d'oxydation est linéaire que si elle était restée parabolique.

I.3.5. Autres cinétiques

La loi cubique, ou plus généralement la loi puissance, est une autre loi cinétique simple, mais plus rarement observée. En revanche, elle s'applique bien à la formation de l'alumine, contrôlée par la diffusion aux joints de grains dans l'oxyde, qui varie en fonction du temps [30]. De nombreuses autres lois cinétiques peuvent être déterminées en fonction des conditions

d'oxydation ou du matériau soumis à l'oxydation; aucune des théories énoncées ci-dessus n'est universelle. Les cinétiques d'oxydation complexes, ne pouvant être modélisées avec une loi simple.

L'objectif étant souvent de pouvoir modéliser la cinétique d'oxydation du matériau, des régimes mixtes d'oxydation sont identifiées, notamment lorsque la limitation cinétique dépend de plusieurs processus élémentaires [31,32].

Les lois cinétiques ainsi modélisées traduisent les mécanismes d'oxydation qui se produisent en surface du matériau et peuvent impacter le substrat.

Par contre les lois de la thermodynamique indiquent que ce devrait être le plus stable qui subsiste. Les diagrammes d'ELLINGHAM ($\Delta G^\circ = f(T)$) ou encore les diagrammes de phases permettent d'apporter un pronostic thermodynamique concernant l'oxyde susceptible de se former. [33]

I.4. Thermodynamique de l'oxydation à haute température

I.4.1. Équilibres gaz-solides

L'approche du comportement, à l'équilibre thermodynamique, d'un métal mis au contact d'une atmosphère gazeuse réactive simple (O_2 , N_2 , S_2 ,...etc.) 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 [34] :

Les diagrammes d'enthalpie libre, rapportés à une mole d'oxydant (diagramme D'Ellingham) ou à une mole de métal ;

Les diagrammes à domaines d'existence, température-composition (diagrammes binaires classiques) ou pression-température (diagrammes d'existence des phases condensées). Chacun de ces diagrammes possède ses avantages et, bien sûr, ses limites. L'analyse exhaustive d'une réaction gaz-métal doit donc prendre en compte ces diverses approches.

I.4.2 Diagramme d'Ellingham

Les courbes d'Ellingham représentent les variations avec la température de l'enthalpie libre standard des réactions d'oxydations des métaux purs, selon la réaction mettant en œuvre une Mole d'oxydant [34.35] :



L'enthalpie libre standard $\Delta_r G_T^0$ de la réaction à la température T a pour expression :

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad \text{Equation I.21}$$

$\Delta_r H_T^0$ et $\Delta_r S_T^0$ désignent, respectivement, l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction

Lorsque l'équilibre est réalisé à la température T, on peut écrire :

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K = -RT \ln \left(\frac{a_{M_m}^{2/x} X_x}{a_M^{2m/x} P_{X_2}} \right) \quad \text{Equation I.22}$$

Si le composé ne présente pas d'écart à la stœchiométrie et si le métal et le composé ne sont pas miscibles, leur activité est unitaire. On obtient :

$$\Delta_r G_T^0 = RT \ln P_{X_2} \quad \text{Equation I.23}$$

En abscisse sont portées les températures et en ordonnée les valeurs de $\Delta_r G_T^0$ (Ou $RT \ln P_{X_2}$). Pour le tracé des courbes d'Ellingham, on néglige la variation avec la température des enthalpies et entropies standard de la réaction (approximation dite d'Ellingham), soit :

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 \quad \text{Equation I.24}$$

Les courbes $\Delta_r G_T^0 = f(t)$ sont donc des droites. Les changements de pente correspondent à un changement de l'état physique de l'élément ou du composé. La température de changement de phase est indiquée sur le diagramme par F (fusion), E (ébullition), S (sublimation) et T (transition : allotropie, transition vitreuse, etc.). Ces lettres sont inscrites dans un carré lorsqu'il s'agit du composé. On trouve ces diagrammes pour les oxydes **Figure I.6** les sulfures, les chlorures, les nitrures, Les carbures, etc.

Dans le cadre d'une approche thermodynamique de la corrosion à haute température, ces diagrammes, assortis d'abaques, présentent de multiples intérêts

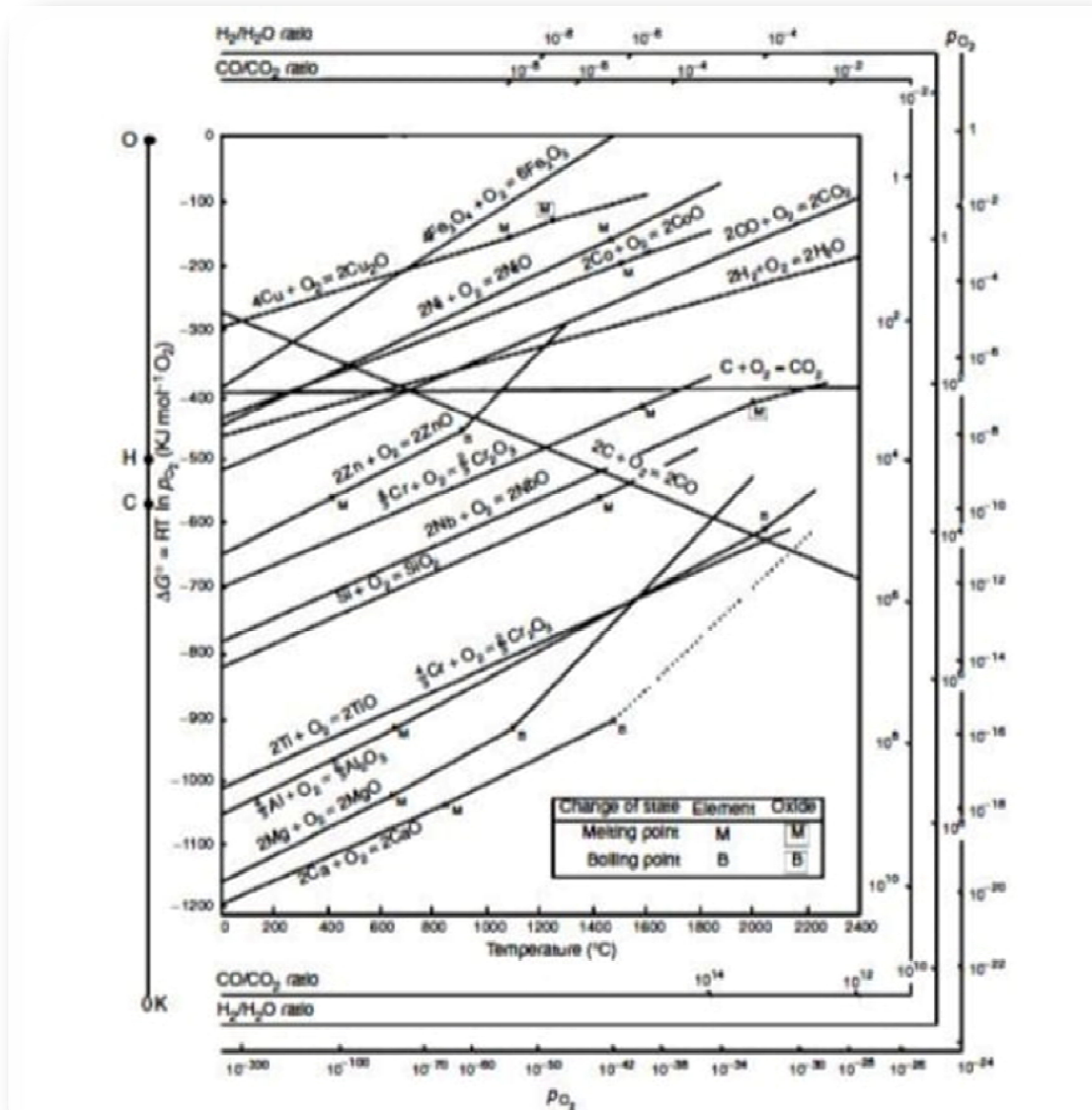


Figure I.6 : Diagramme d'Ellingham pour les oxydes métalliques.

I.5. Oxydation des métaux

L'étude de l'oxydation des métaux purs permet dans un premier temps d'identifier les couches d'oxydes les plus courantes. On retrouve généralement ces couches d'oxydes à la surface des alliages sous des formes plus ou moins complexes, en fonction de l'affinité des différents éléments de l'alliage avec l'atmosphère oxydante.

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 :



- ❖ **M (s)** : le métal (solide),
- ❖ **O₂(g)**: l'oxygène (gaz),
- ❖ **Mox (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[36].

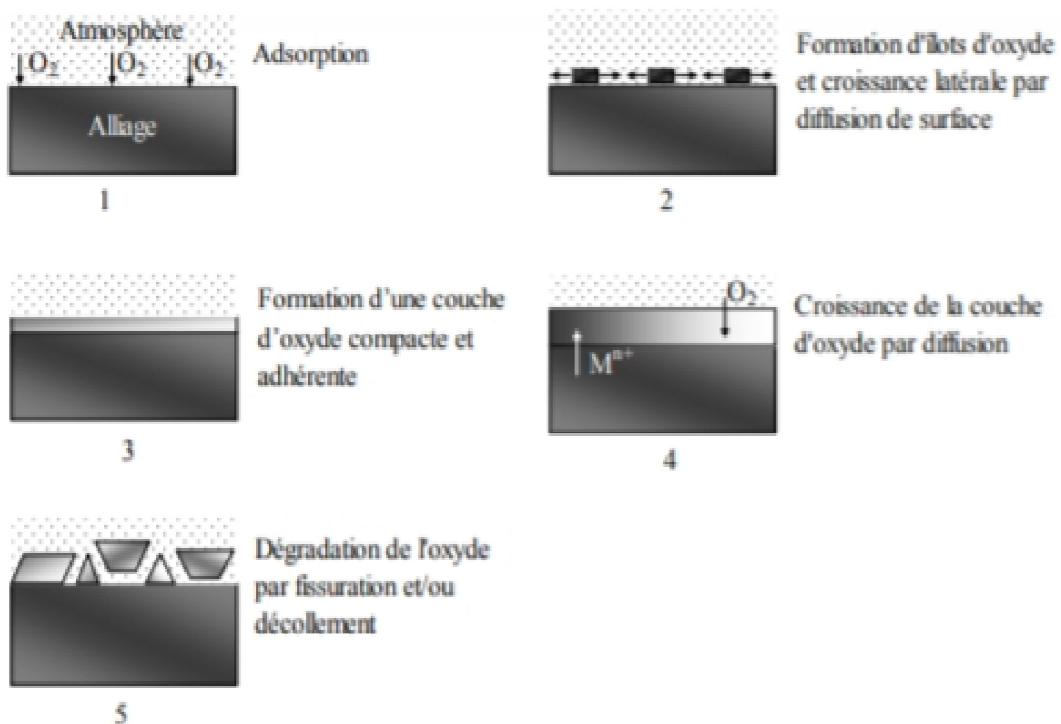


Figure I.7 : Différentes étapes de l'oxydation d'un métal à haute température [36].

I.5.1. Coefficient de Pilling et Bedworth

Noté PBR^3 , permet de déterminer, en première approximation, le caractère compact ou poreux de l'oxyde [37]. Ce coefficient est défini comme le rapport du volume de la maille élémentaire de l'oxyde par le volume de la maille élémentaire du métal oxydé [38] :

$$PBR = \frac{V_{ox}}{xV_{met}} \quad \text{Equation 1.27}$$

Où

- ❖ V : est le volume molaire de l'oxyde et du métal,
- ❖ x : est le nombre d'atomes métalliques dans une molécule d'oxyde.

Pilling et Bedworth[38] ont montré que si le volume d'oxyde formé est inférieur au volume de métal consommé lors de l'oxydation, la probabilité que l'oxyde soit poreux est très élevée. Pour que l'oxyde soit compact, la condition nécessaire est $PBR > 1$. Mais à partir de $PBR \approx 1,5$ et une certaine épaisseur d'oxyde, les contraintes de compression dans l'oxyde peuvent devenir importantes et conduire à la rupture de la couche compacte; cette limite empirique est uniquement basée sur :

- ❖ Régions où se superposent deux zones de charge électrique déferente, à l'origine d'un champ électrique; zone également rencontrée dans les jonctions P-N en physique des semi-conducteurs.

- ❖ Films d'oxyde très fins qui se forment à température ambiante. 3. PBR pour **Pilling-Bedworth** RATIO

Tableau I.1 : Préviondu caractère compact ou poreux d'une couche d'oxyde en fonction de la valeur du coefficient de Pilling et Bedworth [37].

PBR	Caractère de la couche
$PBR < 1$	Couche non couvrante, poreuse
$1 < PBR \leq 1.5$	Couche couvrante et compacte
$PBR \geq 1.5$	Couche initialement couvrante et compacte, puis fissurée et poreuse.

Enfin, on parle de l'oxyde protecteur lorsqu'il constitue une "barrière" entre l'atmosphère oxydante et la surface du matériau oxydé. Les réactants de la réaction d'oxydation **Équation I.27** doivent alors diffuser à travers la couche d'oxyde pour que la réaction d'oxydation ait lieu. Ainsi plus la quantité de défauts ponctuels dans l'oxyde est élevée et plus le coefficient de diffusion du défaut majoritaire est grand, moins l'oxyde est protecteur. Si une couche d'oxyde continue vient à se rompre, l'oxygène gazeux pourra alors atteindre directement la surface du métal et un nouvel oxyde se formera, pouvant conduire à une oxydation "catastrophique" si le phénomène de rupture de couche d'oxydation se reproduit plusieurs fois. Les oxydes les plus protecteurs sont l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2) et la chromine (Cr_2O_3) dans cet ordre [37].

I.6. 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 [36]:

- ❖ 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 [36].

I.6.1. Oxydation des alliages binaire

La morphologie des oxydes qui peuvent se former pendant l'oxydation à haute température d'un alliage binaire AB, où B représente l'élément d'addition susceptible de s'oxyder préférentiellement, sont décrits par **Galerie et Antoni** dans le schéma de la **Figure 1.8** [37]. L'oxyde formé à la surface d'un alliage binaire peut donc être de morphologie variée en

fonction des grandeurs thermodynamiques et cinétiques relatives à l'alliage AB, ses éléments constitutifs et aux oxydes possibles (BO, AO ou encore ABO_2). On retrouve les différents oxydes: oxyde externe, oxyde interne, oxyde multicouche; et la formation possibles d'oxydes mixtes : oxyde double ABO_2 , solution solide (A, B) O. Par extension, l'oxydation des alliages ayant plus d'un élément d'addition est alors d'autant plus.

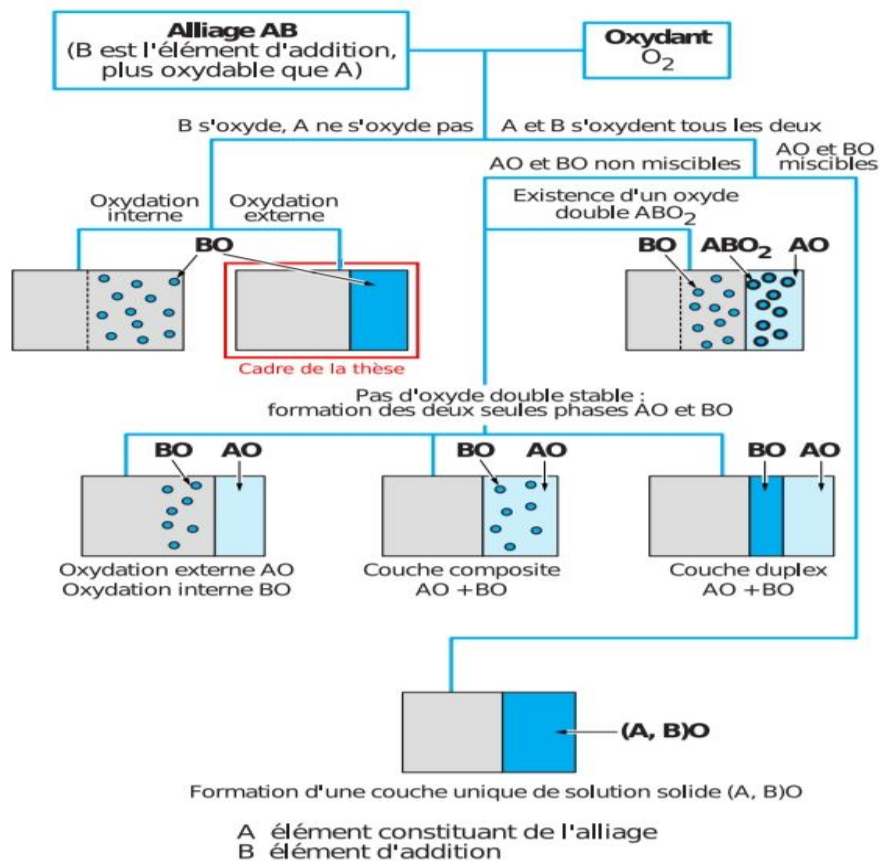


Figure 1.8 : Représentation des différentes morphologies d'oxydes possibles lors de l'oxydation à haute température d'un alliage binaire AB où l'élément B est l'élément d'addition [34]. La morphologie étudiée dans cette thèse est encadrée en rouge.

