

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université « Abbas Laghrour » - Khenchela

Faculté des Sciences et Technologies



Département des Sciences de la Matière



Soutenance de Doctorat (LMD)

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie, physique de la matière condensée

Intitulé :

Analyses XPS, FTIR, XRD, EDX, et Observations MEB des oxydes formés sur le superalliage PM2000 pour les températures comprises entre 873 et 1473 K.

Présentés par : Djebaili Kenza

Membres de jury :

-Professeur Bouzid Noureddine	Président	Université Abbas LAGHROUR-Khenchela
-Professeur Boumaza Abdecharif	Rapporteur	Université Abbas LAGHROUR-Khenchela
-Professeur Brioua Mourad	Examineur	Université Batna
-Professeur Benbouta Rachid	Examineur	Université Batna
-Dr Messai Amel	Examineur	Université Abbas LAGHROUR-Khenchela
-Professeur Djelloul Abdelkader	Membre Invité	Université Abbas LAGHROUR-Khenchela

Présenté le : 29/09/2015

REMERCIEMENTS

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, Algérie, et au Laboratoire de Chimie et Electrochimie des Surfaces (LCES) de la Faculté de Notre-Dame de la Paix à Namur en Belgique.

Que Monsieur Boumaza Abdecharif, Professeur à l'Université Abbès Laghrour, Khenchela qui a assuré la direction de mon étude, avec beaucoup de bienveillance, soit assurée de ma grande reconnaissance et de mes plus vifs remerciements.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Bouzid Nouredine, Professeur à l'Université Abbès Laghrour, Khenchela, d'avoir accepté la Présidence du Jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur Brioua Mourad, Professeur à l'Université de Batna, Monsieur Benbouta Rachid, Professeur à l'Université de Batna, Madame Messai Amel, Dr à l'Université Abbès Laghrour, Khenchela, et Monsieur Djelloul Abdelkader, Professeur à l'Université Abbès Laghrour, Khenchela, d'avoir accepté de participer au Jury de ma thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Mekhalif Zineb, Professeur à l'Université de Namur, Belgique, Directrice du Laboratoire de Chimie et Electrochimie des Surfaces (LCES) de Faculté de Notre-Dame de la Paix à Namur, Belgique, pour nous avoir fourni les matériaux sur lesquels porte cette étude.

Je remercie très sincèrement Monsieur Djelloul Abdelkader, Professeur à l'Université Abbès Laghrour, Khenchela, pour avoir toujours montré un intérêt certain pour les résultats et les interprétations proposées.

Ma dette est considérable envers Monsieur Benali Cherif Noureddine, Professeur à l'Université Abbès Laghrour, Khenchela, pour ses conseils efficaces et son aide très précieuse ; je lui exprime ma profonde reconnaissance.

J'exprime aussi mes très sincères remerciements envers Monsieur M'rad Bilel pour ses encouragements, son aide et ses conseils qui m'ont permis de venir à bout de ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous ceux qui m'ont aidé et encouragé tout au long de ce travail.

J'adresse ma reconnaissance à tous mes collègues du Laboratoire pour leur soutien amical.

Djebaili Kenza

SOMMAIRE

Introduction

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction.....	3
I.2. Corrosion à haute température.....	6
I.2.1. Corrosion sèche (oxydation à haute température).....	6
I.2.1.1. Rapport de Pilling et Bedworth.....	7
I.2.1.2. Comportements cinétiques à haute température.....	8
I.2.1.3. Mode de croissance de la couche.....	10
I.2.1.4. Adsorption du dioxygène et formation des îlots d'oxyde.....	10
I.2.1.5. Croissance latérale des îlots d'oxyde.....	11
I.2.1.6. Croissance du film d'oxyde en épaisseur.....	11
I.3. Structure et propriétés des oxydes.....	12
I.3.1. Structure cristalline.....	12
I.4. Alliages alumino- formeurs Fe-Cr-Al.....	14
I.4.1. Cas général.....	14
I.4.2. Corindon, $-Al_2O_3$	14
I.4.3. Alumine de transition.....	14
I.4.4. Caractéristiques de l'alumine.....	15
I.5. Effet des éléments d'addition.....	16
I.5.1. Dopage de l'alumine.....	18
I.5.2. Effet du manganèse.....	18
I.5.3. Effet du silicium et de l'aluminium.....	19
I.5.4. Effet du zirconium.....	19

I.5.5. Effet du magnésium.....	20
I.5.6. Effets de l'yttrium.....	21
I.5.6.1. Effets de l'addition de l'yttrium dans la masse des alliages aluminiformeurs.....	21
I.5.6.2. Effets de l'application d'yttrium sur la surface des alliages aluminiformeurs.....	22
I.5.7. Effet du carbone.....	22
I.6. Oxydation cyclique.....	22
I.6.1. Généralités.....	22
I.6.2. Essais d'oxydation cyclique.....	23

CHAPITRE II : Matériaux et Techniques Expérimentales

II.1. Matériau étudié.....	26
II.1.1. Métallurgie de l'alliage utilisé.....	26
II.1.2. Caractéristiques du PM2000.....	28
II.1.3. Avantages du PM2000.....	28
II.1.4. Domaines d'application typiques pour les PM2000.....	29
II.2. Echantillons et traitements.....	29
II.2.1. Préparation des échantillons.....	29
II.3. Techniques expérimentales.....	30
II.3.1. Caractérisation des échantillons.....	30
II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	30
II.3.1.1.1. Configuration classique.....	30
II.3.1.1.2. Préparation de l'échantillon pour l'analyse DRX.....	30
II.3.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (FTIR).....	31
II.3.1.2.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse FTIR.....	31
II.3.1.3. Spectroscopie de Photoélectrons par rayons X (XPS).....	32
II.3.1.3.1. Principe.....	32
II.3.1.3.2. Préparation de l'échantillon pour l'analyse XPS.....	33

II.3.1.4. Microscopie Electronique à Balayage(MEB).....	33
II.3.1.4.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse MEB.....	34

CHAPITRE III : Résultats Expérimentaux

III.1. MEB et analyse EDX.....	35
III.2. Analyse des spectres de diffraction des rayons X.....	41
III.3. Caractérisation des alumines de transition des alliages PM2000 oxydés.....	43
III.4. Résultats XPS.....	46
III.4.1. Interprétation des spectres XPS.....	47
III.4.1.1. Pics Al2p.....	47
III.4.1.2. Pics O1s.....	49
III.4.1.3. Pics Fe2p.....	51
III.4.1.4. Pics Cr2p.....	53
III.4.1.5. Pics Si2p.....	54
III.4.1.6. Pics Mg1s.....	54
III.4.1.7. Carbone de contamination (adventice).....	55
III.5. Oxydation cyclique.....	57

Conclusion

Conclusion générale.....	60
--------------------------	----

INTRODUCTION

Introduction générale

Au cours de ces dernières décennies, nous avons assisté à un accroissement constant de la température de travail de matériaux (pour haute température), notamment pour les applications aéronautiques, les aubes de turbines par exemple. Ces pièces sont fabriquées en superalliages, présentant ainsi de bonnes caractéristiques mécaniques et une bonne stabilité aux températures élevées ($\sim 1000^\circ\text{C}$). La résistance à l'oxydation à chaud étant le facteur le plus déterminant qui gouverne la sélection de ce type de nuances.

La plupart des matériaux métalliques fonctionnant à température élevée ont besoin d'avoir une résistance à l'oxydation. Cette résistance peut être réalisée lorsque les matériaux choisis développent, par l'oxydation, un film d'oxyde qui agit comme une barrière de diffusion tout en conservant une bonne adhérence. Plusieurs études ont montré que les couches d'oxydes tels que SiO_2 , Cr_2O_3 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ assurent un rôle de protection satisfaisant. La protection basée sur la formation d'une couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est le principe le plus puissant. L'alumine alpha étant un très bon candidat, avant de l'atteindre [1], il se développe des alumines de transition dont les plus courantes sont les phases β , δ et/ou $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aujourd'hui, il n'est pas clair si la croissance de l'alumine de transition lors des premiers stades de formation améliore les propriétés protectrices du film d'alumine alpha. De plus, une difficulté liée à la compréhension de l'influence des alumines de transition sur la résistance à l'oxydation reste à élucider [2], les techniques qui permettent de détecter et de caractériser les alumines de transition formées en couches minces (~ 1 à $3\mu\text{m}$) sont rares et fournissent des réponses ambiguës. En effet, la technique la plus courante, la diffraction des rayons X (DRX), fournit des spectres pour les différentes alumines qui sont relativement proches les uns des autres. En outre, il semble que dans de nombreux cas, plusieurs phases de transition peuvent être présents simultanément [3]. Dans des études antérieures, le TEM a été utilisé pour sonder l'oxydation de l'alliage intermétallique Fe_3Al , ou de l'alliage FeCrAl ODS (oxide dispersion strengthening) renforcé par de très fines particules d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , PM2000 [4-5-6-7]. La formation d'alumines de transition pour les différentes conditions de traitement thermique a été mise en évidence et la transition vers l'alumine- α a été étudiée. Les couches d'oxydes formées ont été caractérisés en utilisant des techniques d'analyse tel le microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). La présente étude vise à

examiner si FTIR et analyse XPS peuvent être utilisés comme sonde aux diverses variétés structurales de Al_2O_3 pour les applications de matériaux à haute température.

Ce travail débute par une synthèse bibliographique sur les travaux effectués par différents auteurs sur des matériaux proche des nôtres. Le chapitre II rassemble les informations concernant les techniques expérimentales utilisées. Le chapitre III, rassemble l'essentiel des résultats obtenus ainsi qu'une analyse approfondie de ces résultats. Enfin une conclusion et un rappel clôturent notre travail.

CHAPITRE I

Revue

Bibliographique

I.1. Introduction.

I.2. Corrosion à haute température,

I.2.1. Corrosion sèche (oxydation à haute température),

I.2.1.1. Rapport de Pilling et Bedworth,

I.2.1.2. Comportements cinétiques à haute température,

I.2.1.3. Mode de croissance de la couche,

I.2.1.4. Adsorption du dioxygène et formation des îlots d'oxyde,

I.2.1.5. Croissance latérale des îlots d'oxyde,

I.2.1.6. Croissance du film d'oxyde en épaisseur.

I.3. Structure et propriétés des oxydes,

I.3.1. Structure cristalline.

I.4. Alliages alumino- formeurs Fe-Cr-Al,

I.4.1. Cas général,

I.4.2. Corindon, $-Al_2O_3$,

I.4.3. Alumine de transition,

I.4.4. Caractéristiques de l'alumine.

I.5. Effet des éléments d'addition,

I.5.1. Dopage de l'alumine,

I.5.2. Effet du manganèse,

I.5.3. Effet du silicium et de l'aluminium,

I.5.4. Effet du zirconium,

I.5.5. Effet du magnésium,

I.5.6. Effets de l'yttrium,

**I.5.6.1. Effets de l'addition de l'yttrium dans la masse des alliages alumino-
formeurs,**

**I.5.6.2. Effets de l'application d'yttrium sur la surface des alliages alumino-
formeurs,**

I.5.7. Effet du carbone.

I.6. Oxydation cyclique,

I.6.1. Généralités,

I.6.2. Essais d'oxydation cyclique.

I.1. Introduction

Une remarque préliminaire semble s'imposer pour situer notre problème dans sa perspective. L'évolution de notre civilisation s'est effectuée parallèlement aux progrès réalisés dans le domaine des matériaux. Un matériau, le bronze, a tiré l'homme des ténèbres de l'âge de la pierre, et un autre l'a fait passer à l'âge du fer. Les matériaux ont conditionné, plus que toute autre chose, l'évolution de la civilisation, même plus ou davantage que les idées, car si celle-ci sont génératrices de progrès. Ce sont les matériaux qui fixent à une époque donnée, la frontière entre ce qui est possible et ce qui ne l'est pas, et pour lever toute suspicion sur cette prise de position de métallurgiste, il convient de rappeler le mot d'un éminent physicien contemporain, le théoricien J.D.Bernal :

“ Available materials set a limit to the techniques of any age “.

Les progrès technologiques sont, plus que jamais par le passé, freinés par le manque de matériau aux performances suffisantes pour répondre aux conditions des besoins modernes (industries nucléaire, aéronautique, spatiale, etc.). En particulier, nous manquons de matériaux ayant une résistance suffisante à chaud.

Pour les alliages d'aluminium et de titane, la limite supérieure d'utilisation se situe respectivement vers 150°C et 350°C, c'est-à-dire vers 1/6 du point de fusion absolu des métaux de base (T_F exprimée en °C). Les meilleurs matériaux dont on dispose pour l'utilisation à haute température sont les superalliages, ou les alliages complexes à base de nickel et de cobalt, ils s'utilisent jusque vers 1000°C; cette température est actuellement la frontière qui sépare le possible de l'impossible. Pourtant, pour de nombreuses applications terrestres, par exemple les turbines à gaz, on souhaiterait atteindre et même dépasser, des températures de fonctionnement de l'ordre de 1200°C soit 1573 K tandis que, pour les applications spatiales, ces températures devraient s'élever à 3000°C ou 3273K. Après avoir franchi successivement beaucoup de barrières et finalement le mur du son. La technologie se trouve dans une situation sans précédent, elle est aujourd'hui devant un mur dont elle avait conscience depuis longtemps : **le mur de la chaleur [8]**.

Qu'est-ce au fond que ce mur ?

Il se manifeste par l'évanouissement des propriétés des matériaux solides et notamment leur résistance mécanique, et malgré cela, on doit passer outre, s'élancer éperdument dans

l'infini, toujours plus vite et plus loin, car la lune est à nous et les planètes sont si proches qu'il ne faut plus qu'un saut pour les atteindre. L'audace de l'homme moderne n'a plus de frein, si ce n'est celui imposé par les matériaux. L'avenir apparaît donc sombre, car la « Nature » semble avoir établi une barrière infranchissable à tout progrès dans le domaine des matériaux. Du point de vue thermique la barrière actuelle se situe vers 850-900°C. Tout progrès nouveau dépendra de la possibilité de déplacer cette barrière vers les plus hautes températures. C'est d'autant plus important que le rendement de nombreux engins, celui des turbines par exemple, croît presque exceptionnellement avec la température [8]. Les matériaux de base doivent, avant tout, vérifier le critère de la résistance mécanique, bien souvent le paramètre le plus important.

Un superalliage ou alliage à haute performance est un alliage métallique présentant une excellente résistance mécanique et une bonne résistance au fluage à haute température (typiquement **0,7 à 0,8** fois sa **température de fusion**), **une bonne stabilité surfacique** ainsi qu'une **bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation**. Les superalliages présentent une structure cristalline cubique à faces centrées de type austénitique. Les éléments d'alliages à la base d'un superalliage sont le plus souvent le nickel, le cobalt et le fer, mais aussi le titane et l'aluminium. Le développement des superalliages s'est appuyé à la fois sur des innovations dans les domaines de la chimie et des processus de fabrication, réalisées dans les domaines de l'aérospatial et de l'énergie. Les superalliages trouvent leurs applications habituelles dans les turbines des moteurs d'avion (figure I-1), les turbines à gaz, ou les turbines de l'industrie marine. Comme exemples de superalliages, on peut citer : Hastelloy, Inconel, Waspaloy, Rene alloys, Haynes alloys, Incoloy, MP98T, TMS alloys, Phynox, Stellite, Carboloy, et les alliages monocristallins CMX. La définition du superalliage dans le dictionnaire est un alliage réfractaire caractérisé par sa résistance mécanique aux températures élevées et sa résistance à la corrosion des gaz chauds, utilisé notamment dans la construction des moteurs à réaction [9].



Figure I-1 : Turbine de moteur d'avion [10].

Une étude comparative sur résistance au fluage des principales familles d'alliage est résumée sur la figure I-2 [11]. On peut constater que les matériaux ferritiques et martensitiques simples présentent un comportement mécanique médiocre qui provient de la grande diffusivité des atomes dans ces structures cubiques. Ces matériaux, même alliés, ne peuvent être utilisés que jusqu'à environ 600°C, c'est-à-dire à des températures trop basses. Pour nos alliages qui sont destinés à l'aéronautique et qui exigent de travailler entre 800 et 1300°C. Actuellement, pour les applications à hautes températures, les matériaux utilisés sont austénitiques (Fe Cr Al, Fe Cr Ni Al, à base de nickel ou à base de cobalt) : tous ces alliages doivent leur résistance mécanique à chaud à la précipitation de carbures ou de phases intermétalliques au sein d'une solution solide ; cette structure est obtenue par chauffage de l'alliage au-dessus de 1000°C et parfois jusqu'à 1300°C.

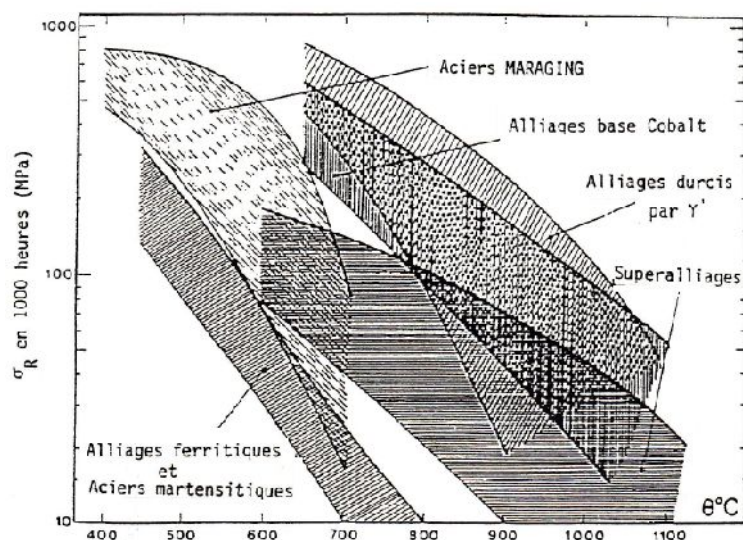


Figure I-2: Résistance au fluage de diverses catégories d'alliages [11].

I.2. Corrosion à haute température

La corrosion à haute température est la dégradation des métaux par l'environnement à haute températures (supérieure à 500°C) ; c'est un phénomène complexe qui a lieu dans les moteurs, chaudières et réacteurs. Les gaz de combustion ont en effet une composition complexe du fait de la composition du combustible et de l'air : N₂, O₂, CO₂ et H₂O bien sûr, mais bien souvent également S₂, SO₂, Cl₂, NaCl, et divers oxydes (V₂O₅...) [12].

On distingue alors deux types de dégradations :

- ❖ la corrosion dite « sèche », qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O₂, S₂, SO₂, H₂O) ; on parle aussi d'**oxydation à haute température**,
- ❖ et la corrosion dite « chaude », ou « fluxage », qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par des sels fondus (Na₂SO₄) et oxydes qui se déposent (il peut aussi y avoir une fusion eutectique, mécanisme similaire au sel sur la glace).

Dans certaines situations, on a cohabitation de métaux solides et de métaux fondus (la température est donc nécessairement élevée). C'est par exemple le cas de la fonderie ; mais les métaux fondus sont parfois utilisés comme fluides, c'est le cas du sodium dans la centrale nucléaire Superphénix, ces situations entraînent des phénomènes de corrosion particuliers [12].

I.2.1. Corrosion sèche (oxydation à haute température)

Lorsque l'on met un métal en présence du dioxygène, celui-ci s'adsorbe (c'est-à-dire se fixe sur la surface) et réagit pour former une couche d'oxyde. A température ambiante, la diffusion dans le solide est négligeable ; soit la couche d'oxyde est compacte et protectrice (cas de l'alumine sur l'aluminium ou de la chromine sur les aciers inoxydables) et le métal ne bouge pas, soit elle est poreuse ou non adhérente (rouille), et le métal se dégrade par une croissance de la couche d'oxyde au détriment du métal. Les mécanismes qui entrent en jeu sont la migration dans le milieu extérieur (diffusion, convection, champ électrique) et les réactions de surface.

Au-delà de 400°C, la diffusion en phase solide, qui est activée thermiquement, entre en jeu, et même une couche compacte va pouvoir se dégrader (l'oxyde forme une croûte qui se craquèle) [12].