I.6.2. Oxydation des Alliages ternaires

L'utilisation d'alliages ternaires est, le plus souvent, dictée par des impératifs métallurgiques ou mécaniques. Les aciers FeNiCr, qui conservent la structure austénitique à toute température, se traitent, du point de vue de l'oxydation thermique, comme les FeCr, le nickel étant le moins oxydable des trois éléments. Les FeCrSi possèdent la particularité de présenter certaines compositions pour lesquelles l'oxydation est plus lente que celle théoriquement attendue pour

une protection par Cr_2O_3 . On y observe en effet la formation, à l'interface alliage Cr_2O_3 , d'une fine couche de silice SiO_2 qui limite fortement la cinétique du transport de chrome vers l'extérieur.

Les alliages FeCrAl, tout comme les alliages NiCrAl ou CoCrAl, se protègent par une couche d'alumine, en accord avec les considérations thermodynamiques ci-dessus. Ils possèdent l'avantage sur les alliages binaires FeAl (ou NiAl, ou CoAl) de générer cette couche d'alumine pour des teneurs en aluminium inférieures, comme le montre tracée pour les NiCrAl. Cet effet, dit « du troisième élément », se manifeste quand ce dernier (Cr) possède une affinité pour l'oxygène intermédiaire entre celle de l'élément de base (Fe, Ni ou Co) et celle de l'élément qui forme la couche d'oxyde (Al). Il est ainsi possible d'élaborer des alliages ternaires aluminiformeurs, possédant de bonnes propriétés mécaniques et dont le comportement à l'oxydation est excellent, avec 5 % d'aluminium au maximum, alors que les binaires FeAl (ou NiAl ou CoAl) nécessiteraient des teneurs bien supérieures (15 à 25 %) pour être protégés en service par une couche d'alumine. De tels alliages binaires ne sont pas élaborables industriellement du fait de leur fragilité excessive[40].

L'oxydation mène à la formation de produits de réaction solides ou gazeux. Bien souvent, une couche d'oxyde est formée sur le substrat d'origine. Ce phénomène peut avoir un caractère protecteur, ou au contraire destructeur, suivant la nature des éléments formés, les conditions de formation ou encore les conditions d'utilisation du matériau[41].

La Figure I.9 représente les divers processus susceptibles d'intervenir lors de l'oxydation des métaux et alliages. La combinaison des processus de transport de matière, des processus interraciaux et éventuellement de processus complémentaires tels que la formation d'oxydes volatils, l'oxydation interne ou inter granulaire conduit à une grande diversité de situations.

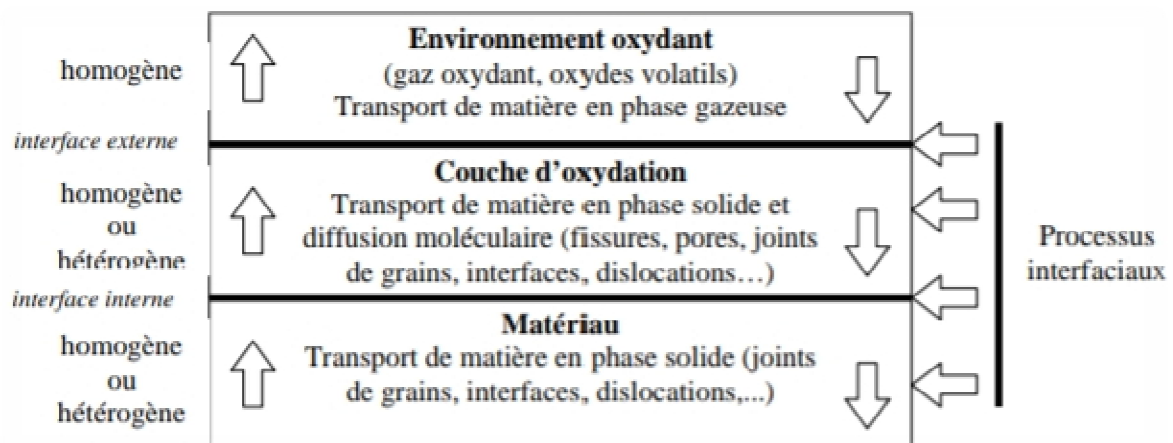


Figure I.9: Représentation schématique des divers processus d'oxydation à haute température des métaux et alliages. [41]

I.7. Les alliages FeCrAl

Les alliages FeCrAl ont une matrice composée de fer et de deux éléments d'alliage principaux : le chrome et l'aluminium. L'importance des alliages Fe-Cr-Al est apparue avec le développement du Kanthal en vue de résister aux hautes températures. Il existe dans l'industrie les Kanthal A1, AF, APM, APMT qui se différencient par les éléments mineurs qu'ils renferment[42,43,44]. Ces aciers se recouvrent d'une couche fine et très protectrice d'alumine Al_2O_3 lors de leur oxydation. Une couche est protectrice si elle est continue, adhérente et caractérisée par une vitesse de croissance faible. Elle permet d'utiliser l'alliage à très haute température. La principale variété polymorphique d'alumine qui se forme au-dessus de $1000^\circ C$ est l'alumine α . C'est à elle que sont attribuées les propriétés les plus protectrices. Toutefois, nous pouvons aussi trouver, dans une gamme plus basse en températures, des alumines de transition et notamment γ ou $\theta-Al_2O_3$ [45,46,43], Selon **Jedlinski**, la transition de phase des alumines γ , δ et θ en alumine α est à l'origine de fissures dans la couche [47].

I.8. Les alumine

I.8.1. 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 lesquelles on peut distinguer trois grandes familles :

- ❖ Les hydroxydes d'aluminium ($Al(OH)_3$ ou $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) : bayérite, gibbsite, nordstadite,
- ❖ 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-2** :

- ❖ Le système européen du principalement à **Haber, Weiser et Milligan** [48,49].
- ❖ Le système américain dénommé **ALCOA**[50].

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	$\alpha - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$\gamma - Al(OH)_3$
Gibbsite	$\beta - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$\alpha - Al(OH)_3$
Bayérite	$\alpha - Al_2O_3 \cdot H_2O$	$\gamma - Al O OH$
Boehmite	$\beta - Al_2O_3 \cdot H_2O$	$\alpha - Al O OH$
Diaspore		
ALUMINES DE TRANSITION		
Bases températures $T < 900 K$	$\begin{pmatrix} x \\ n \\ \gamma \\ \delta \end{pmatrix}$	γ
Haute température $T > 900 K$	$\begin{pmatrix} k \\ \theta \\ \tau \end{pmatrix}$	
Corindon (forme stable)	α	α

Tableau I.2 : Nomenclature des différentes phases d'alumine.

I.8.2. Les alumine de transition

I. 8.2.1. 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, [51,52,53]
- ❖ La taille des particules, [52,54]
- ❖ Le degré de cristallinité, [51]
- ❖ Les conditions de traitement. [51,55]

La structure de ces différentes phases n'est pas très bien établie. Des premiers travaux [56], 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**[57] 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 γ , η , δ , σ , χ , κ elles possèdent toutes une structure spinelle plus ou moins déformée.

Par ailleurs, **Lippens** [58] 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 [59,60] ou la phase ϵ préparée par oxydation de l'aluminium[61].

I.8.2.2. Séquence γ δ θ . Al_2O_3

Parmi les alumines de transition, la forme basse température γ - Al_2O_3 , est décrite comme ayant une structure spinelle [58,61]. 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). [62]

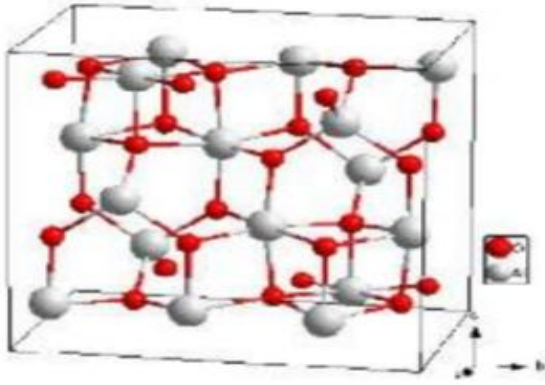


Figure I.10 :Maile élémentaire de l'alumine γ

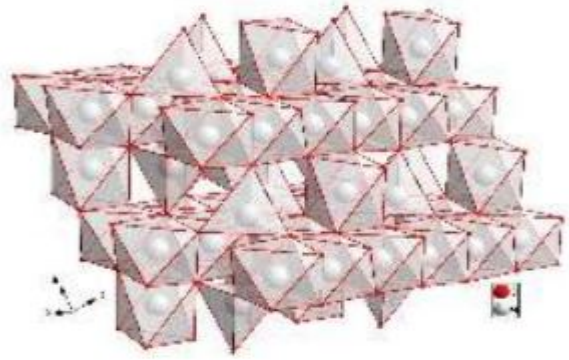


Figure I.11 :Empliment d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdre AlO_4 dans l'alumine γ .

Pour la phase δ , des observations expérimentales ont conduit **Saalfeld**[49] 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**[63,64] 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 [62], en se référant aux travaux de **Van Oosterhout et al** [65,66] sur γ - Fe_2O_3 : la maille de la phase δ - Al_2O_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 θ - Al_2O_3 apparaît comme une modification de δ - Al_2O_3 isomorphe à la structure de la galline, β - Ga_2O_3 qui a été étudiée par **Geller**[67]. Cette structure a été décrite par **Tertian**[68] comme étant la forme la mieux cristallisée des alumines de transition.

Yamaguchi et al[69] 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 apparaît toujours en présence d'alumine δ

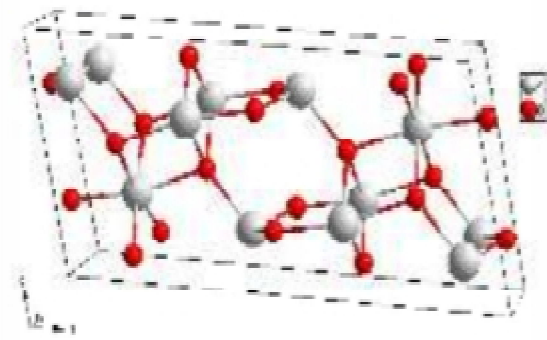


Figure I.12 :Maile élémentaire de l'alumineθ.

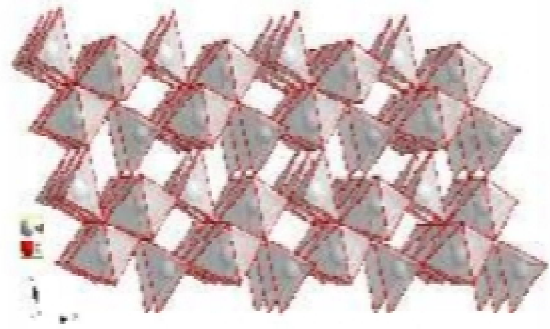


Figure I.13 : Empliment d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumineθ.

L'évolution des alumines de transition selon la séquence γ δ θ , 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**[70] suggère que la séquence γ δ θ 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 [71,72] la migration des ions Al^{3+} se fait en direction des sites octaédriques lors de la formation de l'alumine θ - Al_2O_3 [71,72.73].

I.8.2.3. 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 quasi chimique. 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 [51,74,75]

Figure I.14 de plus, nous prendrons comme structure de référence le spinelle normal (de type $Mg Al_2O_4$) 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 [72,76].

La répartition des ions aluminium dans les deux types de sites cationique.

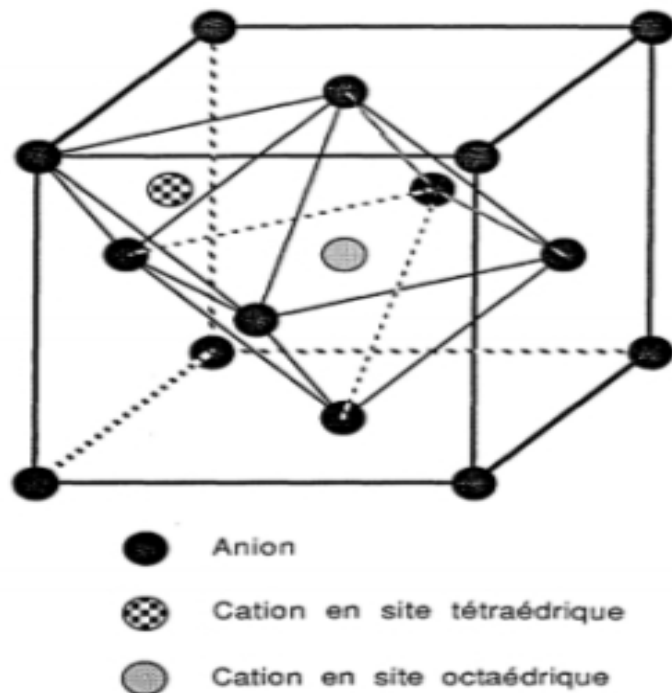


Figure I.14 : Représentation d'un huitième de maille spinelle.

I.8.3. Alumine α -Al₂O₃ ou corindon

I.8.3.1. 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[57]. Lors de cette transformation, le réseau anionique devient hexagonal avec des paramètres de maille $a = 0,4758$ nm et $c = 1,2991$ nm [77]. 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 aluminés de transition en alumine α .

Certaines, menées à l'aide de diffraction des rayons X, mettent en évidence un mécanisme de germination croissance [52,62,74,78,79].

En suivant l'évolution de la microstructure par microscopie électronique à transmission, **Tucker** [79] 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 **Wyynyckyj** [80] propose une alternative à ce mécanisme en postulant que la transformation en α -Al₂O₃ 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** [81] admet que ce mécanisme pourrait être appliqué à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ Al₂O₃ 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**[52,74] qui permet de représenter les phénomènes d'évolution par des équations quasichimiques et de donner une formulation du degré d'avancement et de la vitesse de formation de l'alumine α -Al₂O₃ en fonction des concentrations des espèces réactionnelles.

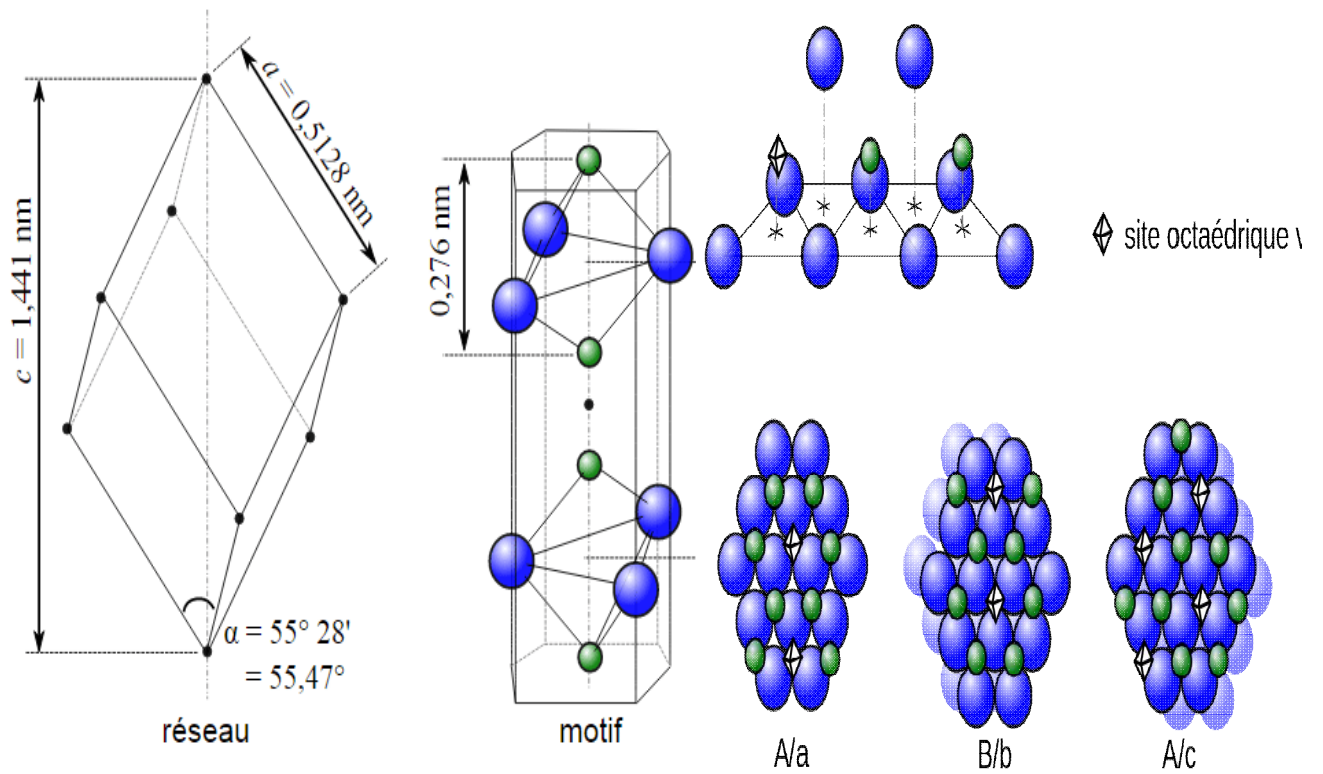
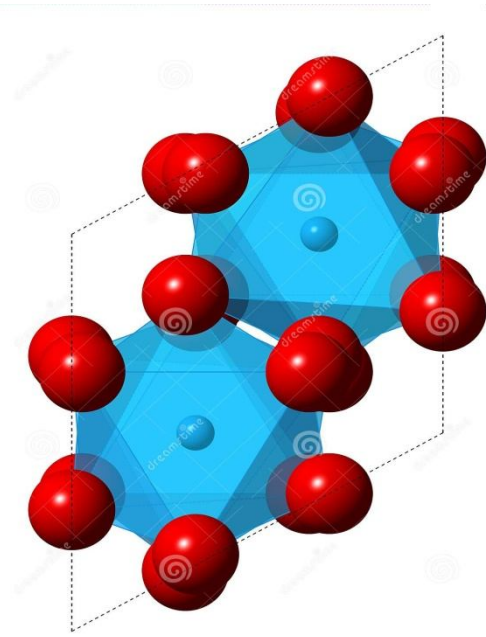
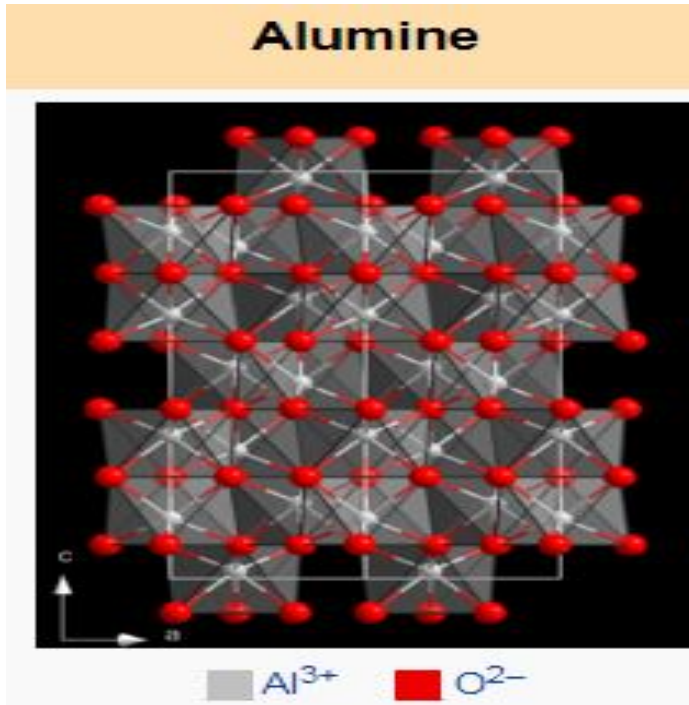


Figure I.15 : Structures cristalline du corindon

I.8.4. 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 [82].

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.

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.16**. Après 30 heures d'oxydation, les grains d'oxyde s'agglomèrent et forment une couche uniforme.

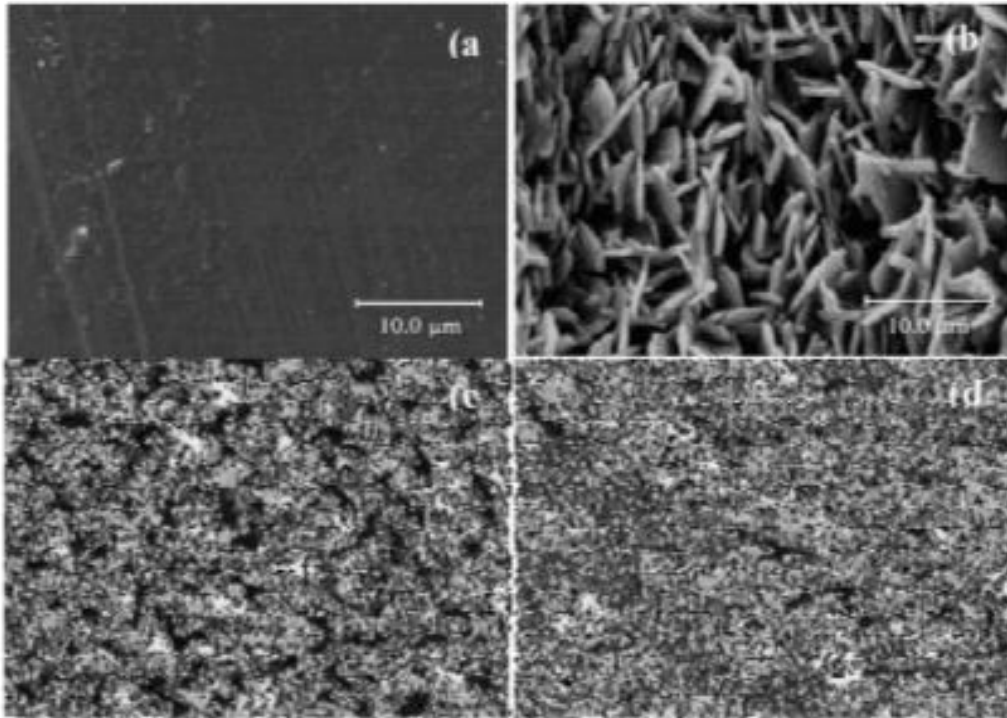


Figure I.16 : Morphologies de la surface d'un échantillon Fe-25Cr-5Al (a) pour l'échantillon Fe- 25Cr-5Al avant oxydation, (b) après 5 heures d'oxydation, (c) après 10 heures d'oxydation, (d) après 30 heures d'oxydation à 950°C [82].

I.9. Effets des éléments réactifs

I.9.1. Effet du chrome

Est lui, expliqué par **Prescott et Graham**[83]. Il est ajouté à l'alliage pour empêcher la formation d'oxydes de fer. Par contre, l'ion Al^{3+} est plus mobile que l'ion Cr^{3+} , c'est donc l'alumine qui sera toujours formée en priorité. Dans les étapes

Initiales, il y a oxydation du chrome et du fer qui se retrouvent principalement à l'interface interne [84,85]. Cet effet **Figure I.17** du chrome a fait l'objet des travaux de **Zhang**[86] qui montre qu'à 1000°C sous 1 atmosphère d'oxygène les alliages Fe-10Al développent initialement une couche d'alumine Al_2O_3 mais qu'elle est remplacée rapidement par une couche feuilletée contenant des oxydes de fer et l'aluminium avec en plus un grand nombre de nodules d'oxyde de

fer. Quand on ajoute l'élément chrome à l'alliage de départ on observe l'effet du troisième élément dont l'oxyde possède une stabilité thermodynamique intermédiaire entre les deux autres oxydes. Un alliage de type Fe-10Cr- 10Al forme alors une couche externe d'alumine exempte de nodules d'oxyde de fer. Par contre le chrome n'empêche pas l'oxydation interne de l'aluminium dans l'alliage.

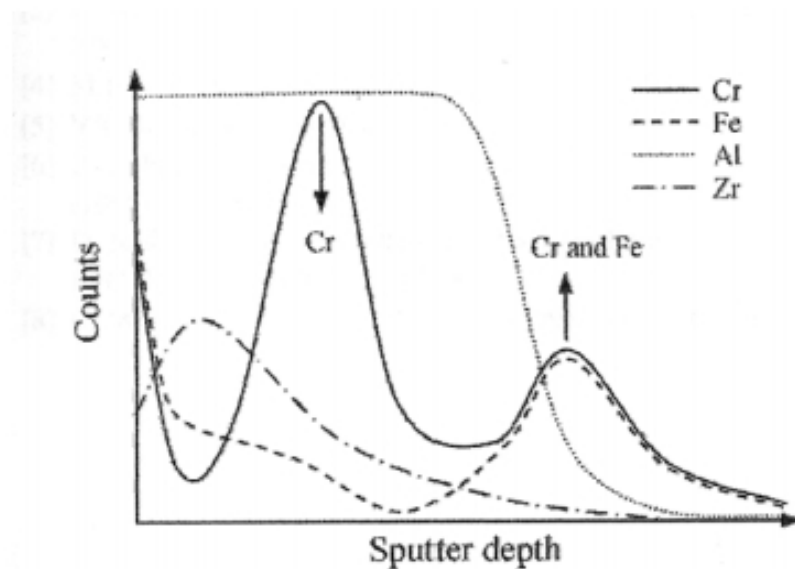


Figure I.17 : Schéma montrant que dans l'étape initiale, il y a oxydation du chrome et du fer qui se retrouvent principalement à l'interface interne [84].

De plus, le chrome stabilise la phase α -Al₂O₃ aux dépens de la phase γ -Al₂O₃. Nous commencerons donc par former des couches d'alumine α sur les alliages Fe-Cr-Al à des températures plus basses (dès 800°C) [87]. Cette dernière théorie est appuyée par **Wood** [88], lequel ajoute que le chrome limite la solubilité et la diffusion de l'oxygène dans l'alliage. Selon **Prescott**, le chrome permet de diminuer le seuil de concentration en aluminium nécessaire à l'établissement de la couche continue d'alumine sur les alliages Fe-Cr-Al, tout en améliorant les propriétés mécaniques de ces alliages [83]. La formation de la phase α -Al₂O₃ par diffusion cationique externe serait donc favorisée.

Toutefois, le mécanisme de croissance de la couche est encore mal identifié. Il semblerait que les partisans de la diffusion externe de Al³⁺, comme **Messaoudi** ou encore **Czyrska-Filemonowicz** [45,89], soient en contradiction avec ceux qui privilégient la diffusion interne de l'oxygène [90] ou encore une diffusion mixte qui conduirait à l'apparition de la structure convolutive de la couche d'oxyde [91, 92,93]. Un schéma proposé par **Pint**[94] illustre les différents modes conduisant à une surface d'oxyde ridée **Figure I.18**. Des analyses, effectuées

en alternant abrasion ionique et RHEED, ont montré que la période transitoire observée sur les courbes de prise de masse correspond au temps nécessaire à la transformation de la partie interne de la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La transition de phase qui débute à l'interface interne est provoquée par la diffusion externe des cations [95,96].

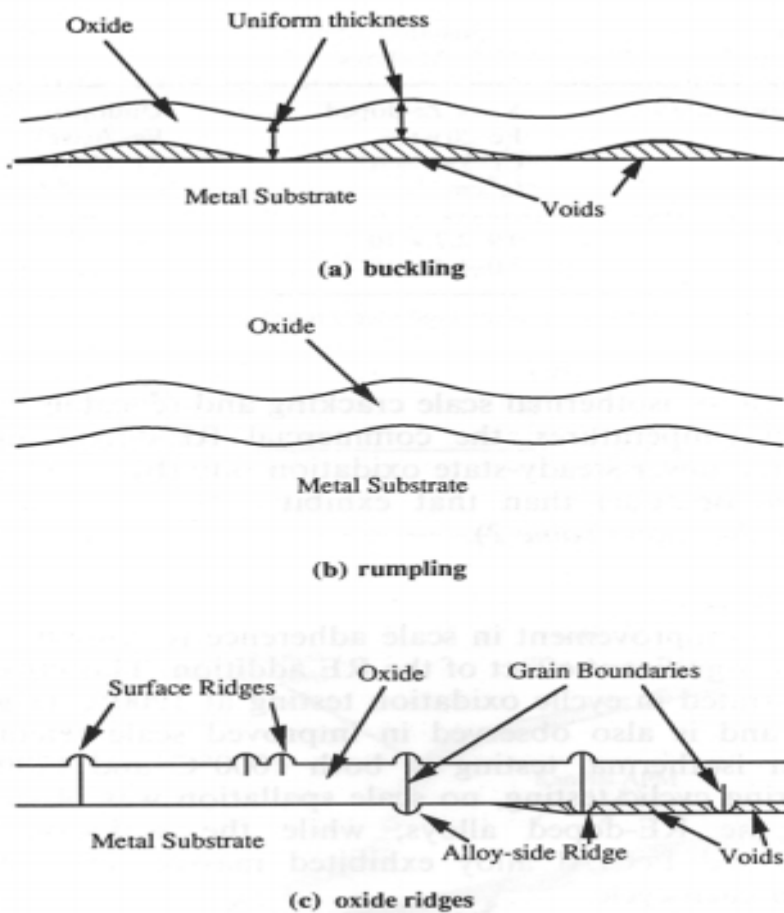


Figure I.18: Schéma proposé par Pint illustrant les différents modes conduisant à une surface d'oxyde ridée [94].

I.9.2.Effets de l'yttrium

I.9.2.1.Effets de l'addition d'yttrium dans la masse des alliages aluminiformeurs

Mennicke et al ont réalisé une étude sur l'effet de l'yttrium lors du développement des couches d'oxyde formées sur des échantillons de Fe-20Cr-5Al à 1200°C [97]. Selon ces auteurs : pour l'alliage FeCrAl-Y, les nouveaux oxydes se développent presque exclusivement à l'interface métal/oxyde, tandis que pour l'alliage FeCrAl, les nouveaux oxydes se forment : à l'interface

métal/oxyde, au sein de la couche, et à l'interface oxyde/gaz. Sur l'alliage FeCrAl, la formation des nouveaux oxydes dans la couche exige une conjonction de la diffusion interne de l'oxygène et de la diffusion externe de l'aluminium, tandis que pour l'alliage FeCrAl-Y, la diffusion externe de l'alumine semble être supprimée, par contre la diffusion interne de l'oxygène se poursuit.