I.2.1.1. Rapport de Pilling et Bedworth

Dans certains cas, l'oxyde est volatil (cas par exemple du PtO_2), ou bien fragile, poreux, n'adhère pas au substrat, dans ce cas le mécanisme de dégradation est évident, le dioxygène réagit avec le métal pour former de l'oxyde et cet oxyde s'évapore ou s'écaille.

Un des paramètres important est le rapport du volume de l'oxyde et celui du métal, ou rapport de Pilling et Bedworth [13] : en effet, comme l'oxyde « remplace » le métal, le rapport du volume va déterminer si la couche d'oxyde est en traction ou en compression, et si les contraintes sont importantes ou faibles.

En première approximation, le caractère compact ou poreux d'une couche M_aO_b peut être déterminé à partir du **Rapport de Pilling et Bedworth** (*PBR* pour *Pilling and Bedworth Ratio*) défini par :

$$PBR = \frac{\rho_M M_{M_xO_y}}{x m_M \rho_{M_xO_y}} \quad \text{Equation I-1}$$

u

- ❖ M_{MO} désigne la masse moléculaire de l'oxyde,
- ❖ m_M la masse atomique du métal,
- ❖ ρ_{MO} la masse volumique de l'oxyde,
- ❖ M la masse volumique du métal,
- ❖ x est le nombre d'oxygène par les atomes du métal.

Ce Rapport est en effet le facteur de la génération des contraintes mécaniques dites « de croissance » qui apparaissent au cours de la formation du produit de corrosion,

$PBR > 1 \Rightarrow$ le PBR pour Al/Al_2O_3 est égal à 1,28.

Le tableau I-1 [14] résume les trois situations possibles.

<i>PBR</i>	Caractère de la couche
< 1	Couche non couvrante, poreuse
$1 < PBR < 1.5$	Couche couvrante et compacte
$PBR > 1.5$	Couche initialement couvrante et compacte, puis fissurée et poreuse

Tableau I-1 : Prévion du caractère compact ou poreux d'une couche de corrosion sèche en fonction de la valeur du rapport de Pilling et Bedworth [14].

Le tableau I-2 [14] fournit quelques valeurs du rapport de Pilling et Bedworth pour certains systèmes oxyde-métal.

Li ₂ O/Li	MgO/Mg	ZrO ₂ /Zr	NiO/Ni	FeO/Fe	TiO ₂ /Ti	Cr ₂ O ₃ /Cr	Ta ₂ O ₅ /Ta
0.58	0.81	1.49	1.65	1.70	1.74	2.07	2.50

Tableau I-2 : Coefficients de Pilling et Bedworth pour quelques systèmes oxyde-métal [14].

I.2.1.2. Comportements cinétiques à haute température

L'étude des cinétiques d'oxydation est fondamentale car elle permet de suivre l'évolution de la vitesse de corrosion d'un métal ou d'un alliage en fonction du temps [15]. Les deux principales lois cinétiques sont de types linéaire et parabolique ; elles décrivent deux cas limites qui sont [16, 17, 18] :

- ❖ La croissance d'une couche d'oxyde poreuse, caractérisée par un régime *linéaire*, pour laquelle le transport des espèces est assuré par la diffusion à l'état gazeux. La réaction chimique d'oxydation produite à l'une des interfaces (gaz/oxyde et/ou métal/oxyde) en est l'étape limitante. La relation entre la prise de masse de l'échantillon et le temps d'exposition est donnée par :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = k_l * t \quad \text{Equation I-2}$$

dans laquelle

- ❖ **m** est la prise de masse de l'échantillon en gramme,
 - ❖ **S** est la surface de l'échantillon en cm²,
 - ❖ **t** est le temps d'exposition en s,
 - ❖ **k_l** est la constante de vitesse linéaire en g.cm⁻².s⁻¹.
- ❖ La croissance d'une couche d'oxyde dense, caractérisée par un régime *parabolique*, pour laquelle le transport des espèces est assuré par la diffusion à l'état solide. Ce régime correspond à une bonne protection vis-à-vis de l'oxydation. Dans ce cas, la diffusion des espèces au sein d'une couche d'oxyde est l'étape limitante de la réaction de corrosion. La relation entre la prise de masse et le temps d'exposition devient alors:

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = k_p * t \quad \text{Equation I-3}$$

ou

k_p désigne la constante de vitesse parabolique en $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$.

En pratique, comme l'a proposé Pierragi [19], la constante de vitesse parabolique k_p définie ci-dessus est déterminée à partir de la relation I-4

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right) = f(\sqrt{t}) \quad \text{Equation I-4}$$

Dont la représentation est linéaire. Cependant, la courbe ainsi transformée n'est pas toujours complètement linéaire ; la vitesse d'oxydation correspond alors à une combinaison de lois cinétiques simples du type loi complète [20, 21] :

$$t = cnste + \left(\frac{1}{k_l}\right) * \left(\frac{\Delta m}{s}\right) + \left(\frac{1}{k_p}\right) * \left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 \quad \text{Equation I-5}$$

C'est le cas lorsque l'oxydation se produit selon deux mécanismes simultanés :

- ❖ une réaction chimique, décrite par le terme linéaire $\left(\frac{1}{k_l}\right)$, à l'une des interfaces (gaz/oxyde et/ou métal/oxyde).
- ❖ un phénomène de diffusion, décrit par le terme parabolique $\left(\frac{1}{k_p}\right)$.

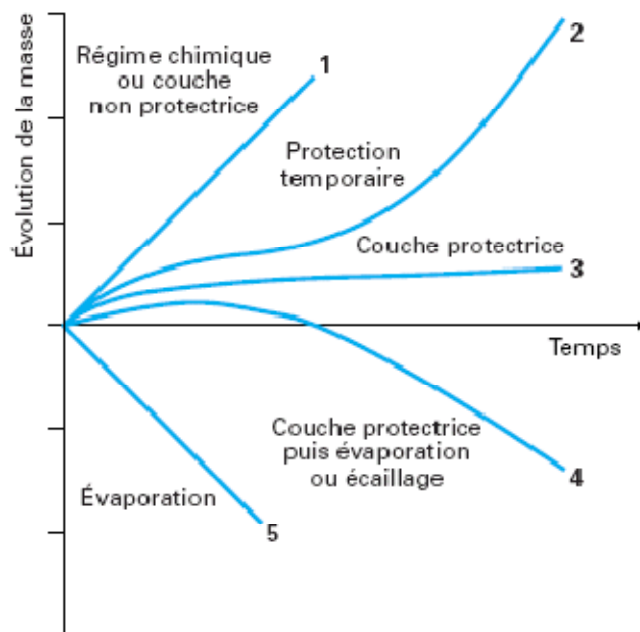


Figure I-3 : Diverses cinétiques de corrosion [22].

I.2.1.3. Mode de croissance de la couche

Lors de l'oxydation, après la phase de germination, une fine couche recouvre le métal et le protège du gaz ambiant. Le phénomène d'oxydation se poursuit alors par diffusion suivant la théorie de WAGNER [16].

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

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

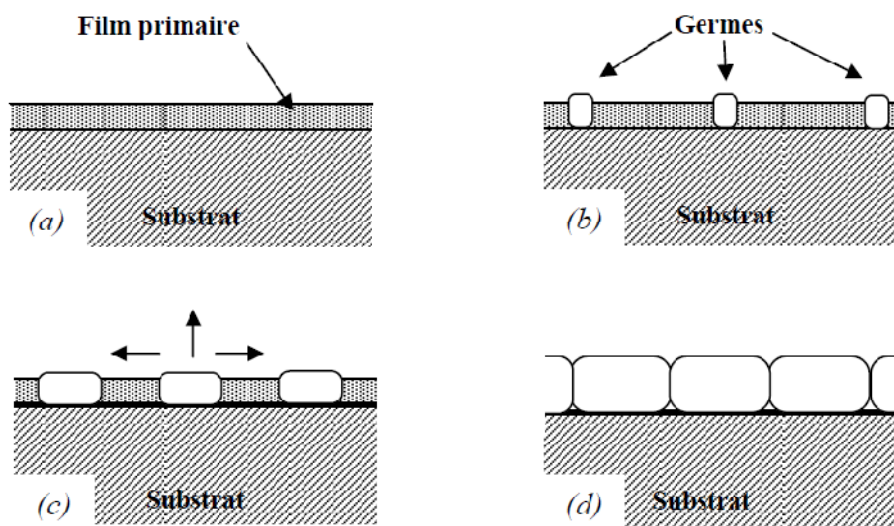


Figure I-4: Processus de formation d'une couche d'oxyde [23].

I.2.1.4. Adsorption du dioxygène et formation des îlots d'oxyde

La molécule de dioxygène O_2 se lie au métal puis se dissocie en deux atomes d'oxygène séparés. Les atomes d'oxygène occupent des sites d'adsorption préférentiels, en général les sites ayant le plus grand nombre d'atomes de métal voisins. La répartition de ces sites dépend de la structure cristallographique de la surface, donc notamment de l'orientation du cristallite (ou grain) [24, 25].

Certains auteurs suggèrent que dans le cas des alliages, les atomes se placent préférentiellement au voisinage des atomes les moins nobles, par exemple le fer dans le cas d'un alliage Fe-Al [26]. Ceci a trois conséquences :

- ❖ la structure du germe d'oxyde naissant s'adapte à la structure du substrat, et notamment à l'orientation du cristal métallique (épitaxie),
- ❖ selon leur orientation, certains germes d'oxyde croissent plus vite que d'autres, le film d'oxyde risque donc de présenter une texture (orientation préférentielle des cristallites),
- ❖ il peut y avoir un réarrangement des atomes de métal par diffusion de surface (le cristallite change de forme), pour réduire l'énergie d'interface, ce qui peut conduire à la formation de facettes ou de stries [27].

Une partie de l'oxygène adsorbé se dissout dans le métal et diffuse (c'est-à-dire que les atomes d'oxygène se glissent entre les atomes du métal et progressent vers l'intérieur de la pièce), ce qui dans certains cas peut conduire à une oxydation interne.

I.2.1.5. Croissance latérale des îlots d'oxyde

Les îlots d'oxyde, très minces, croissent latéralement jusqu'à se joindre. Cette croissance se fait par diffusion de surface [28] ; la vitesse de diffusion dépend donc de la densité atomique de la surface. Ainsi, selon l'orientation cristalline du substrat, certains germes d'oxyde croissent plus vite que d'autres. Le film d'oxyde initial peut donc présenter une texture (orientation cristallographique préférentielle).

I.2.1.6. Croissance du film d'oxyde en épaisseur

Lorsque la couche est adhérente et compacte, l'oxyde isole maintenant le métal de l'atmosphère. Les atomes du dioxygène s'adsorbent donc sur l'oxyde. Lorsque l'oxyde est compact et adhérent, on peut envisager deux mécanismes de croissance :

- ❖ l'oxygène adsorbé sur l'oxyde se dissocie, passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface métal/oxyde, et se combine à cette interface avec les atomes du métal, la création d'oxyde se fait donc à l'interface métal/oxyde : on parle de « croissance vers l'intérieur »,
- ❖ le métal à l'interface métal/oxyde passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface oxyde/gaz et se combine à cette interface avec l'oxygène adsorbé, la

création d'oxyde se fait donc à l'interface oxyde/gaz, on parle de « croissance vers l'extérieur ».

On peut aussi avoir une combinaison des deux, avec l'oxyde qui se forme au milieu de la couche d'oxyde.

On considère couramment que l'oxyde M_nO_2 est un composé ionique O^{2-}/M^{m+} , m respectant la neutralité des charges ($m \times n = 4$); la liaison oxyde est en fait plus complexe, mais cette approximation simplifie les calculs de diffusion. La diffusion des espèces se fait donc également sous forme ionique, essentiellement sous forme interstitielle ou lacunaire; la présence de défauts d'antisites $OM^{m+n'}$ et $MO^{m+n''}$ dans l'oxyde n'est pas envisagée du fait de l'énergie qu'il faudrait pour les créer (on utilise la notation de Kröger et Vink, recommandée par l'Iupac).

I.3. Structure et propriétés des oxydes

La structure et les propriétés physiques des oxydes, dont quelques données figurent dans le tableau I-3 [29,30] déterminent la cinétique d'oxydation à haute température.

I.3.1. Structure cristalline

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

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

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

Un grand nombre d'oxydes trivalents de formule générale M_2O_3 ont la structure du corindon $-Al_2O_3$ (par exemple $-Fe_2O_3$, Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3). Les cations métalliques occupent ici deux tiers des sites octaédriques.

Les spinelles regroupent les oxydes dont la somme des valences des cations vaut +8. Les plus courants correspondent à la formule générale $M^{(II)} M_2^{(III)} O_4$ ($MgAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$). Dans ces composés, les cations occupent les sites tétraédriques et octaédriques du réseau cubique de l'oxygène. Dans le $MgAl_2O_4$ (« spinelle »), par exemple, le Mg occupe des sites tétraédriques et l'Al des sites octaédriques. La magnétite, correspondant à la formule

stœchiométrique Fe_3O_4 , possède une structure de spinelle inverse (FeFe_2O_4) : les ions Fe^{3+} occupent une partie des sites tétraédriques, tandis que les ions Fe^{2+} sont placés sur les sites octaédriques.

Quant aux oxydes tétravalents de formule générale MO_2 , ils ont souvent la structure du rutile (TiO_2 , SnO_2 , MnO_2 , MoO_2). Les ions métalliques occupent alors le centre d'octaèdres constitués par les anions d'oxygène. Ces octaèdres sont disposés de sorte que chaque anion appartienne simultanément à trois d'entre eux. La structure des oxydes de valence plus élevée, de formule générale M_2O_5 ou MO_3 , est normalement plus compliquée [29,30].

Oxyde	Structure cristalline	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition ou de décomposition (°C)	Volume molaire (cm^3/mol)	R_{PB}	Coeff. de dilatation $\times 10^6$	R_{CD}
Li_2O	CaF_2	1700	1200	14.8	0.57		
Cu_2O	cubique	1235	1800	23.8	1.67	4.3	0.23
CoO	NaCl	1935	-	11.6	1.74	15.0	1.07
FeO	NaCl	1420	-	12.6	1.78	12.2	0.80
NiO	NaCl	1990	-	11.2	1.70	17.1	0.97
MgO	NaCl	2800	3600	11.3	0.8		
Al_2O_3	corindon	2015	2980	25.7	1.28		
Cr_2O_3	corindon	2535	4000	29.2	2.02	7.3	0.77
Fe_2O_3	corindon	1565	-	30.5	2.15	14.9	0.97
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	cubique	1457	-	31.5	2.22		
Fe_3O_4	spinelle			44.7	2.10		
TiO_2	rutile	1830	2700	18.8	1.76		
ZrO_2	monocl.	2715	-	22.0	1.57		
Ta_2O_5	ricl.	1800	-	53.9	2.47		
V_2O_5	orthorhomb.	690	1750	54.2	3.25		
MoO_3	orthorhomb.	795	-	30.7	3.27		
WO_3	orthorhomb.	1473	-	32.4	3.39		

Tableau I-3 : Propriétés de quelques oxydes [29,30].

I.4. Alliages alumino- formeurs Fe-Cr-Al

I.4.1. Cas général

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 [31, 32, 33]. 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 δ - Al_2O_3 [34, 35, 31]. Selon Jedlinski, la transition de phase des alumines γ , δ et ϵ en alumine α est à l'origine de fissures dans la couche [36].

I.4.2. Corindon, α - Al_2O_3

Le corindon α - Al_2O_3 cristallise dans le système hexagonal, il a longtemps été considéré uniquement comme un minéral de métamorphisme des bauxites (« émeris » de Grèce, du Salaïr), où il pseudomorphose des cristaux de diaspore ou bien se présente en petits cristaux prismatiques. Il a été reconnu depuis dans les bauxites de karst non métamorphisées comme minéral détritique et comme minéral authigène en association avec la gibbsite en petites masses pierreuses cryptocristallines [37].

I.4.3. Alumine de transition

La famille des alumines de transition est constituée par toutes les alumines obtenues par décomposition thermique des hydroxydes ou oxyhydroxydes d'aluminium, à l'exception de l'alumine α . Chaque structure de départ donne lieu à une filiation thermique différente, des nuances complémentaires apparaissant également pour la boehmite et l'hydrargillite avec la taille des particules, et la cinétique de décomposition. Chaque structure d'hydroxyde passe par au moins deux structures de transition quand la température s'élève avant de parvenir à la structure de l'alumine α . Une structure basse température très désordonnée par la perte d'eau, et au moins une structure haute température mieux ordonnée. Dans la réalité, les inévitables hétérogénéités granulométrique, thermique et cinétique font qu'il est impossible

d'isoler des formes pures. Les principales propriétés des alumines de transition sont dues à leur texture très particulière, leur activité de surface et leur stabilité thermique. Les alumines de transition sont caractérisées par leur porosité.

La décomposition thermique des hydroxydes s'effectue sans modification de dimensions des particules, mais avec une perte de masse importante et une densification de l'alumine, d'où l'apparition d'une porosité et d'une structure différente pour chaque hydroxyde de départ. La structure des formes de transition dépend de la température de décomposition. Au dessous de 800°C environ, la structure découle directement de celle de l'hydroxyde de départ du fait de la faible mobilité des atomes, au-dessus de 800°C la mobilité accrue permet un réarrangement atomique [38, 39, 40].

La phase **gamma** est de type spinelle **AB₂O₄** lacunaire :

- ❖ 32 ions O²⁻ occupent tous les sites dédiés aux ions oxygènes de la structure type spinelle (empilement cubique compact),
- ❖ 211/3 ions Al³⁺ sont répartis sur les 24 sites dédiés aux cations A et B et forment deux types de couche : sur une couche, l'ensemble des sites octaédriques est occupé tandis que sur la deuxième les ions Al³⁺ sont répartis dans les sites tétraédriques et octaédriques,
- ❖ 22/3 lacunes sont distribuées aléatoirement sur les sites tétraédriques.

Les phases **étau** η , **delta** δ et **thêta** θ sont aussi composées d'un sous réseau d'oxygène en empilement cubique compact, avec des distributions différentes d'une phase à l'autre des ions Al³⁺ dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer vers la phase alpha.

La phase **kappa** a une structure orthorhombique, avec des plans compacts d'ions O²⁻, les ions Al³⁺ occupant des sites tétraédriques et octaédriques.

Ces phases peuvent être obtenues par déshydratation partielle des hydroxydes d'aluminium, - Al(OH)₃(gibbsite) ; -Al(OH)₃ (bayerite) ; -AlO(OH) (boehmite), - AlO(OH) (diaspore), ou de l'oxyde hydraté 5Al₂O₃•H₂O (tohdite) [41].

I.4.4. Caractéristiques de l'alumine

L'alumine se distingue des autres céramiques par des propriétés offrant un bon compromis mécanique-thermique-isolation et électrique. L'alumine est l'un des plus rentables et est le matériau le plus largement utilisé dans la famille des céramiques techniques. Les matières premières à partir desquelles cette céramique, de qualité technique et de haute performance est faite, sont facilement disponibles et à un prix raisonnable. Avec une

excellente combinaison de propriétés et un prix attractif, il n'est pas surprenant que l'alumine trouve une très large gamme d'applications [42, 43, 44, 45] notamment

- ❖ une bonne résistance mécanique en compression,
- ❖ une haute rigidité,
- ❖ une bonne dureté et résistance à l'usure,
- ❖ une bonne résistance à la corrosion (flux liquides et gazeux),
- ❖ une bonne stabilité dimensionnelle aux hautes et basses températures,
- ❖ d'excellentes propriétés diélectriques (dans la gamme des courants continus jusqu'aux hyperfréquences),
- ❖ une forte résistance à l'attaque acide et alcaline à des températures élevées,
- ❖ sa stabilité à haute température,
- ❖ son inertie chimique, thermique et ses propriétés de biocompatibilité.

I.5. Effet des éléments d'addition

Observée dans les années 1930, mais utilisée industriellement depuis seulement quelques décades, l'amélioration de la tenue à l'oxydation des alliages chromino- et alumino-formeurs par ajout de faibles teneurs d'éléments dits « réactifs » ou « actifs » est spectaculaire.