Selon **Mennicke et al**[97], la croissance des grains colonnaires est due à la formation d'oxyde à l'interface métal/oxyde, tandis que la croissance des grains équiaxes se produit par la formation d'oxyde dans la couche entière, ce qui exige une conjonction de la diffusion interne de l'oxygène et de la diffusion externe de l'aluminium. La suppression de la diffusion externe d'aluminium semble empêcher la formation des lacunes à l'interface en métal/oxyde sur l'alliage FeCrAl-Y. **Mennicke et al** ne pensent pas que la présence des précipités d' $Y_3Al_5O_{12}$ aux joints de grains dans la couche d'oxyde ait une influence significative sur les propriétés de diffusion parce que leur densité est trop faible. Ces auteurs ont observé la ségrégation d'yttrium aux joints de grains dans la couche. De plus ils sont d'accord avec l'hypothèse qui suppose que la ségrégation des éléments réactifs réduit la diffusion externe des cations et provoque le changement du mécanisme de croissance.

A cause de la réduction de croissance cationique, les couches d'alumine formées à la surface des alliages dopés présentent des grains colonnaires **Figure I.19**[98], à comparer aux grains équiaxes de celles formées à la surface des alliages non dopés **Figure I.19**.

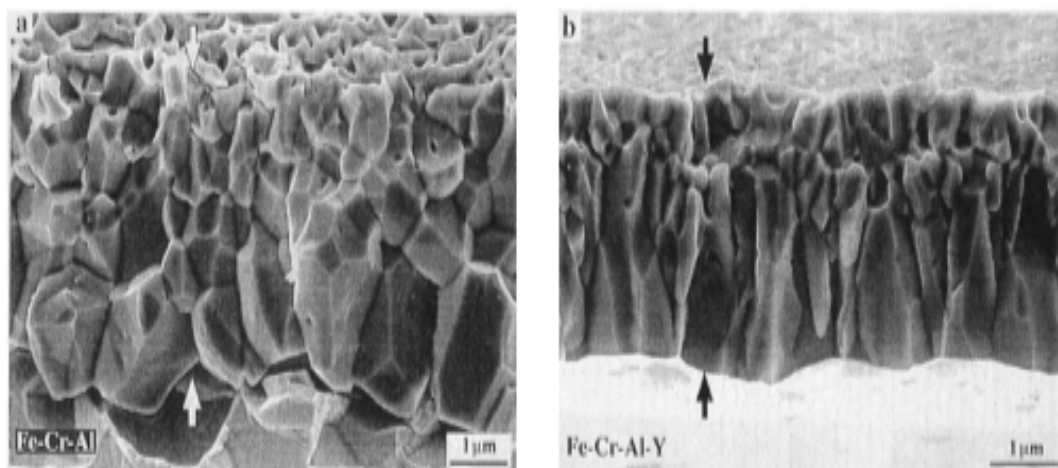


Figure I.19 : Couche d'alumine présente sur la surface de deux alliages Fe-Cr-Al après 100 h d'oxydation à 1100°C [60] (a) alliage non dopé ; (b) alliage dopé à l'yttrium.

Golightly et al[99] concluent que l'addition d'yttrium dans la masse de FeCrAl diminue ou élimine le développement des convolutions dans la couche d'alumine en prévenant la formation des nouveaux oxydes aux joints de grains dans la couche. Ceci conduit alors à une diminution des contraintes de compression dans la couche d'oxyde.

I.9.2.2. Effets de l'application d'yttrium sur la surface des alliages alumino-formeurs

Lu et al[100] ont réalisé le dépôt électrolytique de Y_2O_3 sur l'alliage Fe-25Cr-10Al avec différentes épaisseurs de dépôt. Leurs résultats ont prouvé que les couches d' Y_2O_3 n'ont pas diminué la vitesse d'oxydation de l'alliage, mais réduisent l'écaillage des couches d'alumine entre 850 et 1000°C. Les auteurs ont trouvé que plus l'épaisseur du dépôt de Y_2O_3 est faible, plus le comportement sur la réduction de l'écaillage est bon.

I.9.3. Effets du lanthane

I.9.3.1. Effets de l'addition du lanthane dans la masse des alliages alumino-formeurs

Hiramatsu et Stott[101] ont réalisé une étude sur l'effet du lanthane sur le développement des couches d'oxyde formées sur des feuilles minces (0,05 mm) de Fe-20Cr-5Al à 1150°C. Les auteurs ont tiré les conclusions suivantes :

La cinétique d'oxydation des feuilles minces de Fe-20Cr-5Al-La montre trois stades. Pendant le premier stade, une couche d' Al_2O_3 se forme et s'épaissit. Quand l'aluminium présent initialement dans la feuille d'alliage est épuisé, le second stade se produit. Dans le second stade, une couche de Cr_2O_3 se forme sous la couche d' Al_2O_3 et se développe avec une vitesse inférieure à celle de la couche d' Al_2O_3 pendant le premier stade. Vers la fin du second stade, des attaques localisées se forment. Pendant le troisième stade, l'oxydation catastrophique se répand partout sur la surface de l'échantillon et provoque un gain de masse important. L'addition de lanthane à l'alliage Fe-20Cr-5Al a pour effet d'allonger la durée des deux premiers stades d'oxydation, avant que l'oxydation catastrophique ne se produise. Le lanthane a également pour effet d'améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde. La couche d'oxyde présente pendant le second stade se compose de trois couches. La couche externe referme des grains équiaxes de Al_2O_3 qui sont supposés avoir été formés pendant la période initiale d'oxydation. La couche intermédiaire se compose de grains colonnaires de Al_2O_3 , et la couche interne se compose des grains équiaxes de Cr_2O_3 . Il y a de nombreuses lacunes aux joints de grains de la couche d'oxyde aux interfaces

des couches intermédiaires et à l'interface interne. L'addition de lanthane à un alliage Fe-20Cr-5Al a comme effet de réduire la diffusion externe des cations. La diffusion interne de l'oxygène est alors dominante pendant la croissance de la couche d'oxyde. La couche d'oxyde se développe vers l'intérieur.

Le lanthane s'accumule aux joints de grains de la couche d'oxyde. La concentration du lanthane est plus élevée vers la surface externe de la couche d'oxyde.

En 2000, **Ishii et al** présentent les résultats de l'oxydation cyclique de feuillards de 30 ou 50 μm d'épaisseur d'un alliage Fe-20Cr-5Al de haute pureté et d'alliages similaires contenant La ou La-Hf à 1100°C et 1200°C, sous air [102]. Les auteurs proposent alors que :

- ❖ Sur les alliages Fe-20Cr-5Al avec et sans dopage, l'oxydation se fait en trois étapes. Lors de la première étape une couche d' Al_2O_3 se forme jusqu'à ce que tout l'aluminium du feuillard soit consommé. Dans un deuxième temps, pour les échantillons dopés La ou La-Hf, une couche de chromine Cr_2O_3 croît à l'interface entre la couche de Al_2O_3 et le substrat, alors que sur l'alliage Fe-20Cr-5Al sans dopage, c'est l'oxyde $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ qui se forme. Le troisième stade correspond au "breakaway",

- ❖ 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 de lanthane et d'hafnium est encore plus important.

I.9.3.2. Effets de l'application du lanthane sur la surface des alliages aluminiformes

Dans un autre travail, **Hou et Stringer**[103] ont réalisé l'implantation d'ions lanthane sur la surface des deux types d'alliages : Fe-18Cr-5Al et Fe-18Cr-5Al-1Hf. Ces auteurs ont proposé les conclusions suivantes : Dans les premiers instants de l'oxydation :

- ❖ Le lanthane implanté sur l'alliage FeCrAl se concentre à haut niveau immédiatement à la surface de l'alliage ; il réagit préférentiellement avec le fer dans l'alliage pour former un composé intermétallique et une couche d'oxyde riche en fer,

- ❖ Les contraintes de croissance générées dans le cas des alliages implantés avec le lanthane sont plus élevées, et provoquent les déformations du substrat à des niveaux plus élevés que dans le cas des alliages non implantés,

- ❖ Il n'y a aucun décollement dans le cas des alliages contenant Hf dans la masse,

- ❖ Le soufre est détecté dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage FeCrAl, mais pas dans la couche formée sur le FeCrAlHf.

I.9.4.Effets du cérium

I.9.4.1.Effets de l'addition du cérium dans la masse des alliages aluminiformeurs

Très peu de travaux font état de l'addition du cérium seul dans la masse des alliages. Dans certains cas, les métallurgistes ajoutent à la composition de l'acier un mélange de lanthane et de cérium (le mischmetal). Dans le cas d'un alliage Fe-35Cr-5Al, un ajout de 0,05 % en masse de 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 due à la forte teneur en chrome de l'alliage [104]. Entre 1050 et 1150°C, l'oxydation sous air de feuillards de FeCrAl contenant de faibles quantités de La et Ce, montre que le processus de diffusion prédominant est celui de l'oxygène au travers de la couche d'alumine [105]. Par ailleurs, **Forest** a montré que l'addition de terres rares réduit les contraintes de croissance de telle sorte qu'il n'y ait plus de déformation mesurable de l'échantillon. Par contre trop de cérium accélère l'oxydation à 1100°C [106].

I.9.4.2.Effets de l'application du cérium sur la surface des alliages aluminiformeurs.

Biegun et al[107] ont trouvé que le revêtement sol gel de CeO₂ augmente la durée de vie d'un fil de Fe-23Cr-5Al à 1300 et à 1350°C, tandis que le revêtement sol gel La₂O₃ n'améliore pas la durée de vie du fil aux mêmes températures. **Hou et al[108]** ont étudié l'effet des revêtements minces d'oxydes obtenus à partir de nitrates de : Y, Zr, Hf, Ce, La, Ca et d'Al sur un alliage Fe-18Cr-5Al exposé à haute température. Ils ont constaté que tous les échantillons de FeCrAl recouverts d'oxydes d'éléments réactifs (OER) développent des couches d'alumine très convolutées. Les auteurs ont proposé que les revêtements minces appliqués à la surface augmentent la croissance latérale de la couche d'alumine ce qui conduit à une morphologie convolutive et à des décollements de la couche d'oxyde.

I.9.5.Effet d'autres éléments d'alliages

I.9.5.1. Silicium

Des teneurs élevées en silicium (>2%) entraînent des problèmes de forgeabilité et de soudabilité, mais les conséquences sont moins importantes dans le cas d'alliages moulés.

Une diminution de la vitesse d'oxydation est relevée à partir de 0,15% [109] et est optimale vers 0,5-1% [110,111,112] par la formation d'un liseré de SiO_2 , à l'interface entre l'alliage et Cr_2O_3 , jouant le rôle d'une barrière de diffusion. De plus, à partir de 3%, le silicium a des effets bénéfiques sur l'adhérence de la couche de Cr_2O_3 en formant une couche d'ancrage de SiO_2 entre le substrat et la chromine [113]. Il a été montré également que le silicium permet de réduire la quantité de Cr nécessaire pour former une couche couvrante de chromine.

En effet en réduisant l'activité de l'oxygène dans l'alliage, il favorise l'oxydation du chrome au détriment de celle du fer [114].

I.9.5.2. Cobalt

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

I.9.5.3. Manganèse

Cet élément a une très forte affinité pour l'oxygène comparable à celle du chrome à haute température. De ce fait, il participe à l'édification de la couche d'oxyde protectrice en formant le spinelle MnCr_2O_4 qui recouvre la couche de chromine. Il contribuerait ainsi à améliorer la résistance à l'oxydation de cette dernière en limitant sa vaporisation à haute température (température > 1000°C) [115, 116,117].

I.9.5.4. Molybdène et le tungstène

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

I.9.6. Aluminium dans les alliages alumino-formeurs

Une étude effectuée sur des alliages modèles Ni-Al (γ : 7,8%at d'Al, $\gamma-\gamma'$: 18,9%at d'Al, γ' : 25%at d'Al et β : 47,9%at d'Al) à 650°C dans une atmosphère CO-H₂-H₂O a mis en évidence la nécessité d'avoir une importante concentration d'aluminium pour obtenir une bonne résistance au métal dusting [118]. En effet, seule la phase β -NiAl contenait suffisamment d'aluminium pour former une couche d'oxyde protectrice. Les auteurs supposent que les échantillons à plus basse

concentration présenteraient une très légère oxydation interne (≈ 1 nm), non observée directement mais estimée en considérant le système à l'état quasi-stationnaire.

Tandis que Fe_3Al est très fortement dégradé à 650°C dans une atmosphère de type $\text{CO-H}_2\text{H}_2\text{O}$, une très faible quantité de chrome (2,2% mass) améliore fortement le comportement de ce matériau [119]. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus sur un alliage FeCrAl , l'APM (ferritique, 20% mass Cr, 5,5% mass Al), formant une couche continue d'alumine riche en chrome à 650°C dans une atmosphère $25\text{CO}-72\text{H}_2-3\text{H}_2\text{O}$. Cela peut s'expliquer par l'effet bénéfique du chrome sur l'oxydation sélective de l'aluminium [120,121].

Hermès et al, ont déterminé une relation entre la composition des matériaux et leur perte de masse. Ils en ont déduit qu'une concentration totale en chrome et aluminium supérieure à 33 mass diminue fortement la cinétique de dégradation d'alliages à base de nickel à 600°C et 20 bar dans une atmosphère $46\text{H}_2-37\text{CO}-7\text{CO}_2-9\text{H}_2\text{O}$.

I.10. Avantages et inconvénients des alliages FeCrAl

L'alliage FeCrAl est très courant dans le domaine du chauffage électrique. Parce qu'il a de nombreux avantages, il a bien sûr aussi des inconvénients, étudions-le [122].

I.10.1. Avantages

La température d'exploitation de l'alliage FeCrAl est élevée et peut atteindre 1400°C . ($0\text{Cr}21\text{A}16\text{Nb}$, $0\text{Cr}27\text{A}17\text{Mo}2$, etc.) Bien que sa durée de vie soit longue, il présente également une charge superficielle élevée. De plus, il est caractérisé par une résistance à l'oxydation exceptionnellement bonne, une résistivité élevée, des prix avantageux, etc. [123].

- ❖ la température d'utilisation dans l'atmosphère est élevée,
- ❖ La température de service maximale de l'alliage HRE en alliage électrothermique fer-chrome-aluminium peut atteindre 1400°C , tandis que celle de l'alliage $\text{Cr}20\text{Ni}80$ en alliage électrothermique nickel-chrome peut atteindre 1200°C ,
- ❖ longue durée de vie Sous la même température de service élevée dans l'atmosphère, la durée de vie de l'élément Fe-Cr-Al peut être 2 à 4 fois plus longue que celle de l'élément Ni-Cr ,
- ❖ charge de surface élevée,

❖ Parce que l'alliage Fe-Cr-Al permet une température de service élevée et une longue durée de vie, la charge de surface du composant peut être plus élevée, ce qui non seulement accélère la montée en température, mais économise également les matériaux d'alliage,

❖ bonne résistance à l'oxydation,

❖ La structure de film d'oxyde Al_2O_3 formée sur la surface de l'alliage Fe-Cr-Al est compacte, à une bonne adhérence avec le substrat et n'est pas facile à provoquer une pollution due à la diffusion. De plus, Al_2O_3 a une résistivité et un point de fusion élevés, ce qui détermine que le film d'oxyde Al_2O_3 a une excellente résistance à l'oxydation. La résistance à la carburation est également meilleure que le Cr_2O_3 formé à la surface de l'alliage Ni-Cr,

❖ petite gravité spécifique,

❖ La densité de l'alliage Fe-Cr-Al est inférieure à celle de l'alliage Ni-Cr, ce qui signifie qu'il est plus économique d'utiliser l'alliage Fe-Cr-Al que l'alliage Ni-Cr lors de la fabrication des mêmes composants,

❖ haute résistivité,

❖ La résistivité de l'alliage Fe-Cr-Al est supérieure à celle de l'alliage Ni-Cr, de sorte que des matériaux d'alliage plus grands peuvent être sélectionnés lors de la conception des composants, ce qui est bénéfique pour prolonger la durée de vie des composants, en particulier pour les fils en alliage fin. Lorsque des matériaux avec les mêmes spécifications sont sélectionnés, plus la résistivité est élevée, plus la matière sera économisée et plus la position des composants dans le four sera petite. De plus, la résistivité de l'alliage Fe-Cr-Al est moins affectée par le travail à froid et le traitement thermique que celle de l'alliage Ni-Cr,

❖ bonne résistance au soufre,

❖ Le fer, le chrome et l'aluminium ont une bonne résistance à la corrosion dans une atmosphère contenant du soufre et lorsque la surface est polluée par des substances contenant du soufre, tandis que le nickel et le chrome seront sérieusement érodés,

❖ prix bon marché,

❖ Le fer-chrome-aluminium est beaucoup moins cher que le nickel-chrome car il ne contient pas de nickel rare[122].

I.10.2. Inconvénients

Elle se manifeste principalement par sa faible résistance dans un environnement à haute température. Avec l'augmentation de sa température d'exploitation, sa malléabilité augmente et les composants se déforment facilement. En outre, les composants ne peuvent pas être courbés et réparés facilement [123].

- ❖ Sa plasticité augmente avec l'augmentation de la température. Lorsque la température est supérieure à 1000°C, le matériau s'étirera lentement en raison de son propre poids, ce qui entraînera la déformation de l'élément,
- ❖ facile à obtenir une grande fragilité,
- ❖ Après avoir été utilisé à haute température pendant une longue période et refroidi dans le four, il devient cassant à mesure que le grain se développe et il ne peut pas être plié à froid,
- ❖ magnétique L'alliage FeCrAl sera amagnétique à plus de 600°C,
- ❖ la résistance à la corrosion est plus faible que l'alliage NiCr [122].

CHAPITRE II

Matériaux Et Techniques

Expérimentales

II.1. Matériau étudié

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 (Oxyde 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.

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.

II.1.1. Métallurgie de l'alliage utilisé

Le PM2000 est fabriqué par métallurgie des poudres suivant la procédure décrite sur la **FigureII.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 150µm. 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 thermomécanique (extrusion à chaud) est effectué dans le but de générer la formation d'une microstructure adaptée à l'utilisation à haute température.

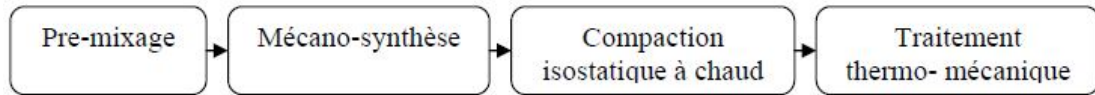


Figure II.1: Gamme de fabrication du PM2000.

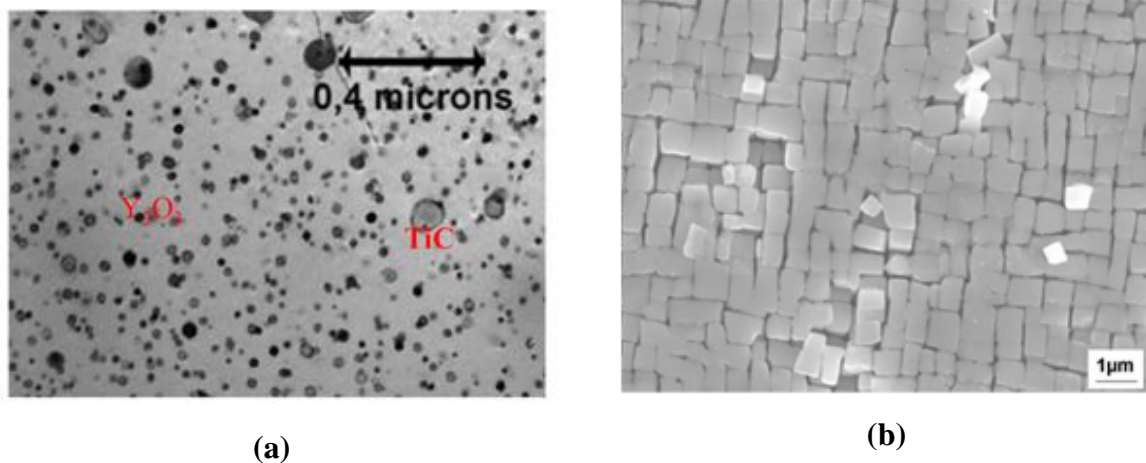


Figure II.2 : Microstructure obtenue par microscopie électronique à balayage de superalliages ;(a) Cas du PM2000 [124], (b) Cas des alliages CMSX4 [125].

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.

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.

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 1×1 (cm²), 1×2 (cm²) et l'épaisseur ; $1,0 \pm 0,1$ mm (**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.

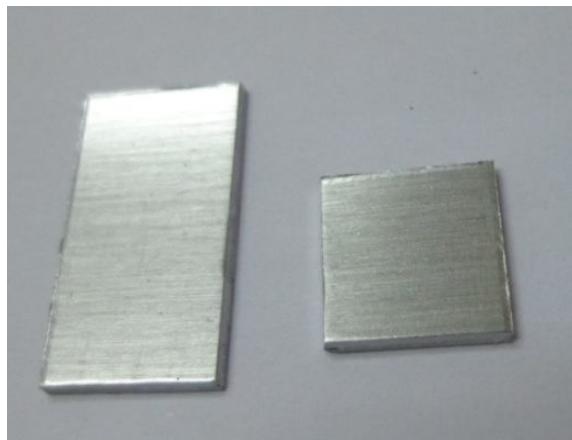


Figure II.3 : Echantillons découpés aux dimensions de 1×1 cm² et 1×2 cm².



Figure II.4 : Four à moufle prothèrm

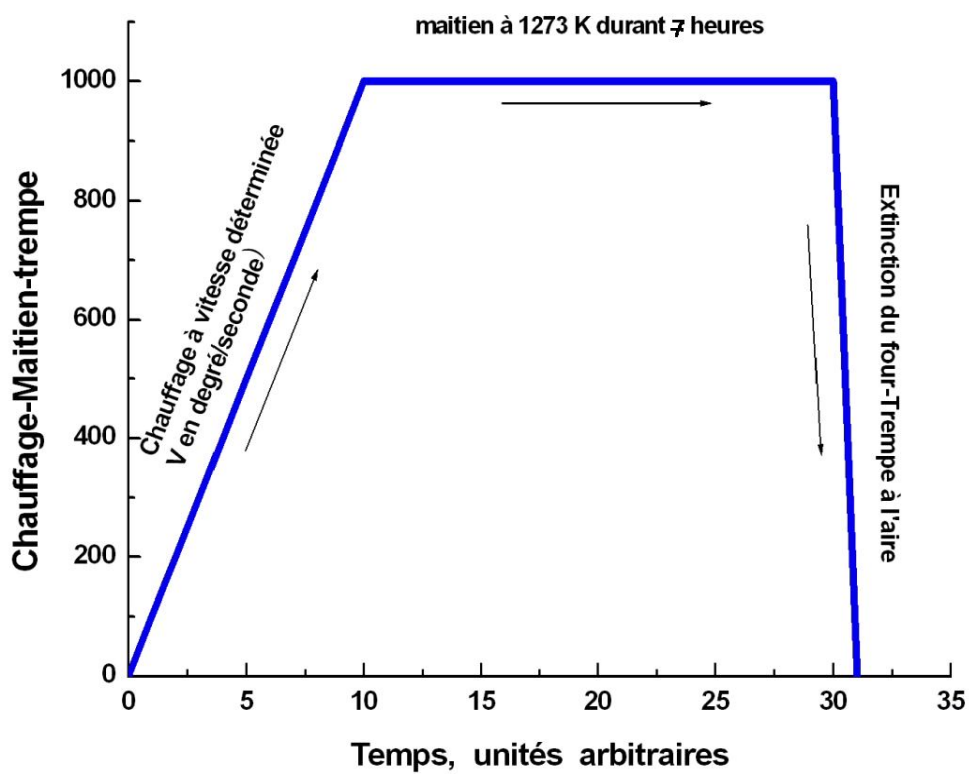


Figure II.5 : cycle thermique.

II.3. Techniques expérimentales

II.3.1. Caractérisation des échantillons

La méthode d'investigation employée dans ce travail et la diffraction des rayons X (DRX)

II.4. Diffraction des rayons X (DRX)

II.4.1. Configuration classique

La caractérisation des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) générés par une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 0,15418$ nm) sur un appareil PANalytical X'Pert ProMRD (**Figure II.5**), les données ont été recueillies avec un pas de 0,021 (2 θ). Le principe de la diffraction des rayons X s'appuie sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X, dont le recueil des ondes diffractées est effectif selon la condition de Bragg (**Equation II.1**):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin \theta \qquad \text{Equation II.1}$$

Connaissant λ et θ , on détermine $d_{(hkl)}$. Par comparaison avec la base de données des fichiers J.C.P.D.S., les structures analysées peuvent ainsi être identifiées. L'exploitation des résultats a été réalisée à l'aide du logiciel Philips X'Pert.



Figure II.6: Diffractomètre PANalytical X'Pert ProMRD.

II.4.2. Texture

Dans le cas de nos échantillons, l'orientation cristalline de la couche d'oxyde peut ne pas être quelconque. Cela se traduit par des intensités relatives des pics de diffraction différents suivant les conditions d'oxydation. Cette information peut dans notre cas permettre de différencier les modes de croissances dans les couches d'alumine.

II.4.3. Epaisseur de la couche d'alumine analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$)

La faible épaisseur des couches de corrosion formées sur les alliages FeCrAl nous conduit à estimer la profondeur de pénétration du rayonnement X lors des analyses effectuées afin de savoir si l'analyse DRX concerne toute la couche ou seulement les couches superficielles.

L'intensité du rayonnement X décroît exponentiellement avec l'épaisseur de matière traversée (**Figure II.6**). Cette intensité est décrite par l'**Equation II.2** :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu X}$$

Equation II.2

Avec $X = 2 \cdot e / \sin \theta$

Et

- ❖ I : intensité du faisceau transmis,
- ❖ I_0 : intensité du faisceau incident,
- ❖ μ : coefficient d'absorption linéaire du matériau étudié (cm^{-1}),
- ❖ e : épaisseur analysée (cm),
- ❖ θ : angle d'incidence du faisceau

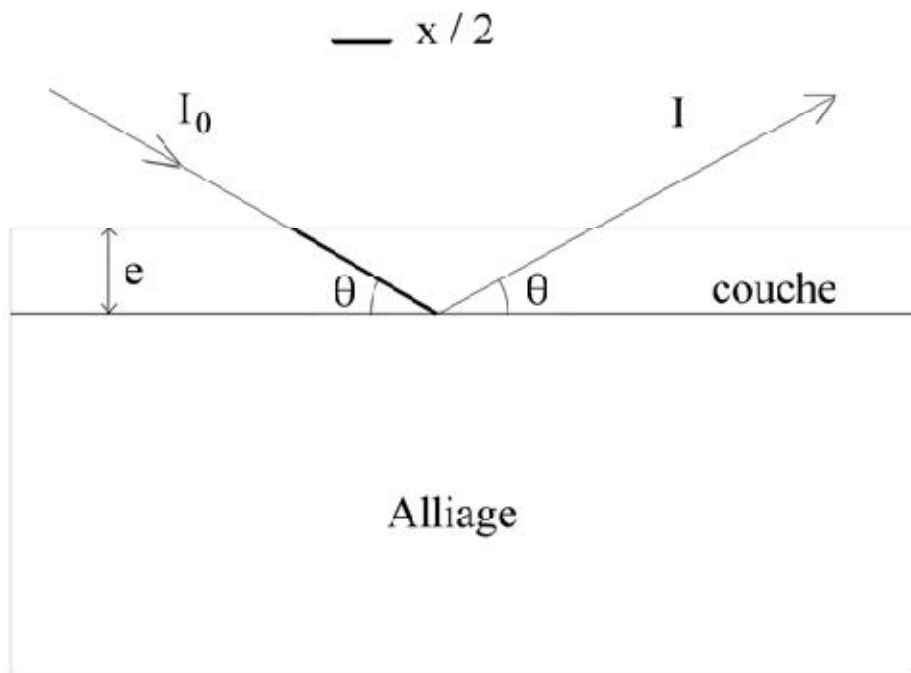


Figure II.7 : Schéma correspondant aux conditions de diffraction des rayons X.

L'épaisseur de la couche d'oxyde analysée peut être estimée à partir de l'**Equation II.3**:

$$e = - \frac{\left(\ln \frac{I}{I_0} \cdot \sin \theta \right)}{(2 \cdot \mu)} \quad \text{Equation II.3}$$

A partir de là, il nous faut faire deux suppositions :

- ❖ Nous considérons seulement les pics d'intensité supérieure à 10 %, soit $I/I_0 = 0,1$. Cette valeur de 10 % de I_0 correspond à la valeur minimum significative.
- ❖ Ce calcul suppose que le matériau analysé est homogène en composition ; donc, dans notre cas, que la couche analysée est constituée d'un seul oxyde (Al_2O_3).

Nous ferons donc ce calcul pour une couche d'alumine en conditions $\theta/2\theta$ (**Tableau II.3**).

Élément ou composé	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Coefficient d'absorption massique μ/ρ (cm ² .g ⁻¹)
Al	26.98	2.70	50.33
O	16.00	1.43.10 ⁻³	11.63
Al ₂ O ₃	101.96	3.90	32.11

Tableau II.3 : Données physico-chimiques relatives au coefficient d'absorption massique de l'alumine.

Angle incident θ (degrés)	Epaisseur maximale de Al ₂ O ₃ analysée μm
10	15.8
80	90.5

Tableau II.4 : Estimation de l'épaisseur de la couche analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ($\theta/2\theta$).

Ces estimations doivent être considérées avec la plus grande prudence. Elles ne tiennent pas compte d'éventuelles teneurs ponctuelles de la couche en autres éléments et peuvent de ce fait, ne pas correspondre aux épaisseurs réellement analysées.

II.5. Préparation de l'échantillon pour l'analyse DRX

Après les traitements thermiques des échantillons à différentes températures, l'échantillon a été fixé sur un porte échantillon à l'aide d'une scotch double face (**Figure II.7**), en fin placé ce dernier dans le diffractomètre pour faire une analyse DRX.

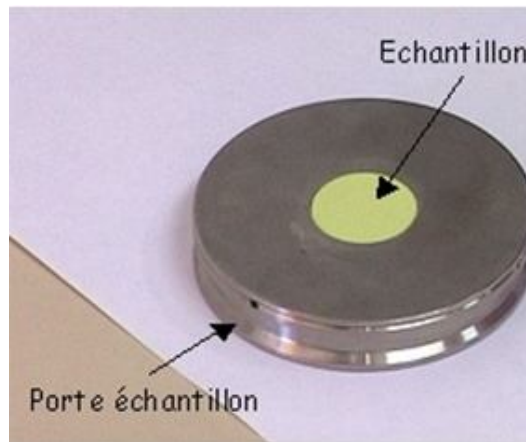


Figure II.8 : Échantillons de poudres dans un support de diffractomètre

CHAPITRE III

Résultats Expérimentaux

III.1.Introduction

Le matériau utilisé pour cette étude est l'alliage PM2000 (PLANSEE), matériau dont la composition chimique est donnée en **tableau II.1 (CHAPITRE II)**.

L'alliage PM2000 (PLANSEE) à base de fer chrome (ferritique) présente un très bon comportement à l'oxydation, extrêmement résistant au fluage. Le renforcement par dispersion des nano particules Y_2O_3 (de taille homogène) en combinaison avec la microstructure recristallisée à grains optimisés confère au PM 2000 une plus haute résistance à chaud et résistance au fluage jusqu'à 1350 °C. le PM2000 en raison de sa forte teneur en aluminium et de chrome, forme une couche d'oxyde dense et adhérente $Al_2O_3-\alpha$ lorsqu'il est utilisé à haute température sous atmosphère oxydante. Cette couche d'oxyde est très résistante à haute température et aux flux de gaz jusqu'à 1300 °C.