Cette amélioration entraîne une réduction de la vitesse d'oxydation (surtout pour les alliages chromino-formeurs) et une diminution de l'écaillage des couches d'oxydes (pour les deux familles). On utilise ainsi industriellement des ajouts d'yttrium, de lanthane, de cérium, de hafnium, beaucoup d'autres éléments ont été testés (Nd, Pr, Yb...), la plupart appartiennent à la famille des lanthanides.

La teneur optimale en élément(s) réactif(s) dépend du système considéré, elle est toujours très faible, elle est de l'ordre de 0,01 à 0,1 % en masse. Les mécanismes proposés pour expliquer l'effet des éléments réactifs (REE pour « *Reactive Element Effect* ») ont donné lieu à de nombreuses controverses [46].

Il est clair aujourd'hui que plusieurs mécanismes agissent toujours simultanément, les plus souvent invoqués sont :

- ❖ l'**ancrage mécanique** de l'oxyde protecteur *via* la précipitation intergranulaire de l'oxyde de l'élément réactif ou d'un oxyde double (YCrO₃, par exemple),

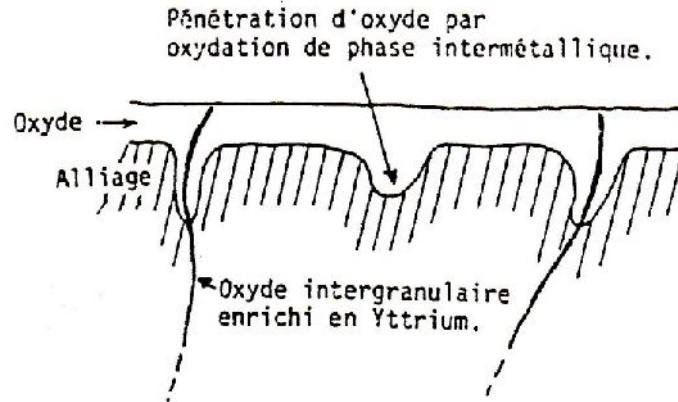


Figure I-5 : Schéma de l'ancrage de la couche d'alumine par présence de précipités riche en yttrium à l'interface métal-oxyde [47].

- ❖ l'**inversion du sens de croissance** de l'oxyde protecteur favorisant la croissance interne par transport d'oxygène. Cette inversion résulterait soit du freinage du transport intergranulaire du cation, soit du blocage de la réaction interfaciale interne (piégeage de dislocations interfaciale),
- ❖ le **piégeage du soufre** par précipitation de sulfures de l'élément réactif autorisant ainsi la formation d'une interface alliage-oxyde « propre ».

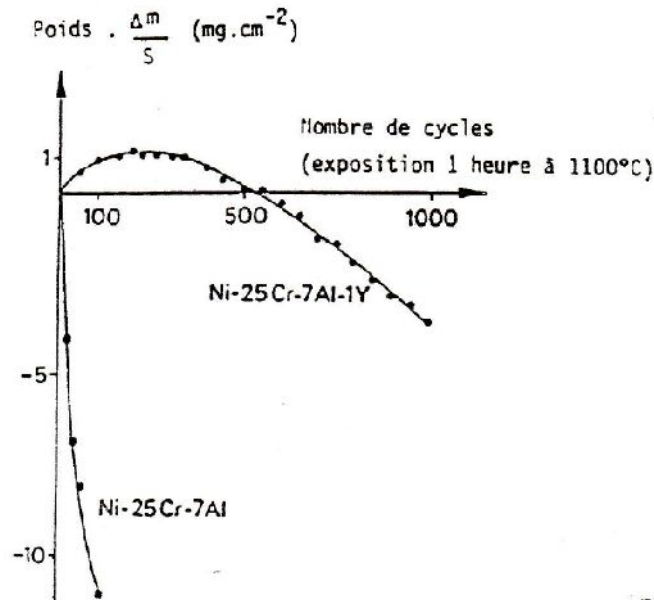


Figure I-6 : Comportement en oxydation cyclique à 1100°C de l'alliage NiCrAl avec et sans Yttrium [48].

I.5.1. Dopage de l'alumine

Nous pouvons classer les cations (étrangers) introduits selon leur degré d'oxydation comme suit :

❖ Les cations isovalents (même degré d'oxydation que Al), les plus couramment rencontrées sont Cr^{3+} , Y^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} et Ti^{3+} . Ces cations ne créent pas de défauts de compensation de charge mais peuvent induire des distorsions de maille cristallographique de l'alumine, donnant ainsi naissance à des dislocations.

❖ Les cations bivalents (degré d'oxydation 2), il s'agit par exemple des ions Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Ca^{2+} qui viennent se substituer à l'ion Al^{3+} de l'alumine, provoquant ainsi un excès de charges négatives dans le cristal. On parle alors d'impuretés de type accepteur qui favorisent par compensation de charge la création de lacunes d'oxygène ou d'ions aluminium en position interstitielle. Les données bibliographiques étant souvent contradictoires, il est difficile pour l'instant, de trancher véritablement entre tous les mécanismes de compensation possibles.

❖ Les cations tétravalents (degré d'oxydation 4), dans l'alumine, on rencontre le plus souvent les ions Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} et Si^{4+} qui sont des impuretés de type donneur. Cette fois-ci, la substitution de l'ion Al^{3+} entraîne un excès de charges positives qui, pour être compensé, doit donner naissance à des défauts de type lacune d'aluminium ou oxygène interstitiel [49].

I.5.2. Effet du manganèse

Le manganèse, ayant une teneur de l'ordre de quelques dixièmes de pourcent, a une très mauvaise solubilité dans la chromine et forme très facilement des oxydes de type spinelle (MnCr_2O_4) dans la partie extérieure de la couche d'oxyde. Cette localisation s'explique notamment par la diffusion très rapide du Mn dans la chromine (diffusion 100 fois plus rapide que celle du chrome) [50]. Ce type d'oxyde permet de réduire la vaporisation des oxydes de chrome (point discuté ultérieurement) mais est beaucoup moins protecteur que la chromine vis-à-vis de l'oxydation à haute température. De plus, les oxydes de type spinelle présentent à 800°C une conductivité électrique sensiblement plus élevée que celle de la chromine [51].

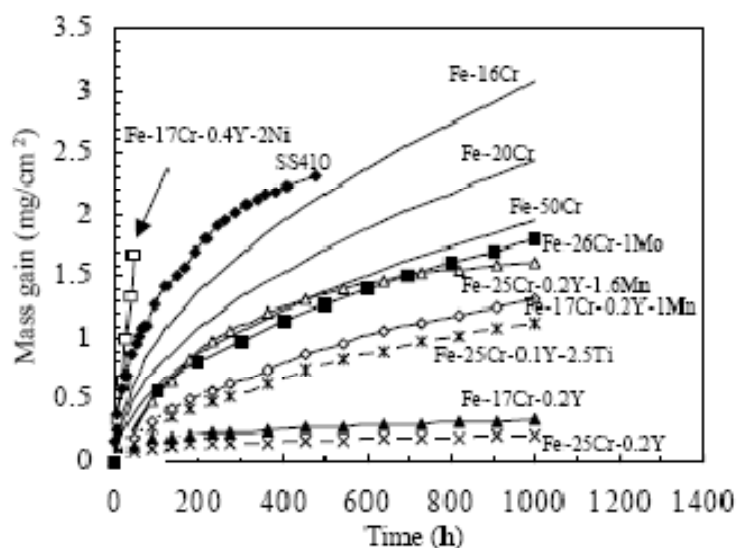


Figure I-7: Cinétiques d'oxydation sous air à 800°C de différents alliages à base de Fer [52].

I.5.3. Effet du silicium et de l'aluminium

L'aluminium et le silicium forment des oxydes thermodynamiquement plus stables que la chromine. Lorsque leur teneur est inférieure à 1%, des précipités d'alumine et de silice peuvent se former à l'interface interne. La présence de ces cristaux permet alors de réduire l'activité de l'oxygène à l'interface métal/oxyde, limitant la diffusion de l'oxygène dans l'alliage. Lorsque la teneur en aluminium et en silicium est supérieure à 1%, ils forment une couche d'oxyde continue et protectrice permettant une nette diminution de la vitesse d'oxydation [53, 54, 55]. Par ailleurs, l'alumine et la silice qui possèdent de très mauvaises propriétés électriques, leur teneur doit être la plus faible possible afin d'éviter la formation d'une couche électriquement isolante. Ceci a conduit récemment au développement de nouvelles nuances contenant de plus faibles teneurs en Al et Si.

La présence de silice dans la couche d'oxyde est également préjudiciable pour la tenue mécanique de la couche d'oxyde lors de cycles thermiques [56], en effet, la silice étant le plus souvent amorphe [57], elle possède un coefficient d'expansion thermique très faible comparé à celui de la chromine ou des oxydes de type spinelle générant alors de fortes contraintes mécaniques dans la couche.

I.5.4. Effet du zirconium

Pandey a étudié l'effet du zirconium sur l'oxydation d'un alliage Fe-15w%Cr-4wt%Al sous air, O₂ et O₂-10%H₂O entre 1000 et 1150°C en condition isotherme et jusqu'à 1300°C en

condition cyclique. En condition isotherme, 1% en poids de zirconium a un effet désastreux sur le comportement cinétique sous air et sous O_2 alors qu'il a un effet bénéfique en présence de vapeur d'eau.

A $1200^\circ C$ et sous air, la teneur de 0,2% en poids de Zr permet d'obtenir une meilleure résistance à l'oxydation en condition cyclique et en condition isotherme, que pour des teneurs de 0,55% en poids et 1% en poids. L'addition de zirconium permet d'augmenter l'adhérence des couches d'oxyde alors que des décollements massifs interviennent sur l'alliage de base. Dans la couche d'oxyde, le zirconium se retrouve à l'intérieur de nodules en compagnie de l'élément fer ou parfois à l'interface externe [58].

Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) montrent que la couche est composée principalement de $\gamma-Al_2O_3$ avec peu de Cr_2O_3 dans le cas de l'alliage dépourvu de zirconium. Les oxydes ZrO_2 et $YCrO_3$ sont détectés dans la couche d'oxyde avec $\gamma-Al_2O_3$ pour les alliages contenant respectivement 1% en poids Zr et 1% en poids Y. Il faut tout de même noter qu'au dessus de $1200^\circ C$ des phénomènes anormaux de croissance de couche sont observés avec la présence d'oxydes de chrome [59].

I.5.5. Effet du magnésium

En plus des éléments réactifs ajoutés aux alliages FeCrAl commerciaux, ceux-ci contiennent un certain nombre d'impuretés qui peuvent affecter de façon significative le comportement à l'oxydation à haute température. Les travaux de Dimiyati [60] ont montré que le magnésium, même présent à une concentration de seulement 80 ppm, peut modifier la composition et la morphologie des couches d'alumine, ceci est observé aussi bien pour des durées d'oxydation de quelques minutes que pour un millier d'heures. Il semble alors, que le magnésium diffuse au travers de la couche d'alumine et qu'il se concentre à l'interface externe où il forme une couche de spinelle $MgAlO_4$.

Un des effets du magnésium associé à son enrichissement à l'interface externe sous la forme d'un spinelle est de favoriser la formation de porosités à l'intérieur de la couche ce qui affecte la croissance de la couche et son adhérence. Toutefois cet élément ne modifie pas fondamentalement le caractère parabolique du régime cinétique de croissance de la couche d'oxyde comme cela est observé lors de la croissance des couches d'alumine pures.

D'autres auteurs ont montré que la structure du spinelle au magnésium peut varier avec le taux d'humidité présent dans l'environnement gazeux lors de l'oxydation à $1000^\circ C$ [61, 62].

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

Enfin, Gurrappa a étudié divers aciers du type MA 956, Kanthal AF et APM, PM 2000 FeCrAl modèle entre 1100 et 1200°C, il en conclue que l'adhérence des couches d'oxyde ne dépend pas seulement du type et de la concentration en élément réactif mais aussi de la présence d'éléments d'alliage mineurs [63].

I.5.6. Effets de l'yttrium

I.5.6.1. Effets de l'addition de l'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 [64]. Selon ces auteurs et pour l'alliage FeCrAl-Y, de 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, alors que la diffusion interne de l'oxygène se poursuit.

Selon Mennicke et al [64], 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. 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 de $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) aux joints de grains dans la couche de l'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-8-(a)) [65], dans le cas des alliages non dopés, la couche d'oxyde présente des grains équiaxes (figure I-8-(b)) [65].

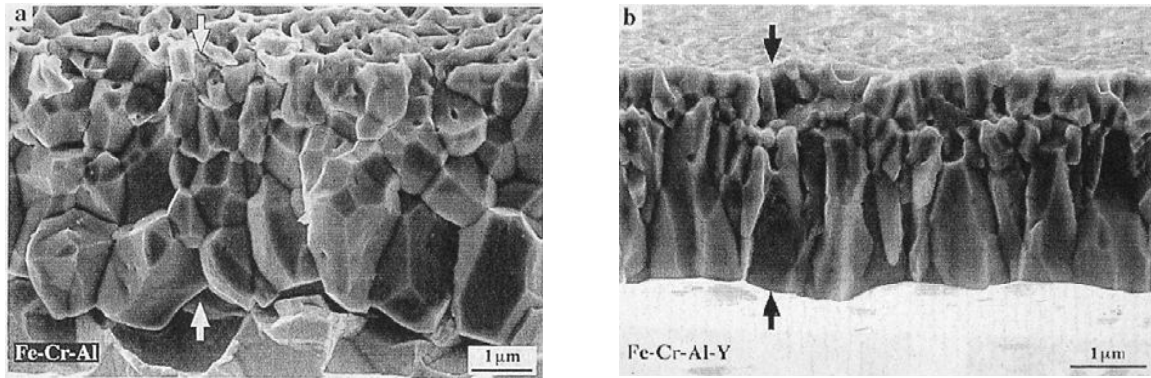


Figure I-8 : Couche d'alumine présente sur la surface de deux alliages Fe-Cr-Al après 100 h d'oxydation à 1100°C ; (a) alliage non dopé ; (b) alliage dopé à l'yttrium [65].

Golightly et al [66] 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 de 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.5.6.2. Effets de l'application d'yttrium sur la surface des alliages aluminiformeurs

Lu et al. [67] ont réalisé le dépôt électrolytique d' 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.5.7. Effet du carbone

Le principal effet du carbone est de rendre la vitesse d'oxydation irrégulière. Le carbone diffuse vers l'interface métal-oxyde et réagit avec l'oxyde pour former du CO ainsi que des lacunes. La présence d'une quantité suffisante de CO dans les lacunes facilite le transport d' O_2 et augmente la vitesse d'oxydation [68].

I.6. Oxydation cyclique

I.6.1. Généralités

Certaines pièces mécaniques sont soumises à des chargements mécaniques et thermiques dans un environnement corrosif. La résistance de ces alliages à ces contraintes dépend en partie de leurs capacités à former une couche d'oxyde protectrice. Un oxyde

protecteur est un oxyde avec une lente cinétique de croissance et une forte adhérence à l'alliage. La cinétique de croissance, ainsi que la nature et la microstructure de l'oxyde formé sont dans un premier temps, étudiées en utilisant des tests isothermes. Ce qui est observé sur les échantillons après refroidissement n'est pas l'adhérence mais l'ampleur de l'écaillage. En effet, il n'est pas possible de déduire directement la quantité de surface écaillée à partir des propriétés d'adhérence de l'oxyde sur le substrat, car l'écaillage dépend également de l'intensité des contraintes (contraintes de croissance et contraintes dues à la différence entre les coefficients de dilatation de l'oxyde et du substrat), ainsi que de l'épaisseur et des propriétés mécaniques de la couche d'oxyde et du substrat métallique[69].

Le chargement thermique étant cyclique, les échantillons peuvent s'écailler à chaque cycle, de ce fait le comportement du matériau en oxydation cyclique est différent de celui en oxydation isotherme.

Durant les trois dernières décennies, l'accent a été mis sur l'étude des performances des alliages à haute température en oxydation cyclique en plus des études isothermes classiques. Le but des essais d'oxydation cyclique est de tester un matériau dans des conditions proches de celles d'utilisation. La rupture mécanique de la couche d'oxyde qui a pour résultat la fissuration et l'écaillage de la couche d'oxyde, est le mode de dégradation dominant. Le moment où l'écaillage se produit dépend d'interactions complexes (température de fonctionnement maximum, fréquence des cycles, temps accumulé à haute température, vitesses de chauffe et de refroidissement et atmosphère) [69].

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

I.6.2. Essais d'oxydation cyclique

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

Un essai d'oxydation cyclique est donc la répétition d'un chargement thermique, il faut donc définir un cycle thermique qui sera appliqué autant de fois que souhaité. Le plus souvent les cycles thermiques utilisés sont constitués de deux rampes de température et de deux paliers (figure I-9) [69].

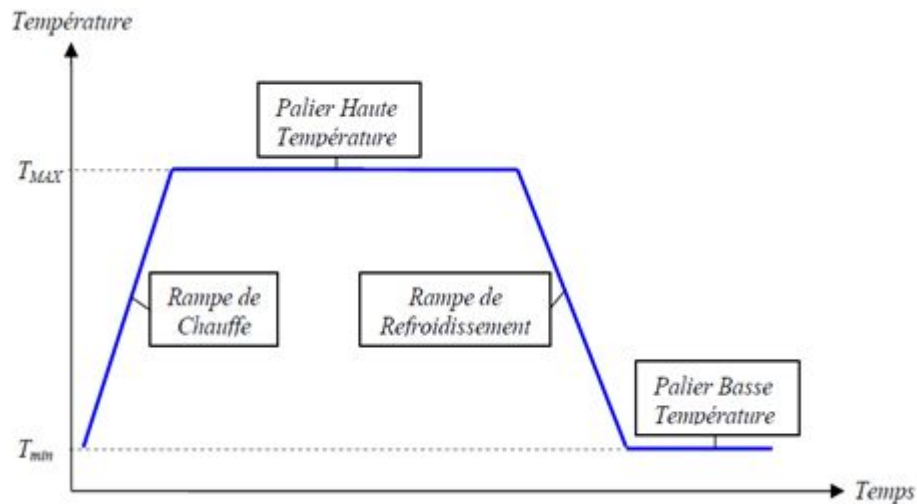


Figure I-9 : Cycle thermique simple [69].

Donc les paramètres à définir pour réaliser un essai d'oxydation cyclique sont les suivants :

- ❖ La vitesse de chauffe,
- ❖ La température du palier chaud,
- ❖ La durée du palier chaud,
- ❖ La vitesse de refroidissement,
- ❖ La température du palier froid,
- ❖ La durée du palier froid,
- ❖ Le nombre de cycles à effectuer.

Pour bien comprendre les différentes grandeurs mesurées via les résultats d'un essai d'oxydation cyclique nous allons dans un premier temps rappeler ce qu'est une réaction d'oxydation puis expliciter le vocabulaire et les notations qui seront utilisés dans la suite de ce document et qui sont les notations classiquement employées.

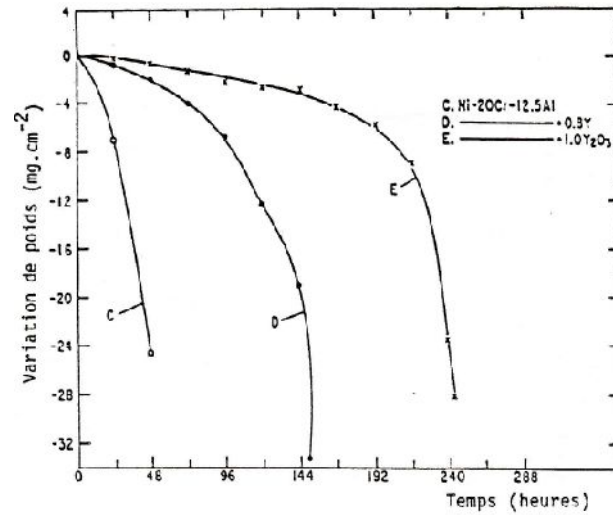


Figure I-10 : Effet de l'addition de l'yttrium dans l'alliage Ni-20 Cr-12,5 Al (déposé sur un substrat), en oxydation cyclique à 1225°C sous air [70].