III.2.Etude expérimentale

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.

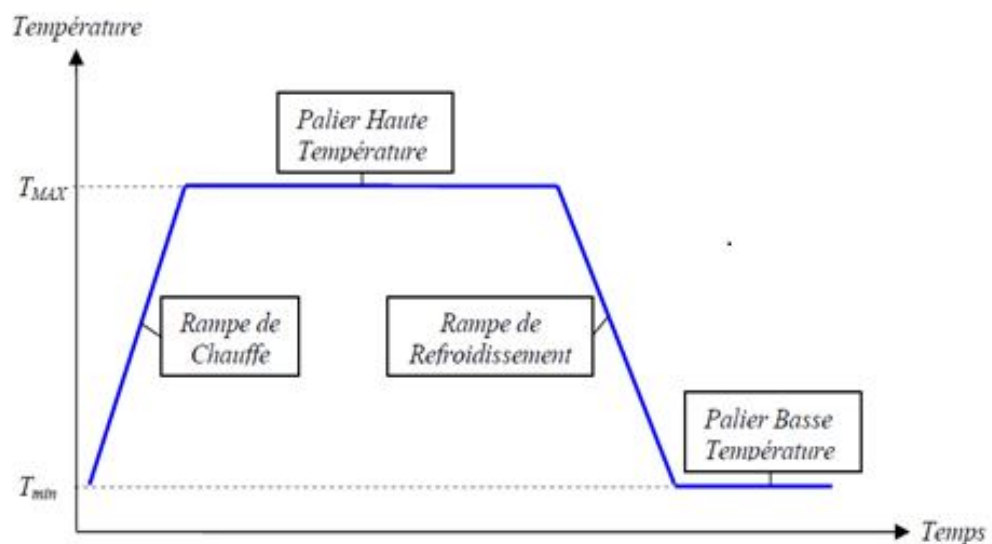
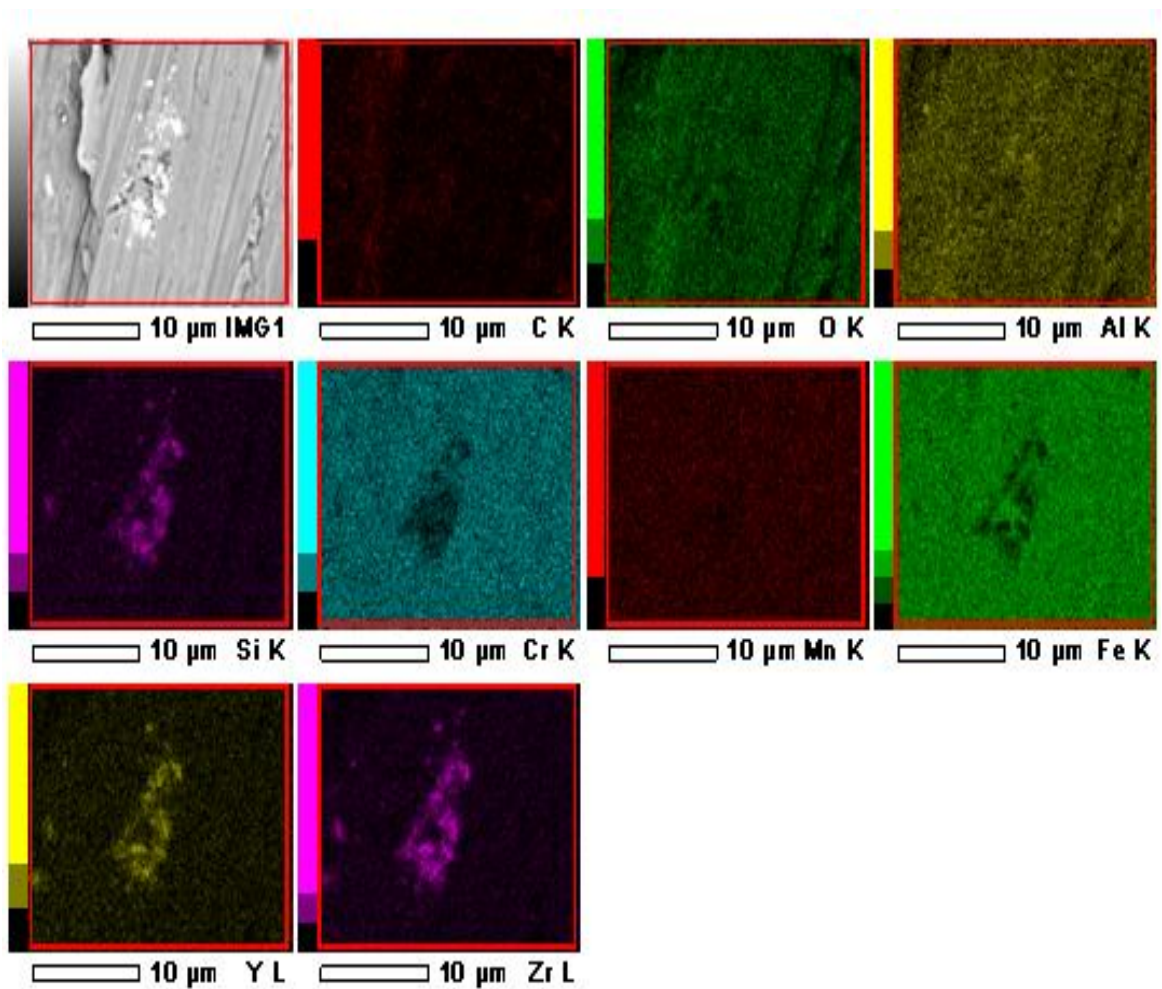


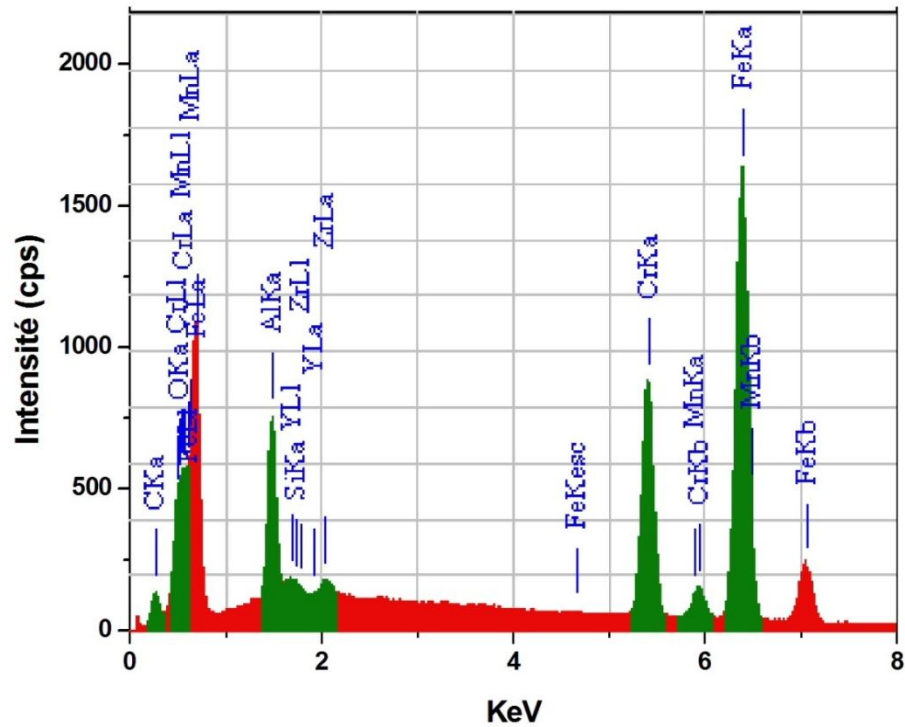
Figure III.1 : Cycle thermique.

III.3. MEB et analyse EDX

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.2.(a)** représente la surface du superalliage de départ, et la **Figure III.2.(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.



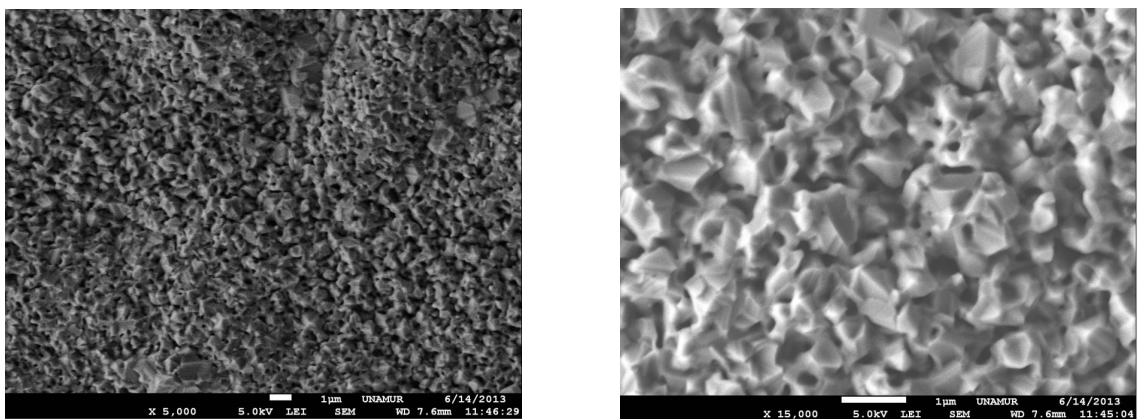
(a)



(b)

Figure III.2 : Images MEB (a), et analyses EDX du PM2000 brut de réception (b).

L'oxydation de l'alliage PM2000 (PLANSEE) 7 heures à 1473K, permet d'obtenir l'alumine alpha tel que montré sur la micrographie en **FigureIII.3**.



FigureIII.3 : Morphologie typique des échelles de surface de PM2000 après 7 h d'exposition à 1473K.

Un exemple de spectres EDX de PM2000 oxydé à 1473K est indiqué sur la **FigureIII.4 (d)**,
Les données des analyses EDX révèlent l'effet de l'oxydation

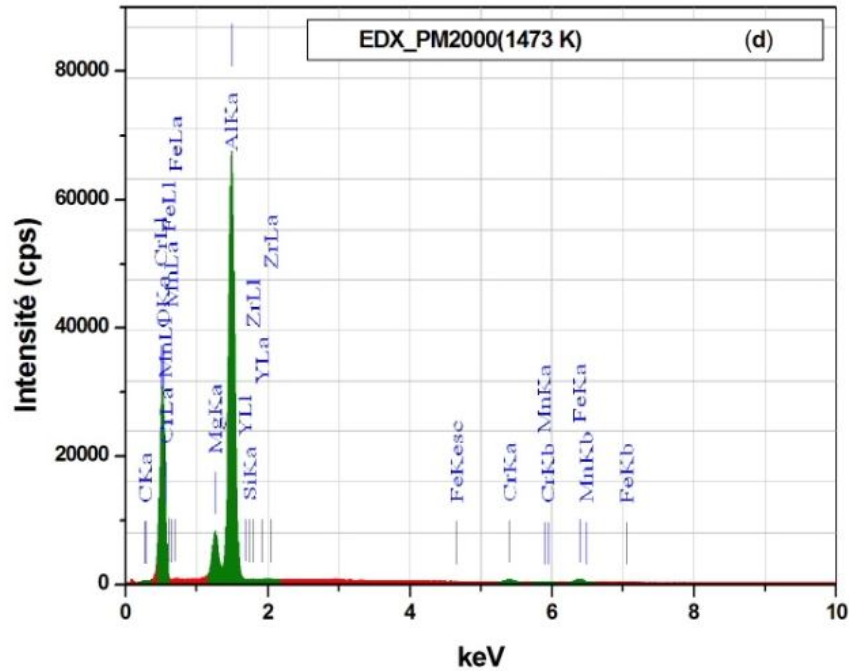


Figure III.4 : Analyse EDX de PM2000 oxydé à 1473K(d).

La **FigureIII.5**, donne l'analyse EDX des échantillons PM2000 (brut de réception et oxydé). Les couches d'oxyde analysées sont riches en Fe, Cr, Al dans l'intervalle de températures comprises entre 873K et 1073K. Pour des températures supérieures à 1173K, Al_2O_3 devient prédominant.

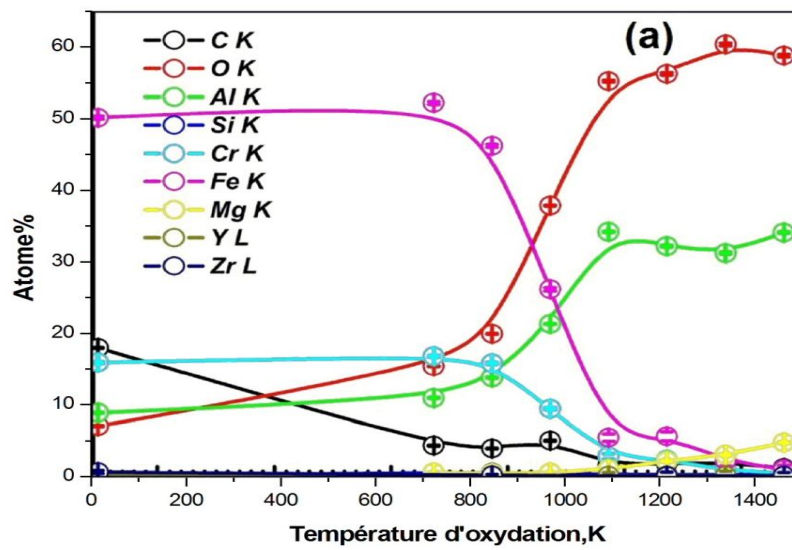


Figure III.5: Analyse EDX des échantillons PM2000 brut de réception et oxydé (a).

III.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Le PM2000 à base de Fe-Cr-Al présente une matrice ferritique (α -Fe) comme le montre la Figure III.6 (a), avec des dispersions d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 et de ZrO_2 .

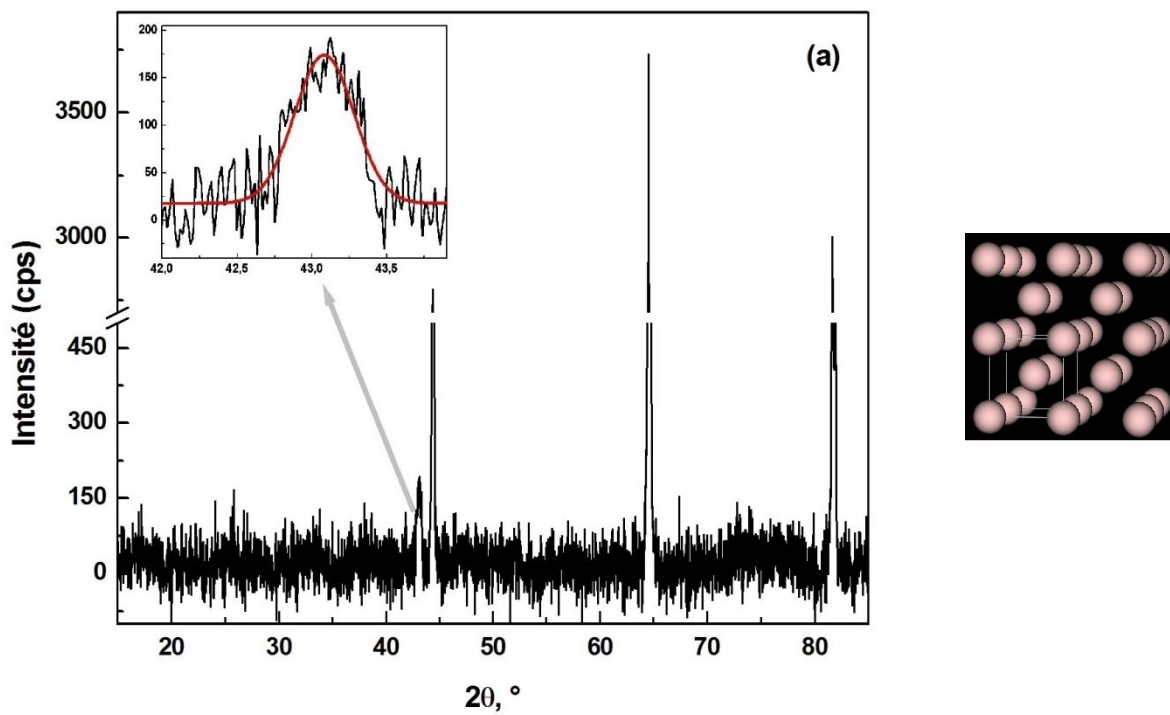


Figure III.6 : Diagramme DRX de l'alliage PM2000 brut de réception (a).

L'exploitation des positions des raies du spectre de diffraction du métal brut permet de calculer le paramètre de la maille de cet alliage. En effet la relation de **Bragg** donne :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda,$$

Dans le cas cubique ; $d_{hkl} = a (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$,

$$2a (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} \sin\theta = \lambda, \quad \text{ce qui donne} \quad a = (\lambda/2 \sin \theta) (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

Ainsi connaissant la position de θ et la longueur d'onde λ (1.54 Å) et le plan correspondant. On pourra alors déterminer « a » le paramètre de la maille.

Pour le plan (110) nous avons $a = 2.878941 \text{ \AA}$

Pour le plan (200) nous avons $a = 2.881198 \text{ \AA}$.

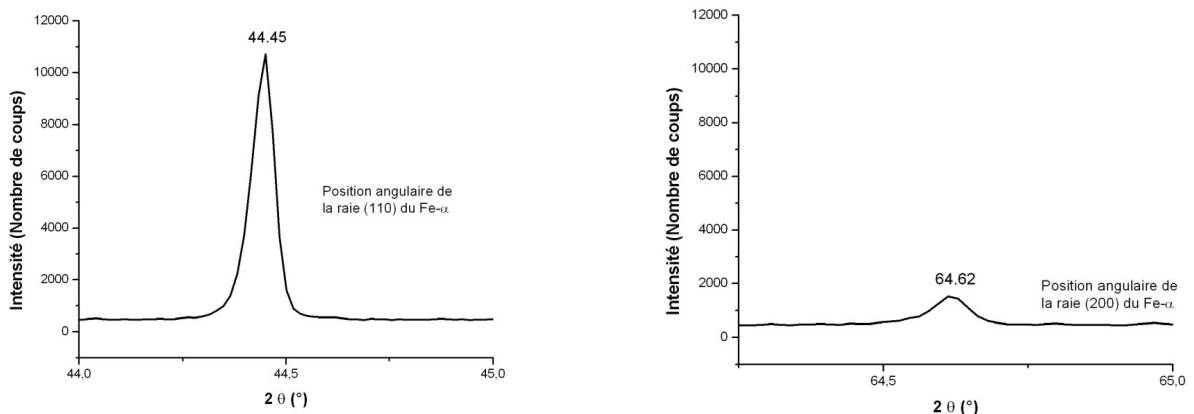


Figure III.7 : Positions angulaires des raies (110) et (200) du Fe (α).

III.4.1. Analyse des spectres de diffraction des rayons X

A température ambiante, de l'oxyde natif, qui est un film mince est présent sur la surface de l'alliage, son épaisseur est de quelques nanomètres, il est constituée de tous les éléments d'alliage tels que mentionnés dans la littérature [126]. Cet oxyde natif est composé d'alumine et d'un mélange d'oxydes sous forme de Fe, et Cr. La formation de l'oxyde à des températures comprise entre 873 et 1473K peut se faire en trois étapes.

Tout d'abord, et aux températures relativement basses (873, 973 et 1073K), se forme un oxyde mixte similaire aux formes d'oxydes natifs préexistants, la diffraction des rayons X ne permet pas la révélation de ces oxydes (ils sont révélés par les observations MEB et détectés par EDX et analyse XPS). [127]

Deuxièmement, à 1173K, le spectre XRD de la **Figure III.8 (b)** révèle la présence du α -Fe et de l'alumine alpha, les alumines de transition et différentes phases d'oxydes riches en Fe et en Cr : Fe_2O_3 ou $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 . [127]

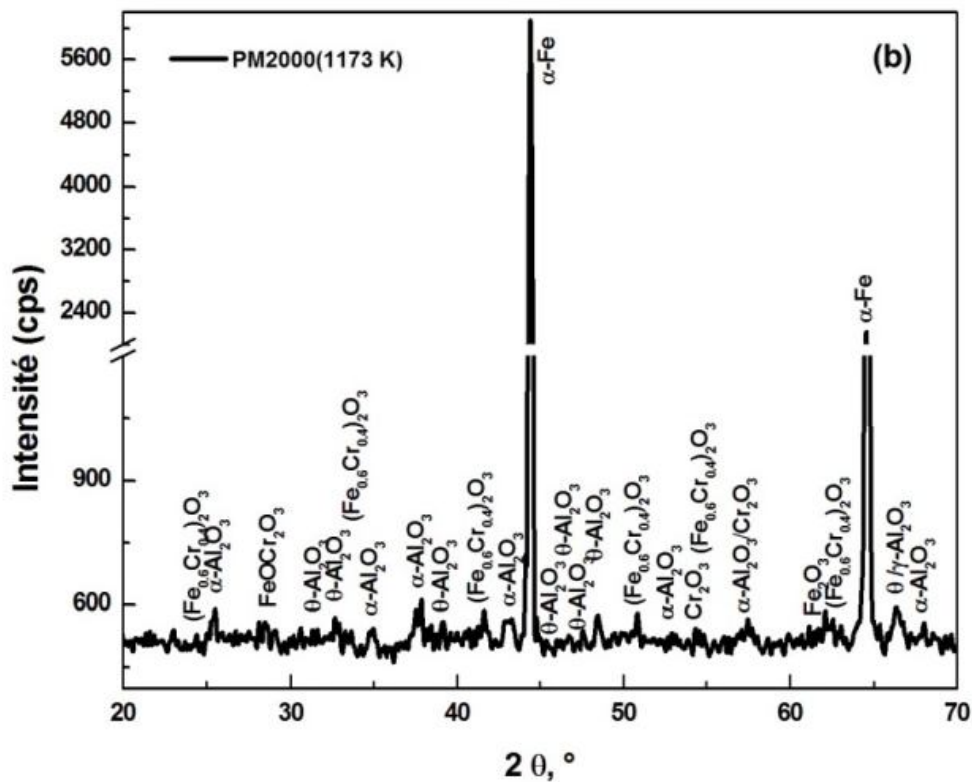


Figure III.8 : Diagrammes DRX du PM2000 oxydé à 1173K (b).

Troisièmement, à plus haute température (supérieure à 1373K), il n'y a plus que l'alumine alpha (**Figure III.9. C**). [127]

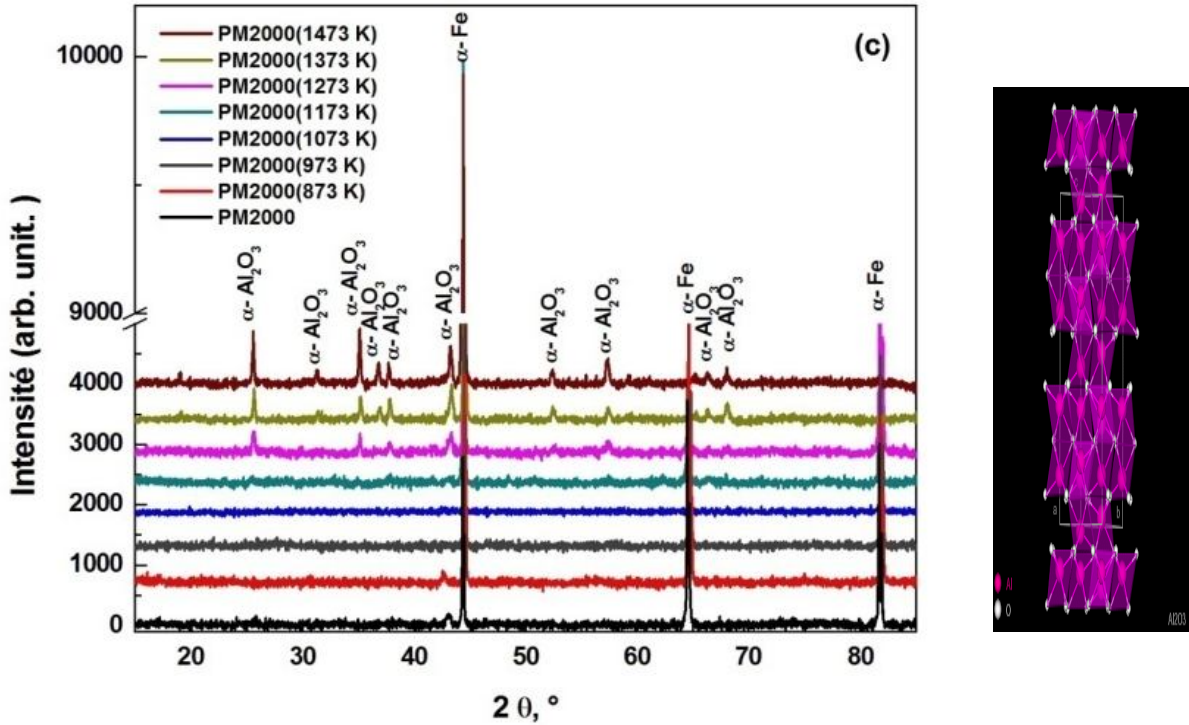


Figure III.9 : Diagrammes DRX du PM2000 brut et oxydé aux températures allant de 873 K jusqu'à 1473K(c).

Les informations sur la taille des cristallites (D) pour les composés (α -Al₂O₃) ont été obtenues à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à l'aide de la formule dite de Scherrer :

$$D = 0.94\lambda / \beta_{(hkl)} \cos\theta_{(hkl)} \quad \text{Equation III.1}$$

Dans laquelle λ , $\theta_{(hkl)}$ et $\beta_{(hkl)}$ sont la longueur d'onde des rayons X (0.15418nm), l'angle de diffraction de Bragg et la largeur à mi-hauteur respectivement. Les valeurs de $\beta_{(hkl)}$ et $\theta_{(hkl)}$ des paramètres à partir du pic de diffraction des rayons X sont estimés par ajustement gaussien. Cette formule n'est pas limitée par l'orientation préférentielle et est valable pour un profil de diffraction des rayons X ordinaire.

Pour améliorer les statistiques, les pics dont les intensités les plus fortes ont été choisies pour déterminer la taille des cristallites, les résultats de calcul sont donnés dans le **Tableau III.3**.

Température d'oxydation	1273K	1373K	1473K
Taille des cristallites D (nm)	36 ± 8	40 ± 8	44 ± 8

Tableau III.3: Taille des cristallites en fonction de la température d'oxydation.

Conclusion
Générale

Conclusion Générale

L'étude des mécanismes d'oxydation à haute température, de l'alliage PM2000, se justifie d'un point de vue industriel du fait de l'accroissement constant de la température de travail.

Lors de nos recherches, nous avons utilisé l'alliage PM2000, en raison de sa forte teneur en aluminium et de chrome, forme une couche d'oxyde dense et adhérente $Al_2O_3-\alpha$ lorsqu'il est utilisé à haute température sous atmosphère oxydante. Cette couche d'oxyde est très résistante à haute température et aux flux de gaz jusqu'à 1300 °C

Notre travail vise à comprendre le phénomène d'oxydation qui se produit sur les alliages PM 2000 à haute température, pour cela nous avons oxydé les alliages PM2000 en conditions isothermes à l'air libre à des températures comprises entre 873 et 1473 K pendant 7 heures

Nos travaux ont porté sur la caractérisation de la couche d'oxyde ainsi que des composés pouvant s'y lier par microscopie électronique à balayage par EDX et surtout par diffraction des rayons X. Différentes techniques nous ont permis de caractériser la formation d'alumine alpha.

L'objectif principal du travail de recherche présenté dans ce mémoire était de déterminer si la diffraction 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.

Références

Bibliographiques

Référence bibliographiques

- [1] P. Sarrazin, A. Galerie. Foletier, les mécanismes de la corrosion sèche, monographie de materiologie, n°5 EDP science, les ulis, paris ,2000.
- [2] C. Wagner, Z.Phys, Chem.B21, p25, 1933
- [3] LEA BATAILLOU .modélisation de l'oxydation à haute température des alliages Ni-Cr .thèse de doctorat d'université de Toulouse 7/2/2019
- [4] <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans//2004/titaium/JSF.blisk.jpg>.
- [5] SAMIRA EL MESSKI .étude du mécanisme d'oxydation des alliages FeCrAl et de l'acier AISI 316 L à haute température (700_1300°C) influence des modes d'introduction des lanthanes et des cérium. Protection par des couches d'oxyde thermique contre la corrosion. These de doctorat .20/09/2007.
- [6] H. Nickel, W.J. Quadackers. Growth mécanisme and protective prophéties of chromia and alumina scales on oxide dispersion strengthened alloys. Heat-Resistant Materials, Proceedings of the First International Conference, Fontana, Wisconsin, USA (23-26 September 1991).
- [7] M.P. Brady, B. Gleeson, I.G. Wright. Alloy design strategies for promoting protective oxide-scale formation. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol 42, Num 1 (January 2000) 16-21.
- [8] G. Wahl. Coating composition and the formation of protective oxyde layers at high temperature. Thin Solid Films, Vol 107, Num 4 (1983) 417-426.
- [9] G. C. Wood: High-temperature oxidation of alloys. Oxydation of Metals, 2(1) :11-57, 1970.
- [10] Etienne MARRIER Modalisation de l'évolution de la composition de substrat à la cour de l'oxydation sélective des alliages à haute température. Thèse de doctorat
- [11] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London, 1988.
- [12] A. Atkinson: Transport processus during the growth of oxyde films at elevated temperature. Reviews of Modern Physics, 57

Référence bibliographiques

- [13] D. Caplan et G. I. Sproule : Effect of oxide grain structure on the high temperature oxidation of Cr. *Oxidation of Metals*, 9(5):459–472, 1975.
- [14] N. Birks, G. H. Meier et F. S. Pettit : *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2nde édition, 2006
- [15] D. Caplan, M. J. Graham et M. Cohen : Effect of cold work on the oxidation of nickel at high temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 119(9):1205–1215, 1972.
- [16] D. Caplan, M. J. Graham et M. Cohen : Effect of cold work on the oxidation of nickel at high temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 119(9) :1205–1215, 1972.
- [17] F. Pettit, R. Yinger et J. B. Wagner Jr. : The mécanisme of oxydation of iron. in carbone monoxide-carbon dioxide mixtures. *Acta Metallurgica*, 8(9):617– 623, 1960.
- [18] D. J. Young : *High temperature oxidation and corrosion of metals*, vol. 1 d'Elsevier corrosion series. Elsevier, Amsterdam, 1re édition, 2008.
- [19] P. Kofstad : *High température corrosion*. Elsevier Apple Science, London, 1988.
- [20] J. Bénard : *Oxydation des métaux : Processus fondamentaux*. GauthierVillars, Paris, 1962.
- [21] N. Cabrera et N. F. Mott : Théorie of the oxydation of metals. *Reports on Progress in Physics*, 12(1):163–184, 1949.
- [22] N. F. Mott : The théorie of the formation of protective oxide films on metals, II. *Transactions of the Faraday Society*, 35:472–483, 1940.
- [23] K. Hauffe et B. Ilschner : Über den Mécanismes der Oxydation von Nickel bei niedrigen Temperature n. *Zeitschrift für Electrochimie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 58(6):382–387, 1954.
- [24] U. R. Evans : *The Corrosion and Oxidation of Metals : Scientific Principles and Practical*

Référence bibliographiques

- Applications. Edward Arnold Ltd., London, 1960.
- [25] F. S. Pettit et J. B. Wagner Jr : Transition from the linear to the parabolic rate law during the oxidation of iron to wüstite in CO-CO₂ mixtures. *Acta Metallurgica*, 12(1):35–40, 1964.
- [26] G. C. Wood, F. H. Stott, D. P. Whittle, Y. Shida et B. D. Bastow : The high-temperature internal oxidation and intergranular oxidation of nickelchromium alloys. *Corrosion Science*, 23(1):9–25, 1983.
- [27] G. A. Hope et I. M. Ritchie : The oxidation of thin chromium films. *Thin Solid Films*, 34(1):111–114, 1976.
- [28] D. J. Young et M. Cohen : Oxidation behavior of chromium between 300 ° and 600 °C. *Journal of The Electrochemical Society*, 124(5):769–774, 1977
- [29] P. Berthod : Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni–Cr alloy. *Oxidation of Metals*, 64(3–4):235–252, 2005.
- [30] W. J. Quadackers, D. Naumenko, E. Wessel, V. Kochubey et L. Singheiser : Growth rates of alumina scales on Fe–Cr–Al alloys. *Oxidation of Metals*, 61(1–2):17–37, 2004.
- [31] P. Kofstad : High température corrosion. Elsevier Applied Science, London, 1988.
- [32] P. Sarrazin, A. Galerie et J. Fouletier : Les Mécanismes de la corrosion sèche : Une approche cinétique. Monographies de matérialogie. EDP sciences, Les Ulis, France, 2000.
- [33] B. M. Capell et G. S. Was : Selective internal oxidation as a mécanisme for intergranular stress corrosion cracking of Ni-Cr-Fe alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38(6):1244–1259,
- [34] P. Sarazin. A Galerie j. Foletier. Les mécanismes de la corrosion sèche. Monographie de materiologie N°5. EDP science. Les ulis, paris, 2000.
- [35] H.M Gerald, F.S Pettit, N. Briks, introduction to the high_temperature oxydation of metals, CAMBRIDEG université press, New York, p. 1-200, 2006.