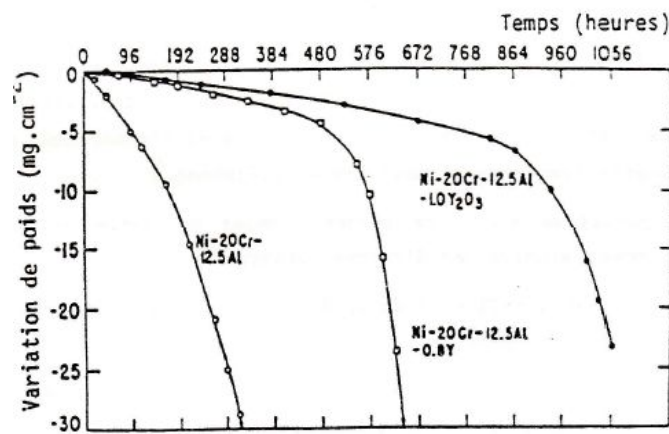


Figure I-11 : Effet de l'addition de l'yttrium dans l'alliage Ni-20 Cr-12,5 Al (déposé sur un substrat) en oxydation cyclique à 1150°C sous air [70].

Les études effectuées à partir d'essais de cyclages thermiques ont montré la nette amélioration du comportement à ce type de sollicitations, particulièrement en présence (ou addition) de l'yttrium, voir figure I-10 et I-11 [70].

CHAPITRE II

Matériaux

et

Techniques

Expérimentales

II.1. Matériau étudié,

II.1.1. Métallurgie de l'alliage utilisé,

II.1.2. Caractéristiques du PM2000,

II.1.3. Avantages du PM2000,

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

II.2. Echantillons et traitements,

II.2.1. Préparation des échantillons.

II.3. Techniques expérimentales,

II.3.1. Caractérisation des échantillons,

II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX),

II.3.1.1.1. Configuration classique,

II.3.1.1.2. Préparation de l'échantillon pour l'analyse DRX,

II.3.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (FTIR),

II.3.1.2.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse FTIR,

II.3.1.3. Spectroscopie de Photoélectrons par rayons X (XPS),

II.3.1.3.1. Principe,

II.3.1.3.2. Préparation de l'échantillon pour l'analyse XPS,

II.3.1.4. Microscopie Electronique à Balayage(MEB),

II.3.1.4.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse MEB.

II. 1. Matériau étudié

II.1.1. Métallurgie de l'alliage utilisé

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

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

Tableau II-1: Composition massique du PM2000.

Le PM2000 est fabriqué par métallurgie des poudres suivant la procédure décrite sur la figure **II-1**. Après obtention des poudres métalliques par atomisation de l'alliage suivant la méthode Osprey, une opération de «pre-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 thermo-mécanique (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.

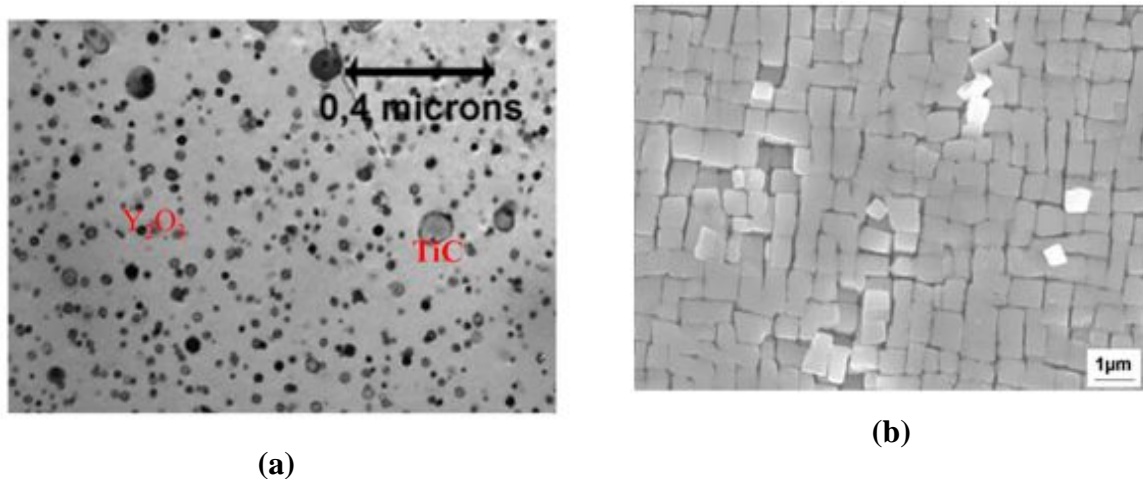


Figure II-2 : Microstructure obtenue par microscopie électronique à balayage de superalliages ;(a) Cas du PM2000 [71], (b) Cas des alliages CMSX4 [72].

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 $1 \times 1 \text{ (cm}^2\text{)}$, $1 \times 2 \text{ (cm}^2\text{)}$ et l'épaisseur ; $1,0 \pm 0,1 \text{ mm}$ (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, 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 $T = \pm 02 \text{ K}$.

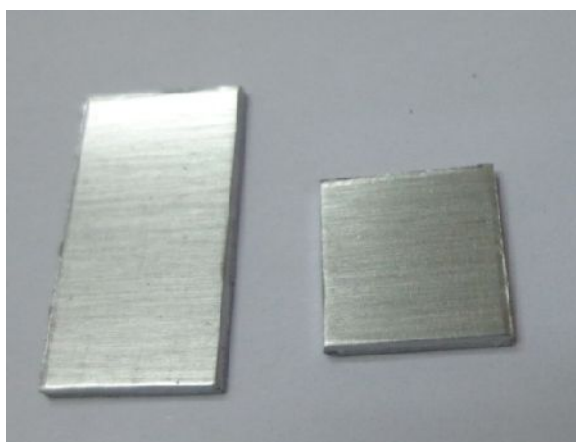


Figure II-3: Echantillons découpés aux dimensions de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ et $1 \times 2 \text{ cm}^2$.

II.3. Techniques expérimentales

II.3.1. Caractérisation des échantillons

Les méthodes d'investigations employées dans ce travail sont la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage dotée d'une analyse EDX, la spectroscopie FTIR et la spectroscopie XPS.

II.3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

II.3.1.1.1. Configuration classique

La caractérisation des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) générés par une anticathode de cuivre ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) sur un appareil PANalytical X'Pert ProMRD, 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 (équation II-1):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \text{Equation II-1}$$

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.

II.3.1.1.2. Préparation de l'échantillon pour l'analyse DRX

Après traitements thermiques des échantillons aux différentes températures, ils ont été fixés sur un porte échantillon à l'aide d'une scotch double face (figure II-4), et placés dans le diffractomètre pour réaliser le spectre DRX.

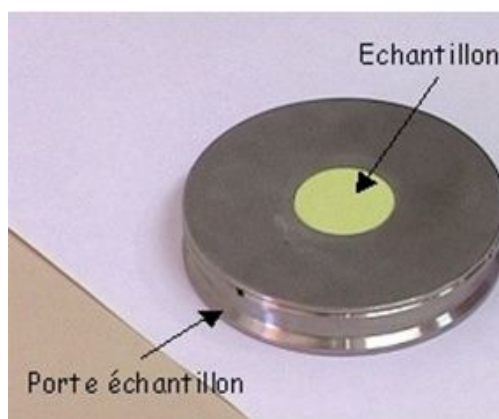


Figure II-4 : Échantillon de poudres dans le support du diffractomètre.

II.3.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, ou de transmission d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions présentes dans le matériau. Les spectres IR ont été obtenus en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer (figure II-5) à une résolution de 8cm^{-1} . La technique Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée dans le mode de transmission dans la gamme $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Pour chaque échantillon, 120 scans ont été utilisés.



Figure II-5 : Spectromètre Perkin-Elmer.

II.3.1.2.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse FTIR

Après oxydation des échantillons à différentes températures (figure II-6), 0.02-0.05 mg d'oxydes a été gratté. L'oxyde a été ensuite comprimé avec 0.2 g de KBr à froid sous presse isostatique (CIP) 150MPa, afin d'obtenir une pastille d'épaisseur 200 à 250 μm . Les spectres de transmission ont été obtenus en divisant le signal transmis à travers la pastille (I) par le signal de mesure à travers une ouverture de mêmes dimensions (I_0). Tous les spectres infrarouges sont des rapports d'absorbance (équation II-2) en fonction des nombres d'ondes incidentes.

$$A = -\log(I/I_0)$$

Equation II-2



Figure II-6 : Échantillons oxydés 7 heures à 700°C (973 K).

II.3.1.3. Spectroscopie de Photoélectrons par rayons X (XPS)

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

Un spectromètre XPS K-alpha a été utilisé pour vérifier qualitativement et quantitativement la composition des différents composés pulvérulents, les spectres ont été traités à l'aide du logiciel Thermo Advantage V5.27. Les photoélectrons sont excités à l'aide d'un rayonnement monochromatique Al K α comme source d'excitation, recueilli à $\frac{1}{401}$ par rapport à la normale de la surface et détecté par un analyseur hémisphérique. La taille de la tache de la source XPS de l'échantillon est de 200 μm , et l'analyseur est utilisé avec une énergie de passage de 150 eV pour les spectres de Survey et 20 eV pour les spectres d'accumulation des niveaux de base. La pression est maintenue en dessous de 10^{-8} Torr pendant la collecte des données, et les énergies de liaison (E_b : énergies de bending) pour les pics obtenus sont rapportés au signal C1s de C-H, qui est fixé à 285,0eV, les mesures XPS sont faites avec une incertitude d'environ 0,1 eV à 0,2 eV.

II.3.1.3.1. Principe

L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. Chaque photon X incident a la même énergie $h\nu$, comme le faisceau est monochromatique

(h étant la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde lumineuse incidente). Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique.

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

$$E_L = h \cdot \nu - E_C \quad \text{Equation II-3}$$

dans laquelle

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

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

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

II.3.1.3.2. Préparation de l'échantillon pour l'analyse XPS

L'échantillon est collé ou fixé à l'aide de lames sur un support. Ce support contenant un ou plusieurs échantillons est mis sous ultravide.

II.3.1.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

En utilisant les paramètres de réglage suivant :

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

II.3.1.4.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse MEB

Après les traitements thermiques à différentes températures, l'échantillon est fixé dans le porte échantillon, puis introduit dans l'appareil.

CHAPITRE III

Résultats

Expérimentaux

III.1. MEB et analyse EDX,

III.2. Analyse des spectres de diffraction des rayons X,

III.3. Caractérisation des alumines de transition des alliages PM2000 oxydés,

III.4. Résultats XPS,

III.4.1. Interprétation des spectres XPS,

III.4.1.1. Pics Al2p,

III.4.1.2. Pics O1s,

III.4.1.3. Pics Fe2p,

III.4.1.4. Pics Cr2p,

III.4.1.5. Pics Si2p,

III.4.1.6. Pics Mg1s,

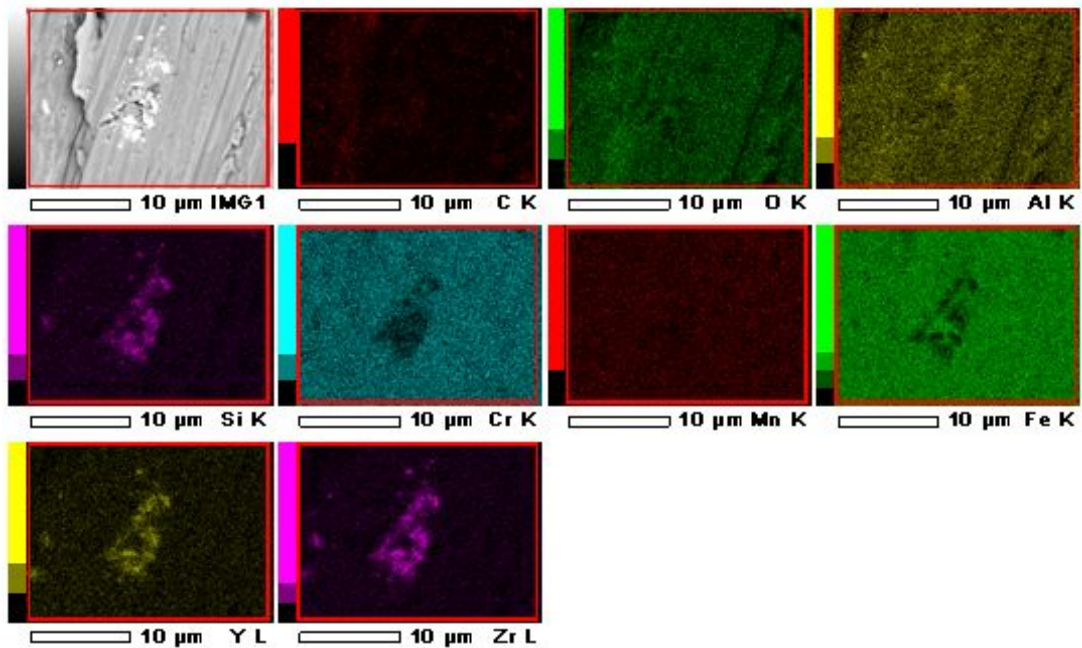
III.4.1.7. Carbone de contamination (adventice).

III.5. Oxydation cyclique.

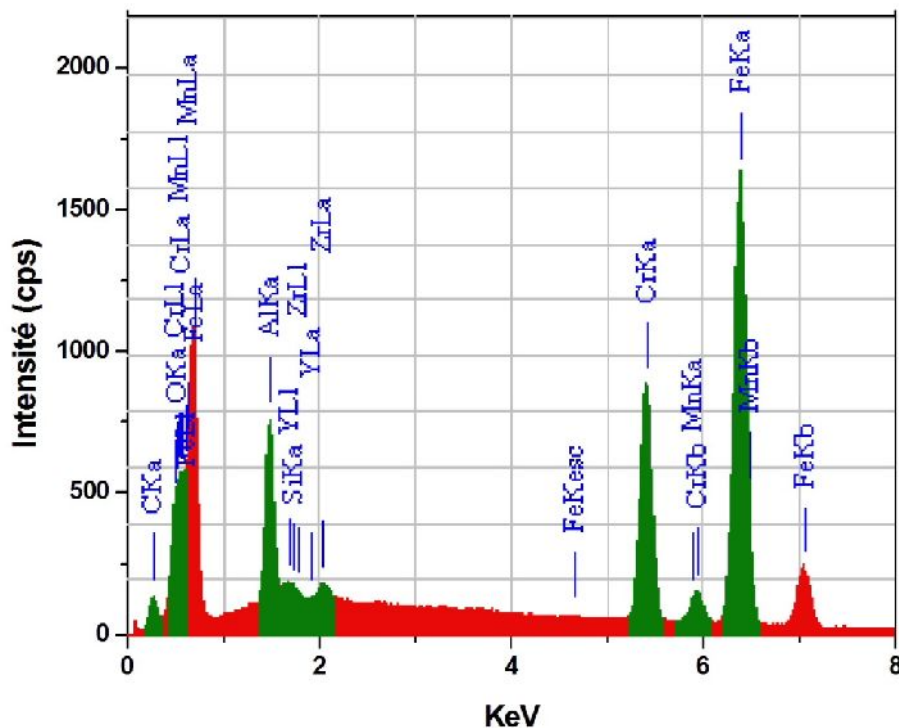
III.1. MEB et analyse EDX

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

Pour les études qualitatives de la composition des couches d'oxydes formés, les analyses dispersives d'énergie de rayons X (EDX), été utilisés. La figure **III-1-(a)** représente la surface du superalliage de départ, et la figure **III-1-(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-1 : Images MEB (a), et analyses EDX du PM2000 brut de réception (b).

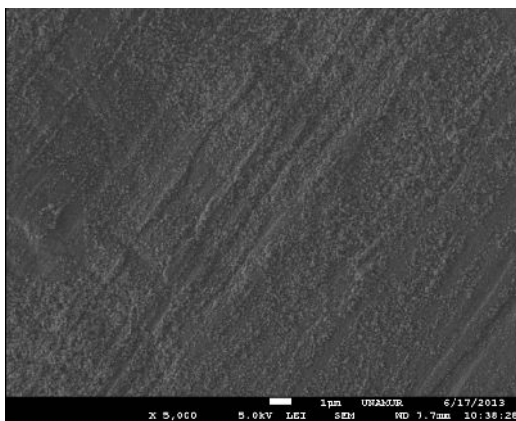
Elément	(KeV)	Masse %	Erreur %	Atome %	K
C K	0.277	5.06	0.07	17.84	1.3356
O K	0.525	2.61	0.07	6.91	6.8959
Al K	1.486	5.59	0.08	8.77	2.9281
Si K	1.739	0.02	0.07	0.03	0.0147
Cr K	5.411	19.40	0.15	15.79	22.9403
Mn K					
Fe K	6.398	66.12	0.23	50.11	68.1806
Y L	1.922	0.08	0.23	0.04	0.0591
Zr L	2.042	1.12	0.19	0.52	0.8788
Total		100.00		100.00	

Tableau III-1 : Composition obtenue par l'analyse statistique du spectre EDX du PM2000 brut de réception.

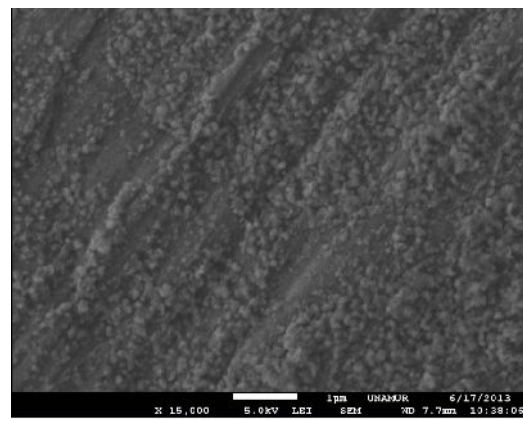
Des différences significatives dans la morphologie ont été observées par MEB, en fonction de la température d'oxydation. La figure **III-2-(a)** montre que les nodules se forment au cours des premiers stades de l'oxydation, ils sont constitués d'oxydes enrichis en Al, Fe, Cr, Si, ou Mg. Les oxydes de Fe/Cr ont été détectés pour des températures comprises entre 873 et 1073K. Les fissures et les porosités sont observées à 1073K, comme le montre la figure **III-2-(b)**. Notons que ces observations sont compatibles avec celles trouvées dans la littérature [73-74-75].

En plus de α -Al₂O₃ (détectée par diffraction XRD), la figure **III-2-(c)** montre l'alumine métastable qui est clairement observée à 1173K, elle se présente sous forme d'oxyde "lamellaire", et est reconnu pour se propager vers l'extérieur par diffusion des anions d'Al contrairement à γ -Al₂O₃. La présence de ce type de particules a été mise en évidence par analyse des spectres de diffraction des rayons X, elles correspondent à γ -Al₂O₃. Il est bien établi [76-77] que le taux de croissance de l'alumine métastable est de deux à quatre fois plus élevé que celui de l'alumine stable, ceci entraîne la consommation plus rapide de l'aluminium et donc la diminution substantielle de la durée de vie des composants. La surface externe de l'oxyde métastable est très différente de celle des grains denses d'alumine alpha équiaxes.

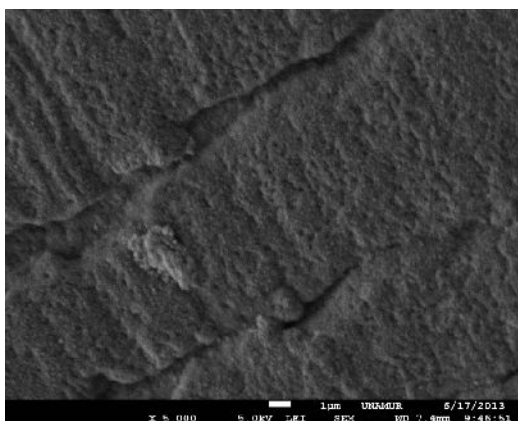
En ce qui concerne la morphologie de l'oxyde obtenu à 1473°C, (voir figure **III-2-(d)**), on observe une microstructure poreuse, très différente de celle observée dans le cas des échantillons a, b, c. les grains d'alumine présentent une microstructure résultant de colonies se développant en morphologie vermiculaire et renfermant des porosités interconnectés.



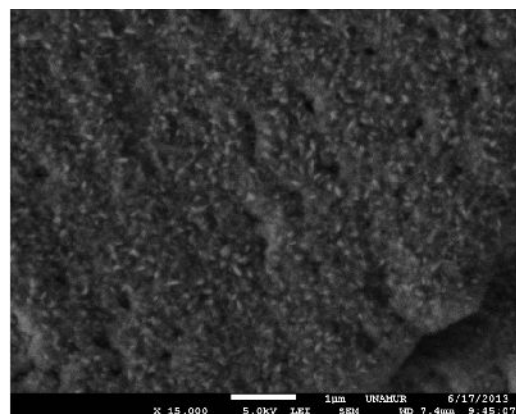
(a₁)



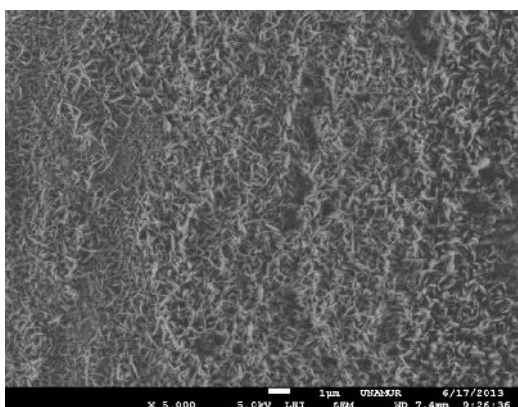
(a₂)



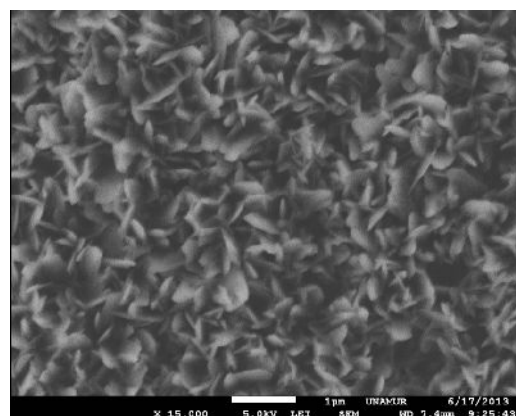
(b₁)



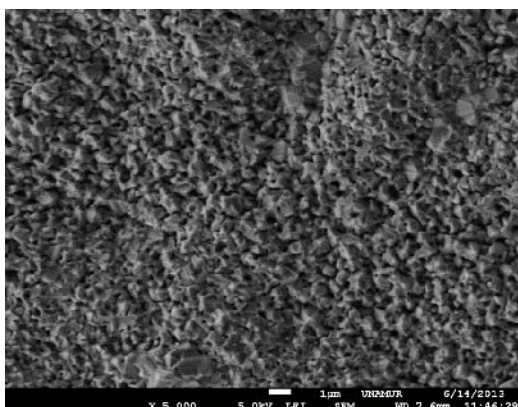
(b₂)



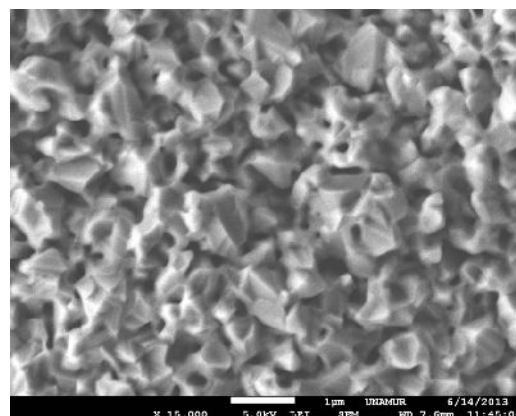
(c₁)



(c₂)



(d₁)



(d₂)

Figure III-2: Morphologie typique des échelles de surface de PM2000 après 7 h d'exposition à 873K (a), 1073K (b), 1173K (c) et 1473K (d).

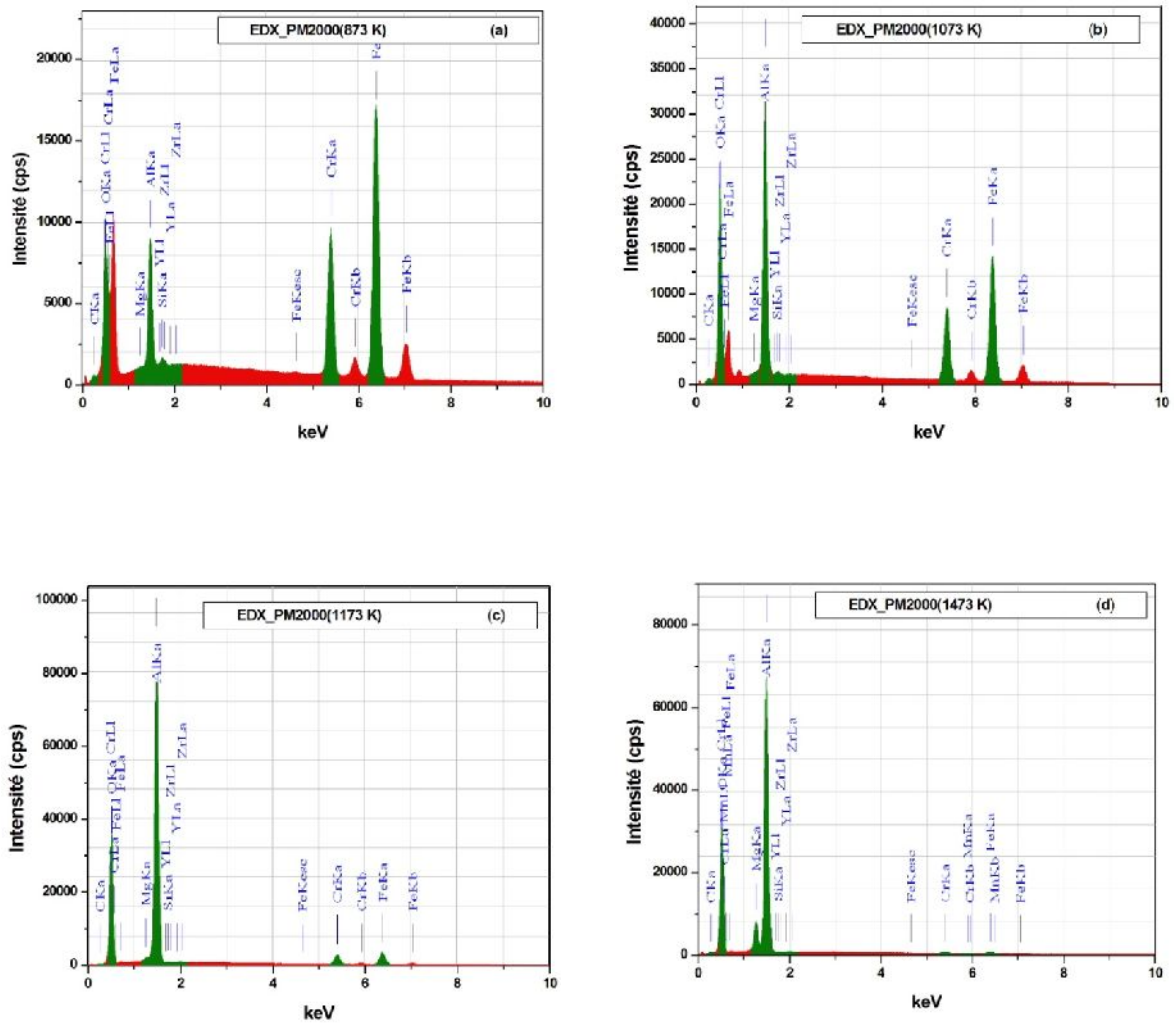


Figure III-3: Analyse EDX de PM2000 oxydé à 873K (a), 1073K (b), 1173K (c) et 1473K(d).

Les données des analyses EDX révèlent l'effet de l'oxydation. Les résultats sont rapportés dans le tableau III-2. des films d'oxydes préparés.

Un exemple de spectres EDX de PM2000 oxydé à 1473K est indiqué sur la figure III-3-(d), la présence de Mg apparaît plus importante aux températures élevées; dans la couche $\text{-Al}_2\text{O}_3$, sa diffusion à l'interface externe est visible aux températures supérieures à 1273K [78].

Elément	(kev)	Atome%, PM2000, 873 K	Atome%, PM2000, 1073 K	Atome%, PM2000, 1173 K	Atome%, PM2000, 1473 K
C K	0.277	4	5	2	1
O K	0.525	15	38	55	59
Mg K	1.253	1	1	1	5
Al K	1.486	11	21	34	34
Si K	1.739	1	0	0	0
Cr K	5.411	17	9	3	1
Fe K	6.398	52	26	5	1
Y L	1.922			1	0
Zr L	2.042				0
Rapport Al/O		0.709	0.560	0.618	0.578

Tableau III-2 : Composition et stœchiométrie des films minces obtenus par l'analyse statistique des spectres EDX.

La figure III-4, 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, Al₂O₃ devient prédominant.

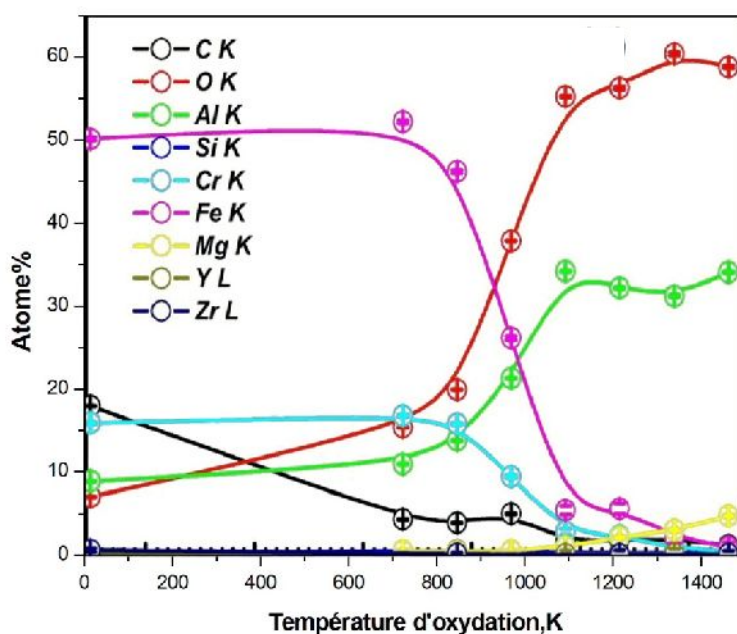


Figure III-4: Analyse EDX des échantillons PM2000 brut de réception et oxydé.

III.2. Analyse des spectres de diffraction des rayons X

Le PM2000 à base de Fe-Cr-Al présente une matrice ferritique (α -Fe) comme le montre la figure III-5-(a), avec des dispersions d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 et de ZrO_2 .

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 [79]. 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 pré-existants, 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).

Deuxièmement, à 1173K, le spectre XRD de la figure III-5-(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 $(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$, Cr_2O_3 .

Troisièmement, à plus haute température (supérieure à 1373K), il n'y a plus que l'alumine alpha (figure III-5-(c)).

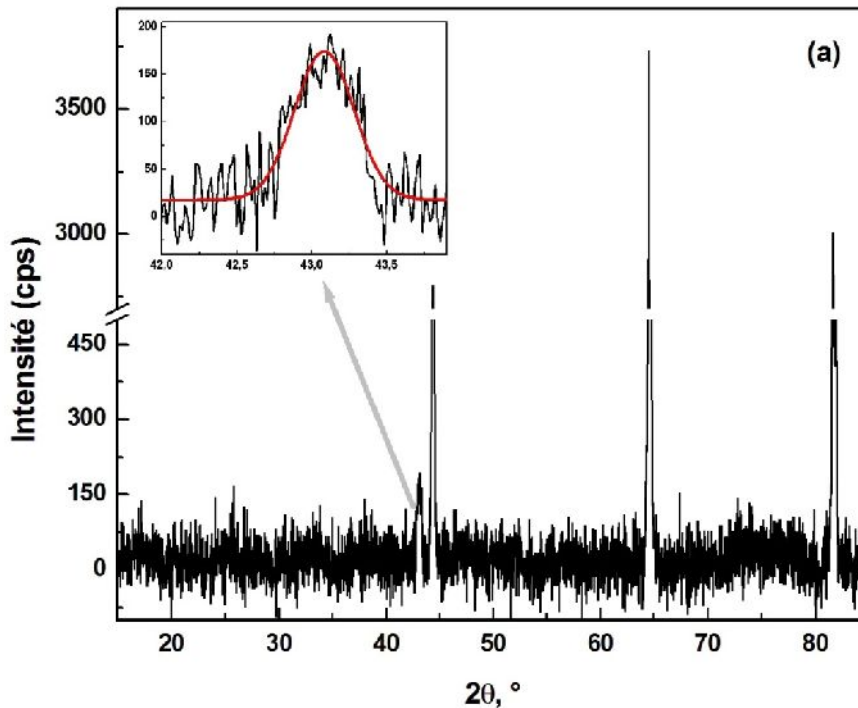


Figure III-5-(a): Diagramme DRX de l'alliage PM2000 brut de réception.

Les informations sur la taille des cristallites (D) pour les composés (γ - Al_2O_3) ont été obtenues à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à l'aide de la formule dite de Scherrer [80]:

$$D = 0,94\lambda / \beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)} \quad \text{Equation III-1}$$

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 $\theta_{(hkl)}$ et $\beta_{(hkl)}$ 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.

III.3. Caractérisation des alumines de transition des alliages PM2000 oxydés

Les signatures spectrales FTIR des formes α - Al_2O_3 et des alumines de transition ont été étudiées dans la littérature en utilisant des simulations expérimentales et théoriques [81-84]. Il est maintenant possible de détecter la présence d'alumines de transition, et peut-être leur nature, sur des échelles d'oxydes formés par oxydation d'alliages alumino-formeurs. A cet effet, les échantillons de PM2000 brut de réception et oxydés à différentes températures (de 873K à 1473K à l'air et pendant une durée de 7 heures) ont été étudiés par spectroscopie IR. Les spectres FTIR sont représentés les figures III-6. Sur la figure III-7-(a) relative à une oxydation à 873K et dans l'intervalle du nombre d'onde [400-1000] cm^{-1} , on peut constater qu'il s'agit d'une structure mal cristallisée, elle est caractérisée par une large bande sans pic mince apparent. Cette signature est celle de l'alumine gamma, la large bande s'étendant dans

la gamme de 400 à 700 cm^{-1} indique l'existence d'une structure amorphe désordonnée et pleine de défauts).

Le spectre FTIR obtenu après oxydation à l'air pendant 7h d'un échantillon de PM2000 à 1073K (figure **III-7-(b)**) diffère du précédent, les pics qui apparaissent indiquent la présence d'une phase mieux cristallisée, la présence de l'alumine alpha est également détectée dans ce spectre. Les pics principaux à 459, 595 et 656 cm^{-1} peuvent être attribués à Al-O en mode d'étirement de la structure octaédrique, les bandes autour de 715 cm^{-1} et 1072 cm^{-1} sont liés à Al-O en mode d'étirement de tétraèdre et symétrique de flexion d'Al-O-H respectivement. Les bandes d'absorption larges entre 900 et 1100 cm^{-1} sont affectés aux vibrations O-H de déformation. Ainsi, la transformation de l'état amorphe à l'alumine alpha peut être identifiée à partir de la disparition des bandes à 720 et 1072 cm^{-1} , en raison des différences dans les sites de cations d'aluminium et de la distribution de l'hydrogène dans ces oxydes [85-87]. La présence d'oxydes de fer ou des mélanges d'oxyde de fer et d'aluminium peut rendre ce spectre plus complexe. La surface extérieure de l'alumine formée sur PM2000, après 7h d'oxydation à 1073K dans l'air a été observée par MEB (figures **III-2-(b)**), la morphologie de l'alumine est caractéristique d'alumines de transition. Cependant, nous ne pouvons pas dire s'il s'agit d'alumine delta ou thêta (ou même d'un mélange de deux formes) qui sont présentes à cette température. Les spectres des figures **III-7-(c)** et **III-7-(d)**, relatifs à des alliages oxydés à 1173 et 1373K indiquent clairement la présence d'alumine alpha. Ainsi, la spectroscopie infrarouge dans la gamme de 400-1000 cm^{-1} , peut être utilisée comme un outil rapide et facile pour distinguer la présence des phases d'alumine de transition sur les matériaux oxydés à haute température, elle permet également l'identification des phases , , ainsi que les alumines .

L'alumine alpha est clairement identifiée par les spectres des figures **III-7-(c)** et **III-7-(d)**. Cela a permis de différencier clairement les alumines de transition de l'alumine α et, parmi les alumines de transition, à différencier le spectre infrarouge caractéristique des phases - à partir de celle de la phase [85-86]. Le pic observé à $\sim 873\text{cm}^{-1}$ est du aux vibrations hors plan de flexion ($\nu_4\text{-CO}_3^{2-}$) de carbonate.

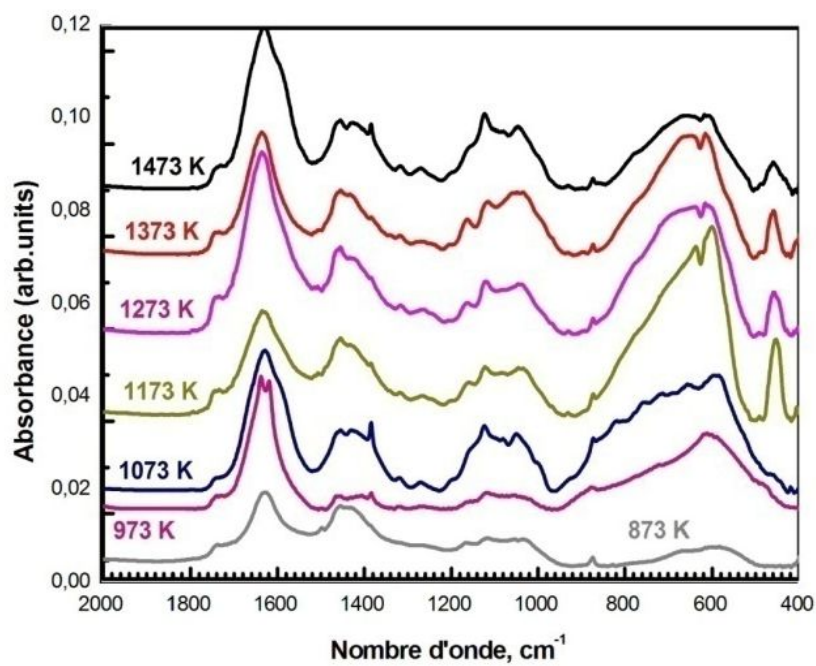


Figure III-6: Spectres FTIR de PM2000 oxydé à différentes températures allant de 873K jusqu'à 1473K.