Référence bibliographiques

- [36] CONG TONG NGUYEN PASCAL Etude des mécanisme d'oxydation des alliages FeCrAl a haute température (1100°C°. Thèse de doctorat université BLAISE PASCALE. 1/07/2009.
- [37] A. Galerie et L. Antoni : Corrosion sèche des métaux - mécanismes. Dans Techniques de l'Ingénieur, no m4221. Éditions T.I., Paris, 2003.
- [38] N. B. Pilling et R. E. Bedworth : The oxidation of metals at high temperatures. Journal of the Institute of Metals, 29:529–591, 1923.
- [39] N. Birks, G. H. Meier, Introduction to High Température Oxydation of Metals. Edward Arnold, (1983).
- [40] Laurent ANTONI Docteur-ingénieur de l'Institut national polytechnique de Grenoble, École nationale supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble Corrosion sèche des métaux réf [[M 4 220] ... [M 4 229].
- [41] A.M. Huntz, B. Pieraggi. Oxydation des matériaux métalliques : comportement à haute température (Traité MIM, série Mise en forme des métaux). Hermes Science, Paris, (2003) 456 pages.
- [42] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, F. Riffard, C. Issartel, and S. El Messki, Surface Modification Technologies XVIII Edited by T.S. Sudarshan, M. Jeandin, and J.J. Stiglich ASM International, Materials Park, Ohio and IOM Communications Ltd., UK, (2006) 99-106
- [43] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel, F. Riffard, Annales Chimie Science Matériaux, 28, 1, (2003) 207-214.
- [44] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, F. Riffard, C. Issartel and S. El Messki, Applied Surface Science, 229, (2004) 233-241.
- [45] K. Messaoudi, A.M. Huntz, B. Lesage, Materials Science and Engineering, A247, 1-2 (1998) 248-262.
- [46] V. Kolarik, A. Kolb-Telieps, H. Hattendorf, Maria del Mar Juez-Lorenzo, H. Fietzek R. Hojda, Material aspects in auto motive catalytic converters : International conference,

Référence bibliographiques

- Munich, (2001) 117-125.
- [47] J. Jedlinski, Oxidation of Metals, 39, 1-2 (1993) 55-60.
- [48] F. HABER Natrewissenschaften, 13, (1925), 1007
- [49] H.B. WEISER, W.O. MILLIGAN, J. Phys. Chim, .38. (1934), 1175
- [50] J.D. EDWARDS, F.C. FRARY, "The aluminium industry : aluminium and its production" New-York, Mc Graw Hill, (1930)
- [51] W.H. GITZEN "Alumina as a ceramic material" Columbus, The American Ceramic Society, (1970)
- [52] P. BURTIN Thèse, Saint-Etienne, (1985)
- [53] L.E. OOMES, J.H. DE BOER, B.C. LIPPENS Proc. Intem. Symp. Reac. Solids 4th, (1960), 317
- [54] A. GLINKA, B. PACEWSKA, S. MICHALOWSKI J. Therm. Anal., 29. (1984), 953
- [55] J.P. FRANCK, E. FREUND, E. QUEMERE J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984), 629
- [56] W. BLIIZ, A. LEMKE Z. Alorg. Chem., 186, (1930), 373
- [57] H.C. STUMPF, A.S. RUSSEL, J.W. NEWSOME, C.M. TUCKER Ind. Eng. Chem., 42 (7), (1950), 1398
- [58] B.C. LIPPENS, J.H. DE BOER Acta Cryst., 17, (1964), 1312
- [59] R. TERTIAN, D. PAPEE J. Chim. Phys., 55, (1958), 341
- [60] A. STEINHEIL Ann. Phys., 19. (1934), 465

Référence bibliographiques

- [61] H. SAAFELD *Clay Min. Bull.*, .3 (1958), 249
- [62] K.J. MORISSEY, K.K. CZANDERNA, RP. MERRILL *Ultramicroscopy*, 18, (1985), 379
- [63] H.P. ROOKSBY *J. Appi. Chem.*, 8. (1958), 44
- [64] H.P. ROOKSBY, C.J.M. ROOYMANS *Clay Min. Bull.*,4 (1961),234
- [65] G.W.OOSTERHOUT *Acta Cryst.*, 13. (1960), 932
- [66] G.W. OOSTERHOUT, C.J.M. ROOYMANS *Nature*, 181, (1958), 44
- [67] S.GELLER *J. Chem. Phys.*, 33, (1960), 676
- [68] R TERTIAN *C. R. Acad. Sei.*, (1950), 1677
- [69] G. YAMAGUCHI, I. YASUI, W.C. CHUI *Bull. Chem. Soc. Jap.*, ~ (1970) ,2487
- [70] S.J. WILSON *Proc. Br., Ceram. Soc.*, 28. (1979), 281
- [71] T.TSUCHIDA, R.FURUICHI, T.ISHII, K. ITOH *Thermochimica Acta*, 64. (1983), 337
- [72] M.I. BARATON, P. QUINTARD *J. Mol. Struct.*, 79. (1982), 337
- [73] G. HALLER, B. Mc MILLAN, J. BRINNEN *J. Catal.*, .81. (1986), 243
- [74] P.BURTIN, J.P. BRUNELLE, M. PIJOLAT, M. SOUSTELLE *Appl. Catal.*, 34, 1987,225
Appl. Catal., 34, 1987,239
- [75] A.F. WELLS "Structural Inorganic Chemistry " Oxford Press, Londres, (1962)

Référence bibliographiques

- [76] S. SOLED J. Catal., 81. (1983), 252
- [77] D. FARGEOT, P. LOTHORALY, A. DAUGER Ceram. Powders, (1983), 977
- [78] H. SCRAPER, L.L. VAN REIJNEN Thermochemica Acta., 77, (1984), 383
- [79] D.S. TUCKER J. Am. Ceram. Soc., 7. (1985), C163
- [80] J.R. WYNNYCKYJ, C.G. MORRIS Met. Trans. B, 16, (1985), 345
- [81] D. FARGEOT Thèse, Limoges, (1987)-
- [82] 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
- [83] R. Prescott, M.J. Graham, Oxidation of Metals, 38, 1-2, (1992) 73-87.
- [84] J. Engkvist, U. Bexell, T.M. Grehk, M. Olsson, Applied Surface Science, 231–232 (2004) 850–853.
- [85] P.Y. Hou, X.F. Zhang, R.M. Cannon, Scripta Materialia 50, (2004) 45–49.
- [86] Z.G. Zhang, F. Gesmundo, P.Y. Hou, Y. Niu, Corrosion Science, 48, (2006) 741-765.
- [87] P. Tomaszewicz, G.R. Wallwork, Rev. High Temp. Mater., 4 (1978) 75-105.
- [88] G.C. Wood, F.H. Stott, Nace-6, High Temperature Corrosion eds. R.A. Rapp (1981) 227-250.
- [89] A. Czyrska-Filemonowicz and B. Dubiel, Journal of Materials Processing Technology, 64, 1-3, (1997), 53-64.

Référence bibliographiques

- [90] B.A. Pint, J.R. Martin, L.W. Hobbs, *Oxidation of Metals*, 39, 3-4, (1993) 167-195.
- [91] Z. Liu, W. Wei, Y. He, *Oxidation of Metals*, 53, 3-4, (2000) 341-350.
- [92] S. Chevalier K. Przybylski G. Borchardt J.P. Larpin, *Materials Science Forum*, 461-464 (2004) 53-60.
- [93] S. Chevalier, C. Issartel, R. Cuff, H. Buscail, G. Strehl, G. Borchardt, *Materials and Corrosion*, 2006, 57, 6, 476-483.
- [94] B.A. Pint, A.J. Garratt-Reed, L.W. Hobbs, *Materials at high temperatures*, 13, 1, (1995) 3-15.
- [95] H. Buscail, S. Heinze, P. Dufour *J. Chim. Phys.* 94, (1997) 553-568.
- [96] H. Buscail, S. Heinze, P. Dufour J.P. Larpin, *Oxidation of Metals*, 47, 5/6, (1997) 445-464.
- [97] C. Mennicke, E. Schumann, M. Rühle, R. J. Hussey, G. I. Sproule, M. J. Graham, *Oxidation of Metals*, 49, (1998) 455-466.
- [98] V.K. Tolpygo, *Oxidation of metals*, 51, (1999) 449-477.
- [99] F.A. Golightly, G.C. Wood, F.H. Stott, *Oxidation of Metals*, 14, (1980) 217-234.
- [100] X. Lu, R. Zhu, Y. He, *Oxidation of Metals*, 43, 3/4, (1995), 217.
- [101] N. Hiramatsu, F. H. Stott, *Oxidation of Metals*, 51, (1999) 479-494.
- [102] K. Ishii, S. Taniguchi, *Oxidation of metals*, 54, (2000) 491-508.
- [103] P.Y. Hou, J. Stringer, *Journal de Physique IV, colloque C9, V.3*, (1993) 231-240.
- [104] I. M. Wolff, L. E. Iorio, T. Rumpf, P. V. T. Scheers, J. H. Potgieter, *Materials Science and Engineering*, A241, (1998) 264-276.

Référence bibliographiques

- [105] Atsushi Andoh, Shigeji Taniguchi, and Toshio Shibata Oxidation of Metals, 46, 5/6, (1996) 481-502.
- [106] C. Forest, J.H. Davidson, Oxidation of Metals 43, 5/6, (1995) 479-490.
- [107] T. Biegun, M. Danielewski, and Z.Skrzypek, Oxidation of metals, 38, (1992) 207-
- [108] P.Y. Hou and J. Stringer, Oxidation of Metals, 38, 5/6 (1992) 323-345.
- [109] L. MIKKELSEN, S. LINDEROTH, JB. BILDE-SORENSEN, Material Science Forum, 461, 117 (2004)
- [110] H.E. EVANS, D.A. HILTON, R.A. HOLM, S.J. WEBSTER, Oxidation of Metals, 19, 1 (1983)
- [111] J. DUNNING, DE ALMAN, JC RAWERS, Oxidation of Metals, 57, 409 (2002)
- [112] G. BAMBA, Y. WOUTERS, A. GALERIE, F. CHARLOT, A. DELLALI, Acta Materialia, 54, 3917 (2006)
- [113] A.M. HUNTZ, V. BAGUE, G. BEAUPLE, C. HAUT, C. SEVERAC, P. LECOUR, X. LONGAYGUE, F. ROPITAL, Applied Surface Science, 207, 255 (2003)
- [114] P. MOULIN, A.M. HUNTZ, P. LACOMBE, Acta Metallurgica, 28, 745 (1980)
- [115] L. COUTURE, Etude des alliages réfractaires en présence des sels alcalins sous atmosphère syngas à 900°C, Thèse de l'Université de Grenoble (2011)
- [116] V.P. DEODESHMUKH, S.J. MATTHEWS, D.L. KLARSTROM, international journal of hydrogen energy, 36, 4580 (2011)
- [117] F. RIFFARD, H. BUSCAIL, F. RABASTE, E. CAUDRON, R. CUEFF, C. ISSARTEL, N. KARIMI, S. PERRIER, Materials Science Forum, 595, 1127 (2008).

Référence bibliographiques

- [118] P. Speck, D.J. Young, J. Zhang, Métal Dusting of Nickel-Aluminium Alloys, Oxidation of Metals, 73 (2010) 255-274
- [119] S. Strauss, R. Krajak, M. Palm, H.J. Grabke, Métal dusting of Fe₃Al and (Fe, Ni) ₃Al, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Corrosion, 47 (1996) 701-702
- [120] C.S. Giggins, F.S. Pettit, Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000° and 1200°C, Journal of Electrochemical Society, 118 (1971) 1782-1790
- [121] M.W. Brumm, H.J. Grabke, The oxidation behaviour of NiAl - I. Phase transformations in the alumina scale during Oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys, Corrosion Science, 33 (1992) 1677-1690
- [122] <http://fr.superb-heater.com/info/what-are-the-advantages-and-disadvantages-of-e-19550409.html>
- [123] <https://www.resistancealloy.com/news/fecral-alloy-advantage-and-disadvantage/>
- [124] Thèse 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 microstructuraux 2002.
- [125] Nadia Vialas, Etude de la détérioration par oxydation haute température et inter diffusion de systèmes
Revêtement/Superalliage a base de nickel. Prévision de durée de vie, institut national polytechnique de Toulouse, 15 novembre 2004.
- [126] Hou PY, Zhang XF, Cannon RM, "Impurity distribution in Al₂O₃ formed on an FeCrAl alloy," Scripta Mater, vol. 50, pp. 45 -49, 2004.
- [127] K. Djebaili, 1 Z. Mekhalif, 2 A. Boumaza, 1 and A. Djelloul, " XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al₂O₃ Scales
Grown on PM2000 Alloy", Hindawi Publishing Corporation, Journal of Spectroscopy, Volume 2015, Article ID 868109, 16 pages
<http://dx.doi.org/10.1155/2015/868109>

Résumé

Les travaux de recherche menés au cours de cette mémoire portent sur l'oxydation de l'alliage PM2000 à des températures comprises entre 873 et 1473 K. L'alliage PM2000 à base de fer, de chrome et d'aluminium présente un très bon comportement à l'oxydation à haute température. L'objectif principal de ce travail est centré sur l'étude de la diffraction des rayons X (DRX). Cette dernière technique s'avère très intéressante car elle permet simplement de distinguer les différents types structuraux d'alumine.

Mots-clés: PM2000, alumine alpha, aluminés de transition, DRX

Abstract

The research work carried out during this memoires 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 diffraction (DRX). 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, DRX

ملخص

يركز العمل البحثي الذي تم إجراؤه خلال هذه المذكرة على أكسدة السبيكة PM2000 عند درجات حرارة تتراوح بين 873 و1473. تظهر سبيكة PM2000 القائمة على الحديد والكروم والألمنيوم سلوك جيد جدا في درجات الحرارة العالية. يتركز الهدف الرئيسي من هذا العمل على دراسة حيود الأشعة السينية. وهذه التقنية مثيرة للإهتمام للغاية لأنها تسمح ببساطة بتمييز الأنواع الهيكلية المختلفة للألومينا

الكلمات المفتاحية: PM2000 :ألfa ألومينا , الألومينا الإنتقائية, DRX