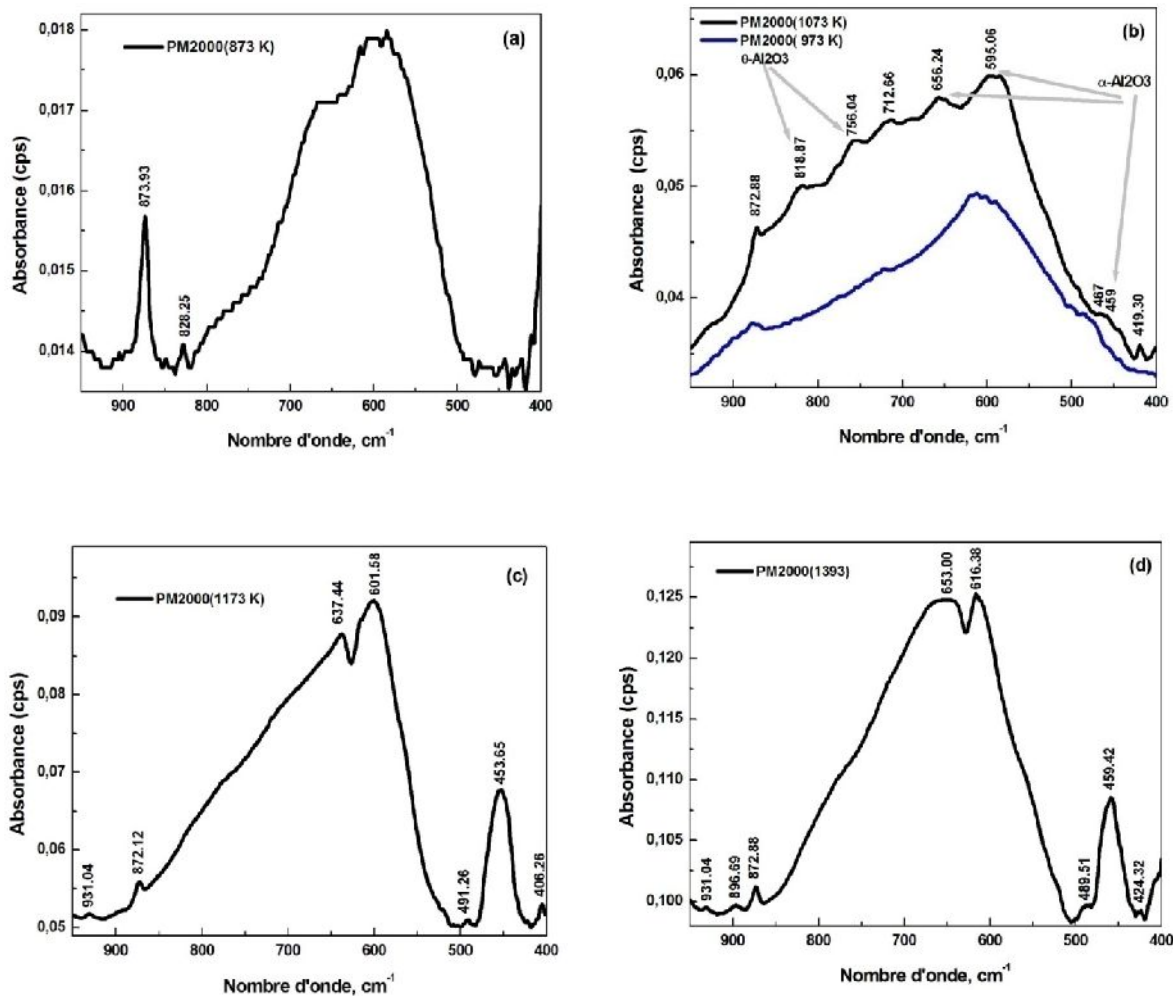


Figure III-7 : Spectres FTIR de PM2000 oxydé à 873 K (a), 973 K et 1073 K (b), 1173 K (c), et à 1373 K (d).

III.4. Résultats XPS

La spectroscopie de photons de rayons X est sensible à la composition chimique et l'environnement local des atomes dans la structure cristalline, ce qui se traduit par des modifications de l'énergie de liaison et apparition de plusieurs bandes associées à différents environnements chimiques. Dans la littérature, l'analyse XPS de Al, Fe, Cr, Mg, et Si ont été réalisées et interprétées pour les bandes caractéristiques O1s, Al2p, Fe2p, Cr2p, Mg1s, Si1s et C1s. Les données des bandes XPS ont été comparées avec les valeurs rapportées dans la littérature [88-94]. Les spectres photoélectrons X des oxydes natifs, des oxydes de Fe-Cr, des alumines de transition et de l'alumine alpha ont été étudiés par analyses XPS de chaque échantillon (PM2000 brut de réception, et oxydé entre 873 et 1473K).

La figure III-8 représente les spectres XPS appelé Survey ou sonde générale, chaque spectre révèle des pics pour O1s, Al2p, Fe2p, Cr2p, Mg1s, Si2p et C1s, indiquant la présence de O, Al, Fe, Cr, Mg, Si, C, ...à divers état (oxydes, hydroxydes, carbure, ...).

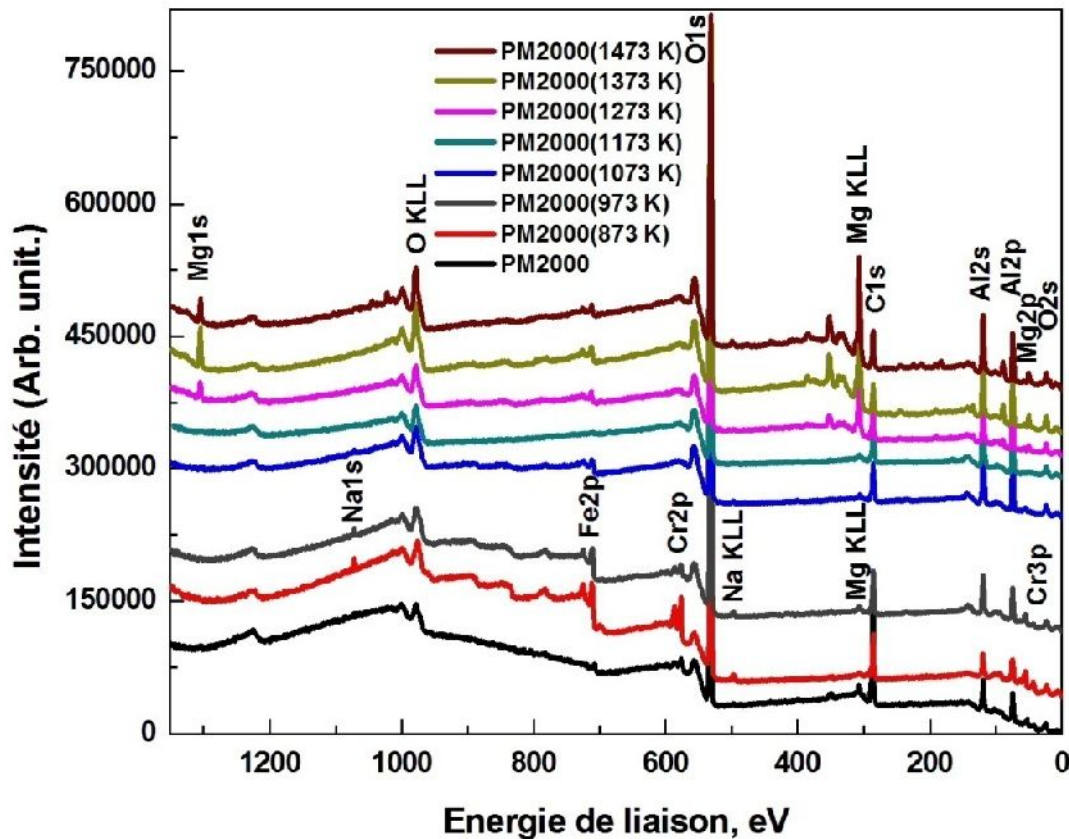


Figure III-8 : Spectres Survey XPS de PM2000 brut de réception et oxydé.

III.4.1. Interprétation des spectres XPS

III.4.1.1. Pics Al2p

Les spectres XPS Al2p pour le PM2000 traité et non traité sont représentés dans les figures III-9-(a-b), III-10-(a-b-c). Une double bande est observée pour le PM2000 brut de réception, la première est située à 74,83 eV (FWHM 1.90eV), elle correspond à l'état d'Al-O, la seconde située à 72.30 eV (FWHM 3.36 eV) correspond à l'état métallique de l'aluminium (noté Al-M). La bande Al2p de l'alliage oxydé à 873 K (figure III-9-(a)), révèle l'existence d'un seul pic, situé à 75.06 eV (FWMH 2.22 eV); qui correspond à la forme de l'alumine-gamma (comme analysée par spectroscopie FTIR). À 1273K, le pic situé à 74,25eV (FWMH:

1,67 eV) est relatif à γ -Al₂O₃ et celui situé à 74,82eV (FWMH 2.56 eV) correspond à α -Al₂O₃ (figure III-9-(b)). Les résultats obtenus pour la valence Al2p, pour ces alliages montrent que les variations des énergies de liaison sont dans un intervalle d'incertitude d'environ 1eV, ce qui est en bon accord avec les observations antérieures [88, 91, 92].

L'évolution des pics α -Al₂O₃ Al2p est représenté sur les figures III-10-(a) et III-10-(b), pour une température croissante de 873 à 1473K, à la température de 1373K, les pics α -Al₂O₃ sont symétriques, la position BE est égale à 74,45 eV (FWHM 1,97 eV).

La décomposition des pics XPS (figure III-10-(b)) liées aux bandes d'énergies Al2p est utilisée pour estimer le pourcentage d'évolution de la phase d'alumine alpha thermique entre 873 et 1473K (figure III-10-(c)), cette tendance peut être divisée en trois parties :

Tout d'abord, et pour des températures comprises entre 873 et 1073K, le pourcentage est faible et ne dépasse pas 15%, cette partie correspond à la formation de l'alumine gamma et des oxydes de Fe-Cr, entre 1073 et 1173/1273K, cet état de fait est corroboré par une forte pente, on assiste à une croissance significative de l'alumine thermique et de l'alumine θ , pour les températures comprises entre 1173/1273 et 1473 Kil y a formation de l'alumine

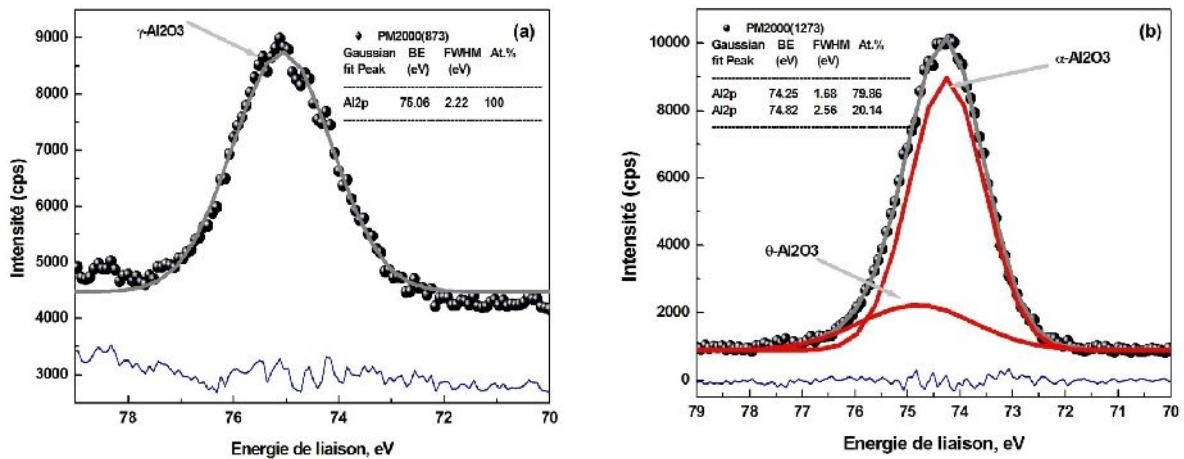


Figure III-9: Pics Al2p du PM2000 oxydé

(a) à 873K (1 seul pic)

(b) à 1273K (décomposé en 2 pics).

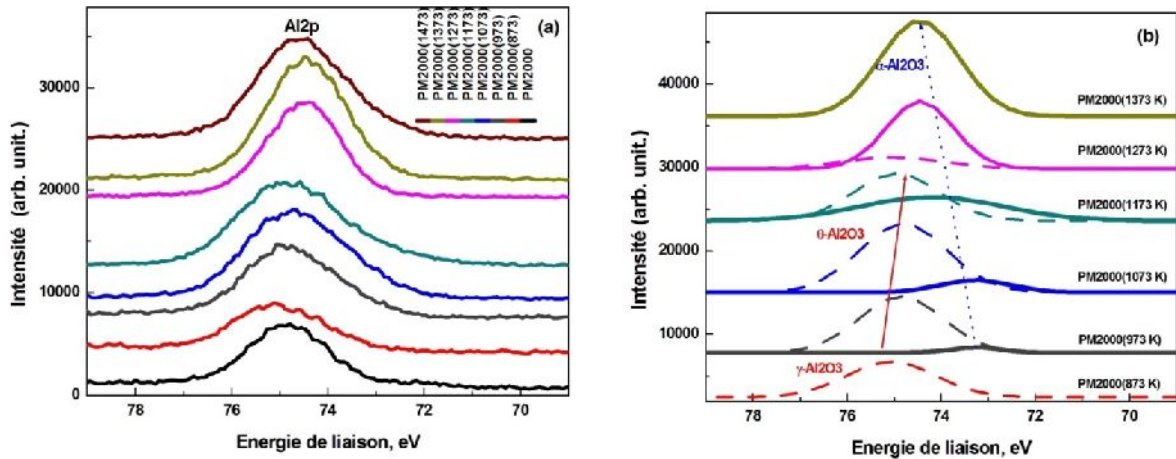


Figure III-10-(a, b): Spectres XPS Al2p du PM2000 traités et non traités (a), spectres XPS Al2p décomposés du PM2000 (b).

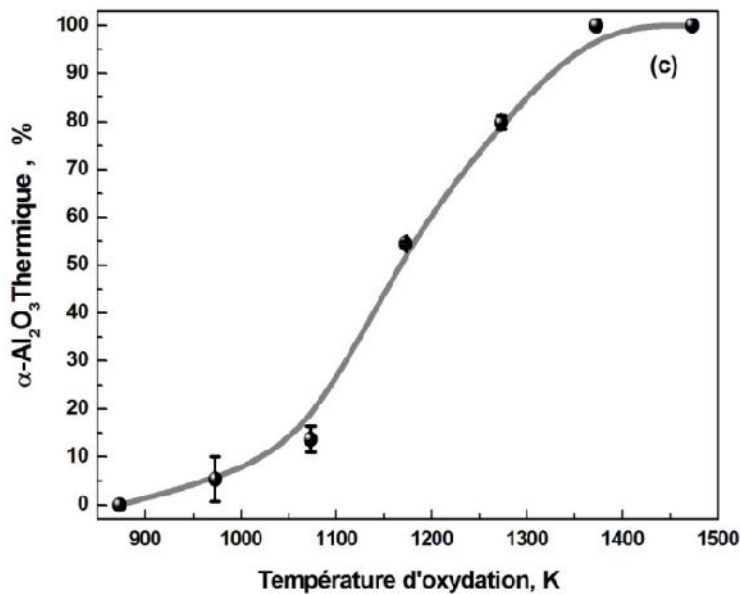


Figure III-10-(c): Variation du pourcentage de la phase d'alumine alpha thermique entre 873 et 1473K (c).

III.4.1.2. Pics O1s

Les pics O1s sont moins symétrique (comparativement aux pics Al2p), ils sont plus complexe et plus sensible aux différents états des minéraux. En fait, la bande O1s est très importante en raison de son intensité, ce qui lui permet d'être plus sensible et donc plus exploitable. Selon la littérature [88-91], cette bande peut être décomposée en plusieurs parties, la bande O1s correspondant à des oxydes (Fe, Cr) est situé à environ 529 eV, celle

correspondant à des oxydes d'alumine est situé à environ 531eV et correspondant aux groupes OH se situe à 532 eV environ, et la bande O1s qui indique la présence des mélanges amorphes contenant H₂O est située à environ 533,5eV.

La figure **III-11-(a)** représente les pics O1s de PM2000 traités et non traités, sur cette figure on remarque que ces pics présentent des différences significatives en fonction de l'état du composé.

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

A 873K (figure **III-11-(b)**), lorsque le pic est décomposé, celui à 529,69eV (FWHM 1,28 eV) indique la présence des oxydes du (Fe, Cr) [93-94], le pic situé à 531,67 eV (FWHM 2,11 eV) indique la présence des oxydes d'alumine de transition (de la forme $-Al_2O_3$), et la bande O1s indiquant la présence de groupes hydroxyles est situé à 532,80 eV (FWHM 1,50 eV). Le pic situé à 1073K (figure **III-11-(c)**), lorsqu'il est décomposé, indique la présence de l'alumine de transition, il est situé à 531,43 eV (FWHM 2,83 eV), celui situé à 529 eV (FWHM 1,91eV) indique la présence de l'oxyde (Fe, Cr), l'alumine de transition et l'oxyde (Fe, Cr) sont présents avec des taux de 94,3% et 5,7% respectivement. Pour le PM2000 oxydé à 1373K la figure **III-11-(d)** montre un large pic situé à 531,14 eV (FWHM 2,12 eV), indiquant la présence de l'alumine alpha avec un taux de ~ 96%, on note par ailleurs, la présence d'un petit pic qui se situe à 532.11 eV (FWHM 1.45 eV), cette bande étant liée à la présence des groupe OH.

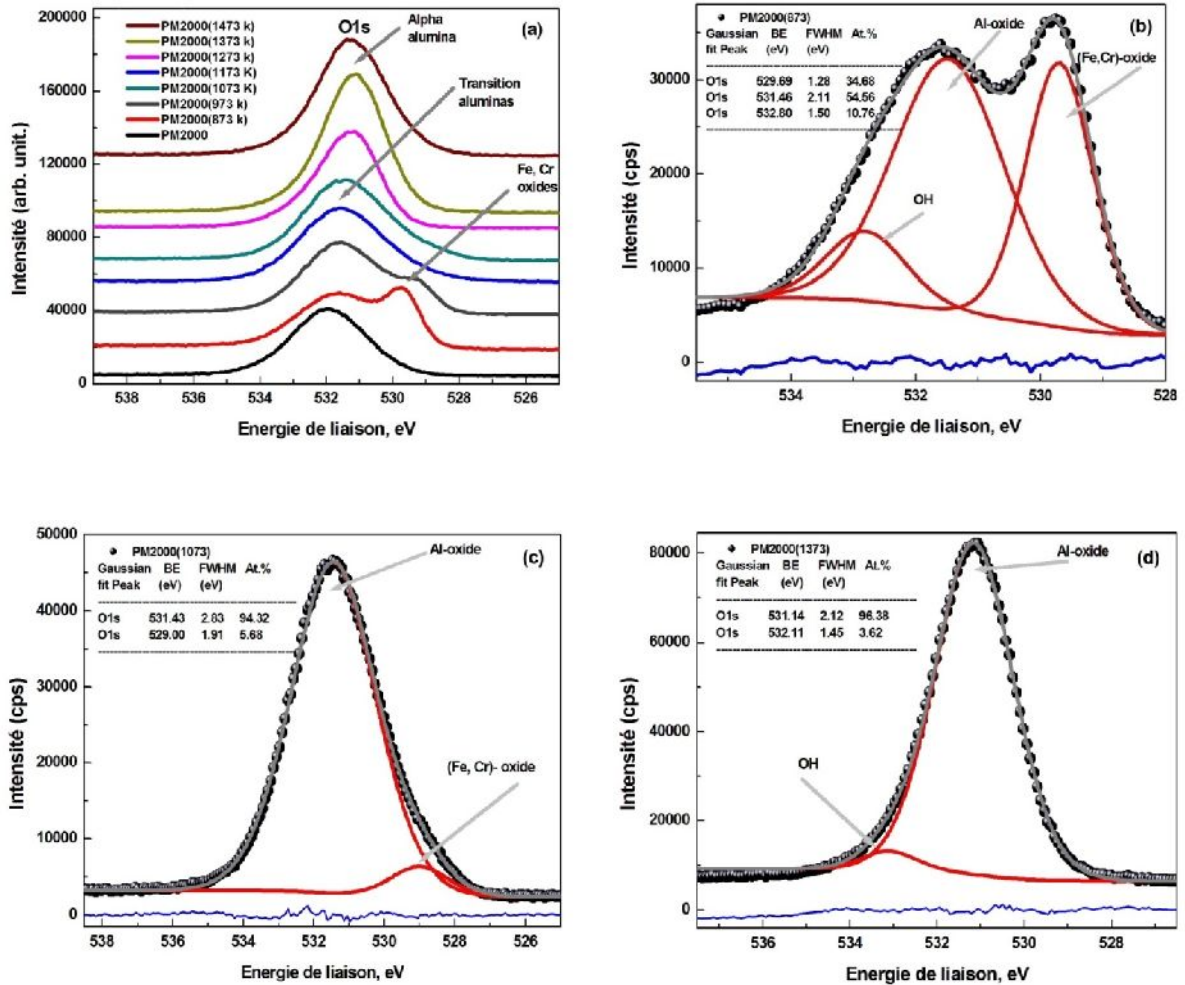


Figure III-11: Spectres XPS dans la région O1s pour le PM2000 brut de réception et traités à différentes températures (a), pics O1s décomposés de PM2000 oxydé à 873 K (b), 1073 K (c), et 1373 K (d).

III.4.1.3. Pics Fe2p

L'état d'oxydation du fer des oxydes formés à différentes températures d'oxydations peut être obtenu à partir des spectres Fe2p (figure III-12). Les positions des pics Fe2p_{3/2} et Fe2p_{1/2} sont principalement donnés aux positions BE à 710,5 et à 724,0 eV respectivement, ceci est en excellent accord avec les valeurs trouvées dans la littérature indiquant la présence en surface des maghémite-magnétite mixte [95-97]. La présence de pics supplémentaire (appelés satellites) est relative à la raie Fe2p_{3/2}. Dans le cas du Fe₂O₃, le satellite Fe⁺³ doit se produire à 719 eV, alors que pour FeO, le satellite Fe⁺² apparaît à 715,5eV. Pour l'état de valence mixte de Fe₃O₄ (Fe³⁺: Fe²⁺ = 2: 1), les deux satellites s'additionnent de telle sorte que

la région spectrale entre les lignes principales $Fe2p_{3/2}$ et $Fe2p_{1/2}$ devient lisse [93-97]. Pour tous les échantillons, les pics $Fe2p$ ont une forme asymétrique.

Dans le spectre de PM2000 brut, les pics correspondant au fer métallique se situent à 706,93 eV et 707,89 eV, le satellite est quand à lui situé à 720,16 eV, le pic $Fe2p_{3/2}$ des oxydes natifs est situé à 711,33 eV. Lorsque le PM2000 est oxydé à 873K et 973K, les bandes correspondant à $Fe2p_{3/2}$ et $Fe2p_{1/2}$ sont assez larges, les pics sont décalés à ~711eV et 724eV respectivement, le satellite situé à 719,22 eV est bien défini. A 1473K, les énergies de liaisons des pics $Fe2p_{3/2}$ et $Fe2p_{1/2}$ se situent à environ 714eV et 725eV respectivement, la décomposition du spectre entre 716 et 725eV, donne un satellite qui se situe à 720 eV, ces pics indiquent la présence de $\alpha-Fe_2O_3$.

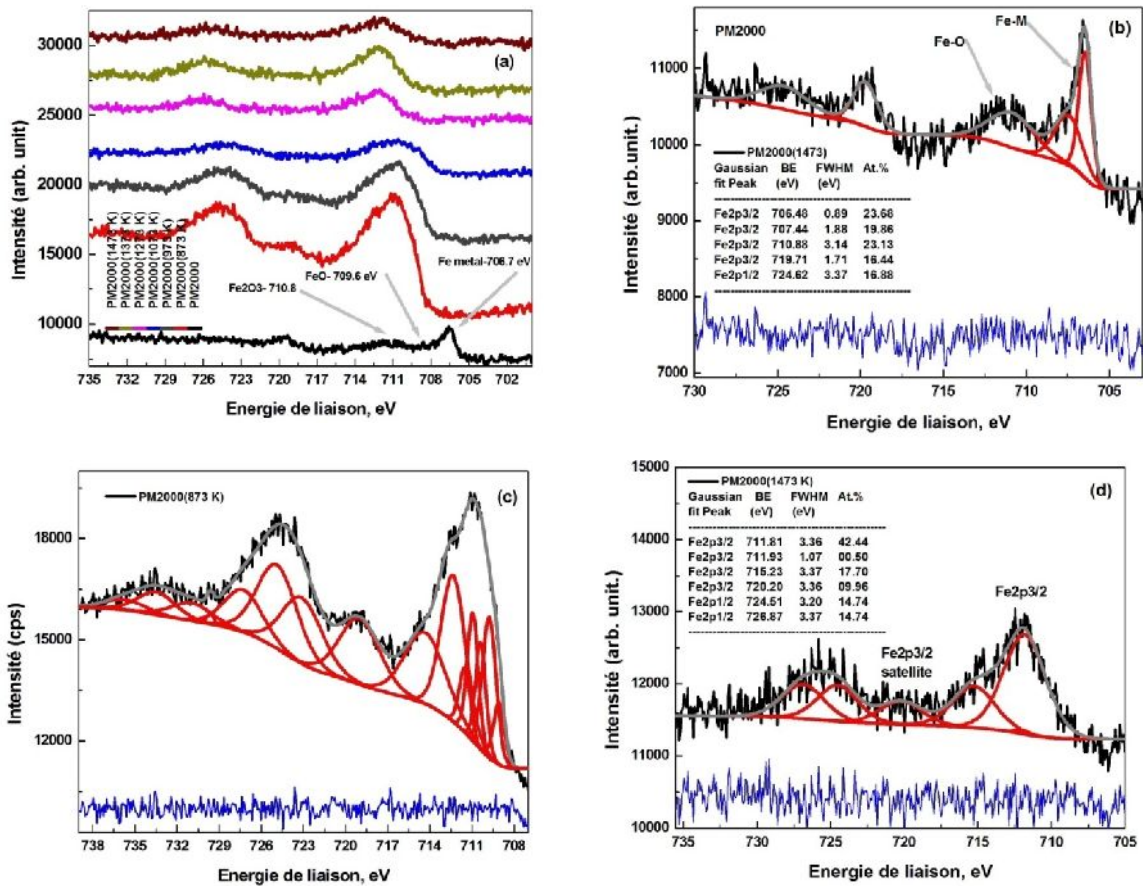


Figure III-12: Spectres XPS dans la région $Fe2p$ pour PM2000 brut de réception et traités à différentes températures (a), pics $Fe2p$ décomposés de PM2000 oxydé à 1473 K (b) et (d), pics $Fe2p$ décomposés de PM2000 oxydé à 873 K (c).

III.4.1.4. Pics Cr2p

L'état d'oxydation des oxydes de Cr formés à différentes températures d'oxydations peuvent être dérivées à partir des spectres de Cr2p représentés dans la figure III-13. Les pics observés à 577 eV et 586,5 eV, ils indiquent les états Cr2p_{3/2} et révèlent la présence de Cr₂O₃. Un satellite du pic Cr2p_{3/2} chevauche avec la bande BE de Cr2p_{1/2} dans Cr₂O₃. Les pics situés à 577.6 eV et 586,38 eV sont attribués aux bandes Cr2p_{3/2} et Cr 2p_{1/2} respectivement. Les positions du pic de la ligne principale Cr2p_{3/2} et Cr2p_{1/2} correspondent à 775 eV à 582 eV et 582 à 590eV respectivement, ceci est en excellent accord avec les valeurs de la littérature [98-99], dans tous les échantillons, les pics Cr2p ont une forme asymétrique.

Dans le spectre de PM2000 brut, les pics correspondant au chrome métallique situés à 574,39 eV et 575,02 eV sont identifiés, on note la présence d'un pic Cr2p_{3/2} qui correspond aux oxydes natifs, il est situé dans la gamme de 576 à 579 eV. Lorsque l'oxydation est réalisée aux températures de 873K et 973K, le spectre correspondant aux bandes Cr2p_{3/2} et Cr2p_{1/2} sont significatifs et situé dans la gamme de 576 eV à 580 eV et de 584eV à 590 eV respectivement (figure III-13-(a) et III-13-(b)). L'existence de Cr₂O₃ est révélée par un pic situé à 579,60 eV, pour les oxydations à des températures supérieures à 1073K, ces bandes deviennent négligeables.

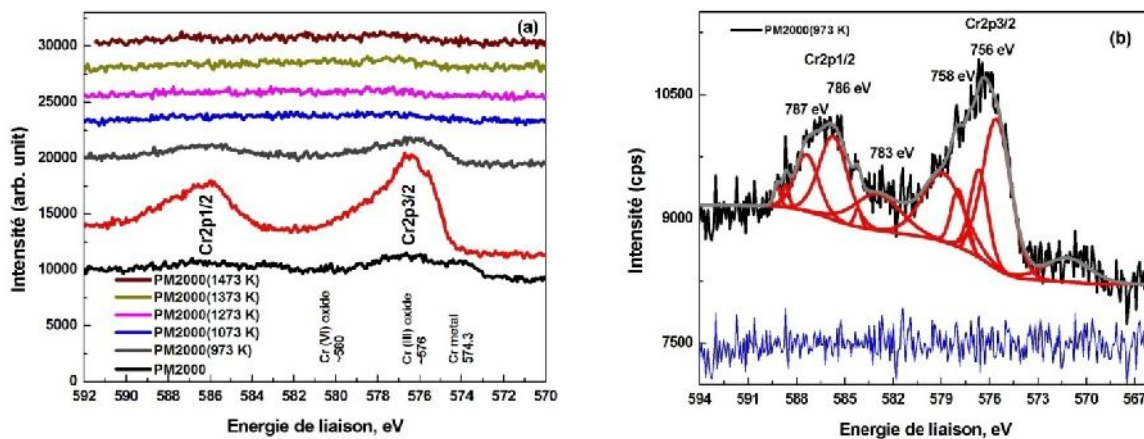


Figure III-13: Spectres XPS dans la région Cr2p pour PM2000 brut de réception et traités à différentes températures (a), pics Cr2p décomposé de PM2000 oxydé à 973 K (b).

III.4.1.5. Pics Si2p

L'oxyde de silicium et le carbure de silicium sont trouvés par les positions des pics XPS (les bandes Si2p) à 99,4 eV, 103,5 eV et 100,3 eV respectivement. Les pics obtenus se situent à 100,87 eV et 97,75 eV (figure III-14), ceci montre qu'il y a présence de SiC et éventuellement de Si, ce composé est tout à fait stable [100-101]. La silice a un effet néfaste sur le comportement de l'alumine de densification en particulier au cours de l'étape intermédiaire de frittage (de 1473 à 1673K).

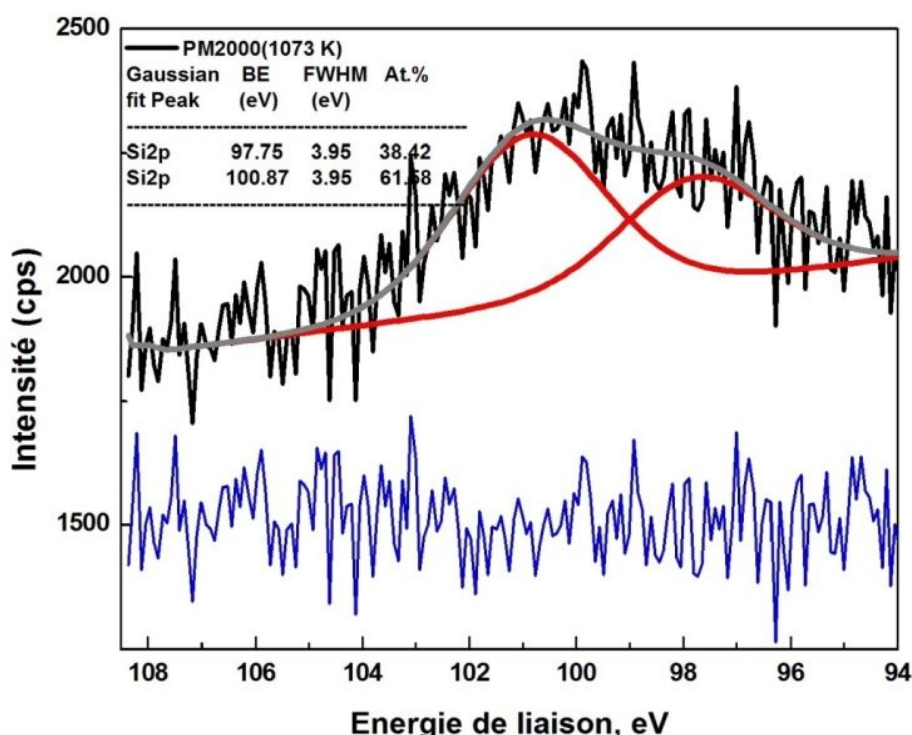


Figure III-14: Pics Si2p décomposée de PM2000 oxydé à 1073 K.

III.4.1.6. Pics Mg1s

Comme mentionné plus haut, la présence de magnésium semble plus importante quand la température est supérieure à 1273K. Sa diffusion à l'interface externe est favorisée pour les températures les plus élevées, cela est clairement observable sur la figure III-15. Le dopage par Mg de l'alumine alpha, améliore la densification et élimine la porosité résiduelle [102], des travaux montrent que les ajouts de Mg uniformément répartis sur la poudre d'Al₂O₃ de

taille nanométrique n'auront aucun effet sur la phase de transition à , ils entraînent l'augmentation du taux de densification de l'étape rapide de frittage [103].

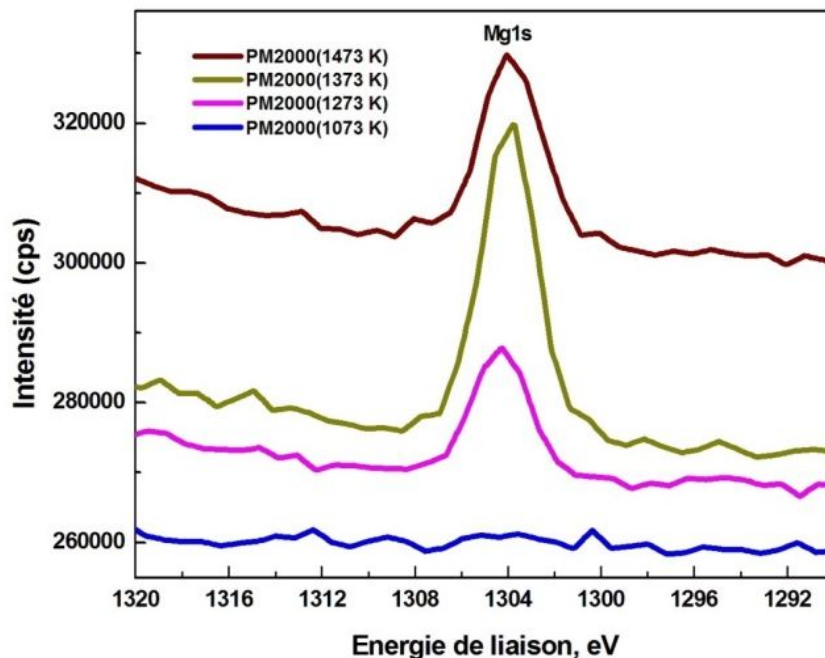


Figure III-15: Spectres XPS dans la région Mg2p de PM2000 oxydé aux températures allant de 1073 à 1473K.

III.4.1.7. Carbone de contamination (adventice)

Une fine couche de matériau carboné se trouve généralement sur la surface de la plupart des échantillons exposée à l'air, cette couche est généralement connue en tant que carbone de contamination (adventice). Même de petites expositions dans l'atmosphère peuvent produire ces films, le carbone de contamination est généralement constitué d'une variété d'espèces d'hydrocarbures avec de petites quantités d'oxygène à la fois des liaisons simples et une fonctionnalité doublement lié. Sa présence sur des surfaces se traduit sur le spectre XPS par l'existence d'une BE correspondant à C1s et situé à 285,0 eV [104]. La décomposition du signal C1s dans le domaine (oxydation de PM2000 à 873-1473K) entraîne aussi des bandes (figure III-16-(a) et III-16-(b)). Le pic à ~ 285,0 eV est associée à l'énergie de liaison des atomes de carbone dans C-C/C-H aromatique, et le pic à 288.55 eV peut être

attribuée à l'énergie de liaison (du groupe carboxylique (O-C=O), qui est en bon accord avec les résultats de la littérature [105].

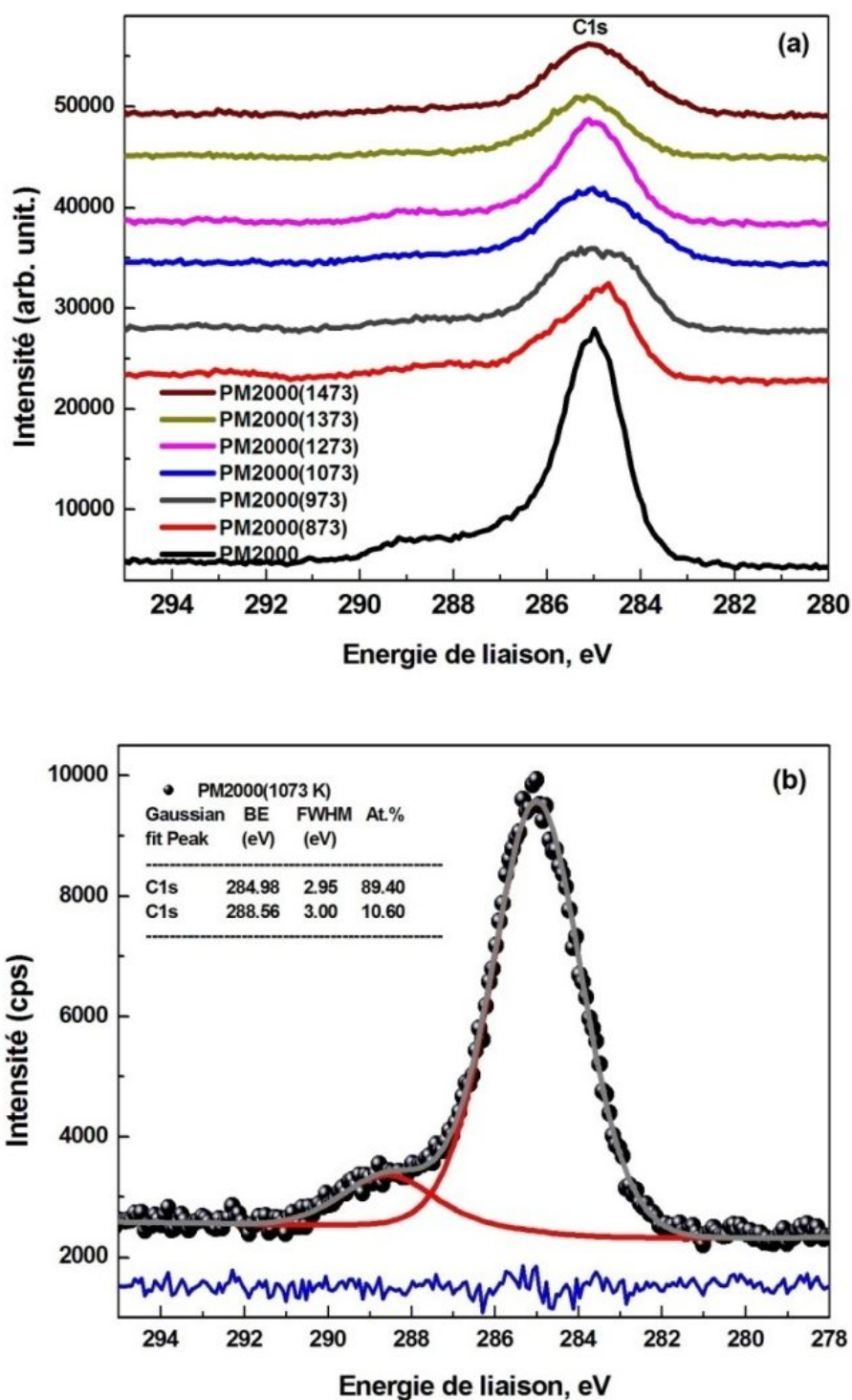


Figure III-16: Spectres XPS dans la région C1s de PM2000 brut de réception et oxydé à différentes températures (a), pic C1s décomposé de PM2000 oxydé à 1073K (b).

III.5. Oxydation cyclique

Les propriétés d'adhérence de la couche d'oxyde à haute température, dans les conditions de chauffage et de refroidissement, sont déterminantes pour le choix industriel de l'alliage. Le dispositif expérimental qui nous a permis d'imposer les cycles thermiques est un four à moufle dans lequel les échantillons sont chauffés à la température désirée (1000°C pour les alliages FeCrAlYZr). Les cycles se traduisent par une exposition de l'échantillon pendant 4 heures à la température désirée dans le four, suivie d'un refroidissement par trempe à l'air ambiant.

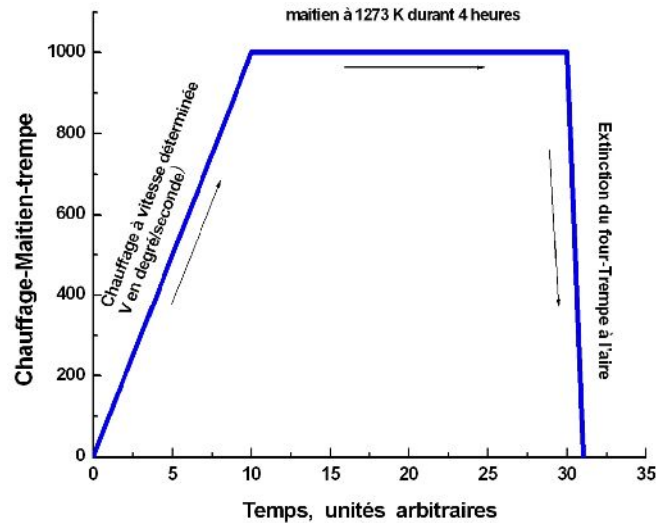
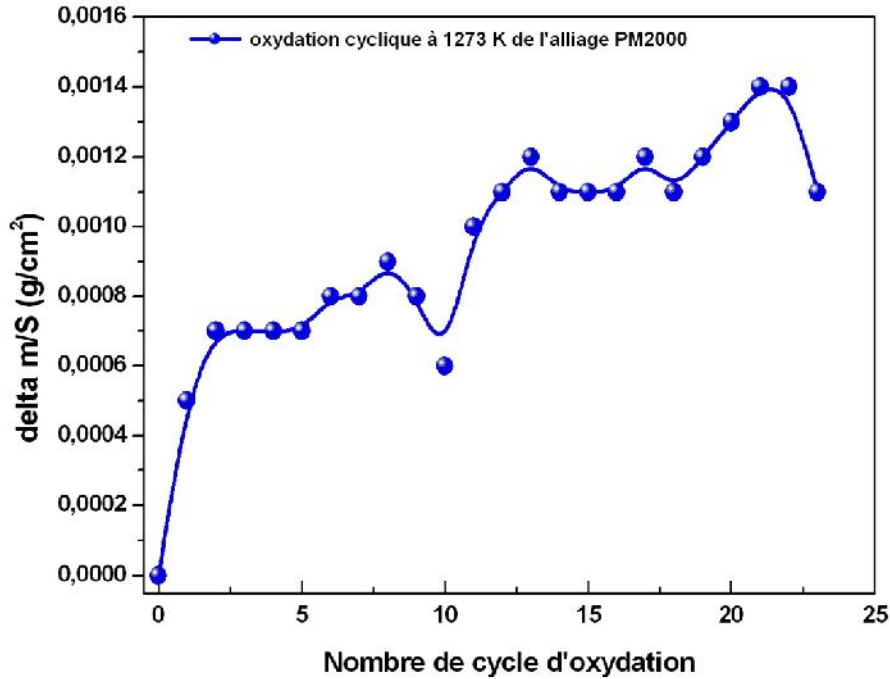


Figure III-17 : Cycle thermique.

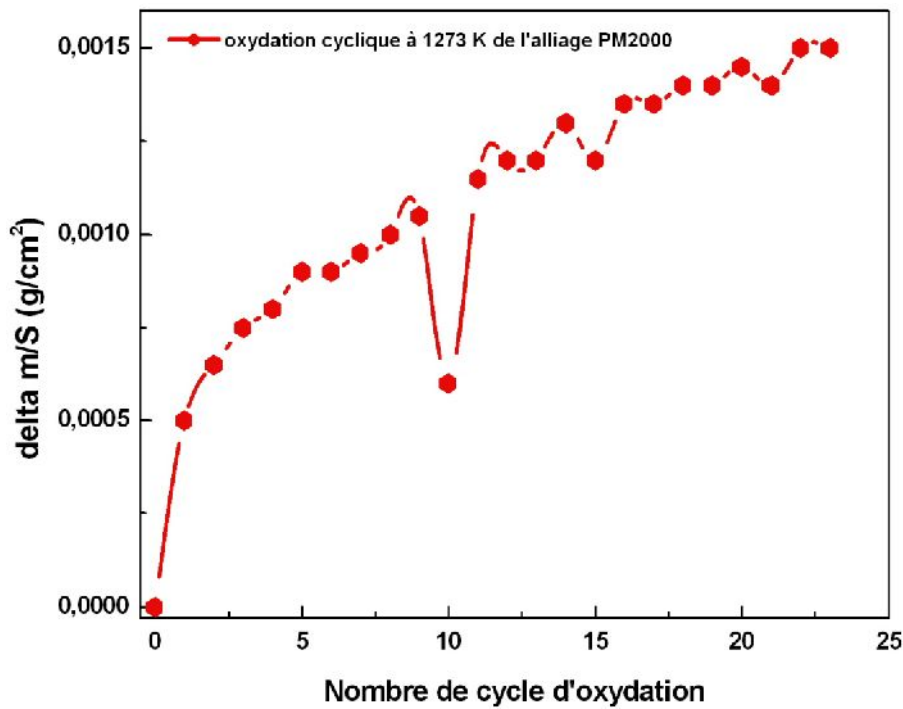
A chaque cycle, les échantillons sont sortis du four pour procéder à la mesure de la variation de masse après oxydation. Celui-ci provoque des contraintes thermiques liées à la différence de coefficient de dilatation entre l'oxyde et le métal [106, 107, 108]. Ce traitement peut entraîner un décollement de la couche et une perte de masse au bout d'un certain nombre de cycles.

Lors des cycles thermiques les échantillons sont pesés (sans la couche décollée) à chaque début de cycle avec une balance analytique (Adventurer OHAUS à 0.0001g près). La reproductibilité des résultats a été testée en effectuant l'étude sur une série de deux échantillons ($1 \times 1 \text{ cm}^2$ et $1 \times 2 \text{ cm}^2$) placés dans les mêmes conditions expérimentales. Après introduction des échantillons une montée en température à une vitesse de l'ordre de $20^\circ\text{C}/\text{min}$

est programmé. Les creusets utilisés sont de petite taille. Les éventuelles projections de couche hors de la nacelle ne sont pas récupérées. Nous avons tracé les courbes avec des **prises de masse** correspondant à la pesée de l'échantillon ayant éventuellement perdu une partie de sa couche d'oxyde.



(a)



(b)

Figure III-18 : Cyclage thermique.

Les deux figures **III-18-(a)** et **III-18-(b)**, présentent des prises de poids assez proches, on constate que celles-ci présentent des ondulations, ces variations traduisent le fait que la prise de poids est aussi suivie par certains décollements d'oxydes qui par conséquent ne permettent pas d'avoir une allure monotone.

Le nombre de cycle est limité à 24 ce qui n'a pas permis de voir la partie descendante de la courbe qui se manifeste pour des cycles importantes.

Dans les deux cas, les valeurs atteintes sont de l'ordre de 0.0015g. A noter aussi qu'une fluctuation importante a été constatée pour un nombre de cycle égal à 10.

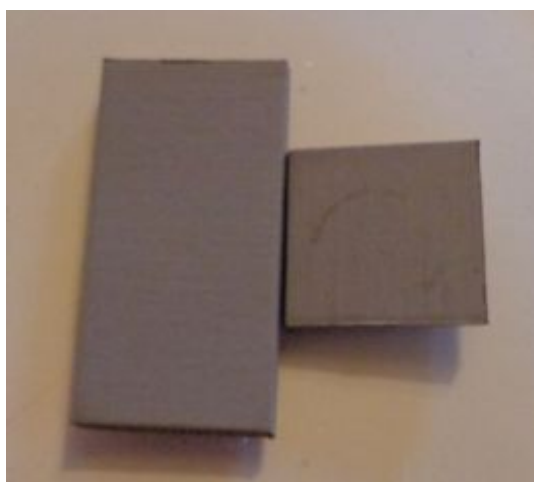


Figure III-19 : Echantillons ayant servis aux essais de cyclage thermique (essais réalisés à 1000 °C-1273 K, sous air).

Les figures ci-dessus représentent les états de surfaces des échantillons après oxydations cycliques, les aspects ne montrent pas de grands problèmes de décollements de la couche d'oxyde.

CUNCLUSION

Conclusion générale

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

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Molins R, Huntz AM, “Recent improvements in the understanding of Al₂O₃ film formation and durability,” Materials Science Forum, vol. 461-464, pp. 29-36, 2004.
- [2] Chevalier S, Molins R, Heintz O, Larpin JP, Proc. 6th Int. Conf. on Microscopy of Oxidation , Tatlock GJ and Evans HE eds, Birmingham, England. pp. 365-372, 2005.
- [3] El Kadiri H, Molins R, Bienvenu Y, Horstemeyer MF, “Abnormal high growth rates of metastable Al₂O₃ on FeCrAl alloys,” Oxid. Met, vol. 64, pp. 63-97, 2005.
- [4] Huntz AM, Hou PY, Molins R, “Study by deflection of the oxygen pressure influence on the phase transformation in Al₂O₃ thin films formed by oxidation of Fe₃Al,” Mater. Sci. Eng. A, vol. 467, pp. 59-70, 2007.
- [5] Maréchal L, Lesage B, Huntz AM, Molins R, “Oxidation behavior of ODS Fe-Cr-Al Alloys: Al Depletion and lifetime,” Oxid. Met, vol. 60, pp. 1-28, 2003.
- [6] Heinonen MH, Kokko K, Punkkinen MPJ, Nurmi E, Kollar J, Vitos L, “Initial Oxidation of Fe–Al and Fe–Cr–Al Alloys: Cr as an Al₂O₃ Booster,” Oxid. Met, vol. 76, pp. 331–346, 2011.
- [7] Heuer AH, Nakagawa T, Azar MZ, Hovis DB, Smialek JL, Gleeson B, Hine NDM , Guhl H, Lee HS, Tangney P, Foulkes WMC , Finnis MW, “On the growth of Al₂O₃ scales,” Acta Mater, vol. 61, pp. 6670–6683, 2013.
- [8] A. Berghezan Professeur à l’Université Catholique de Louvain, Institut des Matériaux, Matériaux nouveaux : les composites renforcés par les fibres.
- [9] <http://lesmots.org/fr/super-alliage>.

Références Bibliographiques

- [10] <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2004/titanium/JSF.blisk.jpg>.
- [11] Davidson J.H, Ecole d'hiver du CNRS, Piau-Engaly, tome 2, chap. XV, 1985.
- [12] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion%C3%A0%20haute%20temp%C3%A9rature?oldid=113353581> *Contributeurs* : Med, Looxix, Orthogaffe, Traroth, Cdang, Phe, MedBot, Sam Hocevar, Phe-bot, Aither, Romary, Pmx, Vazkor, David Berardan, ArséniureDeGallium, Litlok, Taveneaux, Liquid-aim-bot, Mod, Kropotkine 113, Rémi, Mikayé, The RedBot, Dhatier, ZetudBot, Cantons-de-l'Est, Nouill, Lomita, Rehtse, ZéroBot, Ccefalón, Sinusix et Anonyme : 10.
- [13] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion%20à%20haute%20température#Phi2002>
(Phi 2002, p. 1 073).
- [14] Alain GALERIE, Professeur à l'Institut national polytechnique de Grenoble, école nationale supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble.
Corrosion sèche des métaux réf [[M 4 220]..... [M4 229]].
- [15] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier : Les Mécanismes de la Corrosion Sèche, une approche cinétique, EDP Sciences (2000).
- [16] C. Wagner, Journal of the Electrochemical Society, 99, 10, (1952) 369-380.
- [17] Sébastien Chevalier : Traitements de surface et nouveaux matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température, Editions Universitaires de Dijon collection Sciences, Dijon (2007).
- [18] G. Béranger, J.C. Colson, F. Dabosi : Corrosion des matériaux à haute température, Les Editions de Physique, Les Ulis, France (1985).
- [19] B. Pieraggi: Oxidation of Metals 27 (1987) 177-185.

Références Bibliographiques

- [20] D. Monceau, B. Pierragi : Oxidation of metals 50 (1998) 477-493.
- [21] K. Messaoudi : Croissance et rupture des couches d'alumine développées à haute température sur des alliages FeCrAl, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1997).
- [22] L. Antoni, A. Galerie : Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 4 220, 1.
- [23] 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.
- [24] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion%20à%20haute%20température#Bén1962>
Bén 1962, p. 53.
- [25] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion%20à%20haute%20température#Kof1988>
Kof 1988, p. 134.
- [26] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion%20à%20haute%20température#Kof1988>
Kof 1988, p. 136.
- [27] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion%20à%20haute%20température#Kof1988>
Kof 1988, p. 137.
- [28] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion%20à%20haute%20température#Phi1998>
Phi 1998, p. 417.
- [29] Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.

Références Bibliographiques

- [30] https://books.google.fr/books?id=O-YFePi2YwC&sitesec=buy&hl=fr&source=gbs_vpt_read.
- [31] R. Cueff, H. Buscail, E. caudron, C. Issartel, F. Riffard, *Annales Chimie Science Matériaux*, 28, 1, (2003) 207-214.
- [32] R. Cueff , , H. Buscail , E. Caudron , F. Riffard , C. Issartel and S. El Messki, *Applied Surface Science*, 229, (2004) 233-241.
- [33] 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.
- [34] K. Messaoudi, A.M. Huntz, B. Lesage, *Materials Science and Engineering*, A247, 1-2 (1998) 248-262.
- [35] V. Kolarik, A. Kolb-Telieps, H. Hattendorf, Maria del Mar Juez-Lorenzo, H. Fietzek R. Hojda, *Material aspects in automotive catalytic converters : International conference, Munich*, (2001) 117-125.
- [36] J. Jedlinski, *Oxidation of Metals*, 39, 1-2 (1993) 55-60.
- [37] <http://www.emse.fr/~bouchardon/enseignement/processus-naturels/up2/web/bauxite-petrologie.htm>.
- [38] Wefers, K.; Misra, C. *Oxides and Hydroxides of Aluminum*; ALCOA, Laboratories, Pennsylvania, USA, p.20, 1987.
- [39] P. Souza Santos, H. Souza Santos, S.P. Toledo. *Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. Mat. Res. vol.3 no.4 São Carlos Oct. 2000.*

Références Bibliographiques

- [40] <http://alteo-alumina.com/fr/alumines-de-transition>.
- [41] Wefers, K.; Misra, C. Oxides and Hydroxides of Aluminum; ALCOA, Laboratories, Pennsylvania, USA, p.20, 1987.
- [42] <http://www.microcertec.com/fiche-materiaux-fr-1-alumine-al2o3.html>.
- [43] Djelloul Abdelkader and Boumaza Abdecharif, Peculiarity of the cathodoluminescence of α -Alumina Prepared by Calcination of Gibbsite Powder or Generated by Oxidation of a Metallic FeCrAl Alloy.
- [44] www.intechopen.com, Cathodoluminescence.
- [45] <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/34041.pdf>.
- [46] Cong Tung NGUYEN. Etude des mécanismes d'oxydation des alliages FeCrAl à hautes températures (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. UNIVERSITE BLAISE PASCAL U.F.R. Sciences et Technologies, 1er juillet 2009.
- [47] Golightly F. A, Stott F, Wood G.C, Oxid. Met. 3, 163-187, 1976.
- [48] Mevrel R, High temperature corrosion of superalloys, Londres, 11-12 février 1986. Document onera, TP n°1896-9.
- [49] Michèle Dubois, Modélisation mathématique d'un four rotatif de calcination d'alumine, mémoire présenté à l'Université du Québec à Chicoutimi comme exigence partielle de la maîtrise en ingénierie, Université du Québec à Chicoutimi, Octobre 1996.
- [50] R. E. Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, H. J. Grabke : Oxidation of Metals 37 (1992) 80-93.

Références Bibliographiques

- [51] W. Qu, Jian Li, D. G. Ivey: *Journal of Power Sources* 138 (2004) 162-173.
- [52] W. J. Quadackers, T. Malkow, P. Albellan : *Proceedings of the Fourth European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, 10-14 juillet 2000, Lucerne, Suisse, Ed. U. Bossel, The Electrochemical Society, Pennington, vol. 2, (2000) 827.
- [53] Z. Yang, K. S. Weil, D. M. Paxton, J. W. Stevenson: *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) A1188-A1201.
- [54] W. J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser : *Materials at High Temperatures* 20 (2003) 115-127.
- [55] T. Malkow, W. J. Quadackers, L. Singheiser, H. Nickel: *Report Forschungszentrum Jülich, Jülich, FRG, Jül-3589, ISSN 0944-2952* (1998).
- [56] D L. Douglas, J. S. Armijo: *Oxidation of Metals* 3 (1971) 185-202.
- [57] L. Mikkelsen, S. Linderoth, J. B. Bilde-Sorensen: *Materials Science Forum* 461-464 (2004) 117-122.
- [58] B.A. Pint, A.J. Garratt-Reed, L.W. Hobbs, *Materials at high temperatures*, 13, 1, (1995) 3-15.
- [59] J.L. Pandey, S. Prakash, M.L. Mehta, *Journal of the less-Common Metals*, 159, (1990) 23-34.
- [60] A. Dimiaty, H. J. Penkalla, P. Untoro, D. Naumenko, W. J. Quadackers, J. Mayer, *Zeitschrift für Metallkunde*, 94, 3, (2003), 180 – 187.
- [61] H. Buscail, S. Heinze, P. Dufour *J. Chim. Phys.* 94, (1997) 553-568.
- [62] H. Buscail, S. Heinze, P. Dufour J.P. Larpin, *Oxidation of Metals*, 47, 5/6, (1997) 445-464.

Références Bibliographiques

- [63] I. Gurrappa, S. Weinbruch, D. Naumenko, W.J. Quadackers, *Materials and Corrosion*, 51, (2000) 224-235.
- [64] C. Mennicke, E. Schumann, M. Rühle, R. J. Hussey, G. I. Sproule, M. J. Graham, *Oxidation of Metals*, 49, (1998) 455-466.
- [65] V.K. Tolpygo, *Oxidation of metals*, 51, (1999) 449-477.
- [66] F.A. Golightly, G.C. Wood, F.H. Stott, *Oxidation of Metals*, 14, (1980) 217-234.
- [67] X. Lu, R. Zhu, Y. He, *Oxidation of Metals*, 43, 3/4, (1995), 217.
- [68] Souraya BOUACHMA, Etude de l'oxydation à haute température d'un alliage de type Incoloy 800H, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département de Métallurgie et Génie des Matériaux, Année : 2011.
- [69] Sandrine SUREAU, Quantification de la cinétique d'oxydation cyclique d'alliage alumino-formeur : Modélisation Monte Carlo de l'écaillage et mise au point d'un nouvel appareil de thermogravimétrie cyclique. École doctorale: Matériaux – Structure – Mécanique, l'Institut National Polytechnique De Toulouse, 20 Octobre 2006.
- [70] Luthra K. L et Hall E. L *oxidation of metals*, 26, 385-396 1986.
- [71] Thèse L. Maréchal, Université Paris sud- Faculté d'Orsay, Contribution à l'étude de la résistance à l'oxydation d'alliages Fe-Cr-Al type ODS : aspects cinétiques, diffusionnels et microstructuraux 2002.
- [72] Nadia Vialas, Etude De La Détérioration Par Oxydation Haute Température Et Interdiffusion De Systèmes Revêtement/Superalliage A Base De Nickel. Prévision

De Durée De Vie, Institut National Polytechnique De Toulouse, 15 novembre 2004.

- [73] López MF, Gutiérrez A, García-Alonso MC, Escudero ML, “Surface analysis of a heat-treated, Al-containing, Fe-based superalloy,” *J. Mater. Res.*, vol. 13, pp. 3411-3416, 1998.
- [74] Engkvist J, Bexell U, Grehk TM, Olsson M, “ToF-SIMS depth profiling of Al₂O₃ scales formed on a FeCrAl high-temperature alloy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 231–232, pp. 850–853, 2004.
- [75] Golightly FA, Wood G C, Stott FH, “The early stages of development of α -Al₂O₃ on Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Al-Y alloys at high temperature,” *Oxid. Met.*, vol. 14, pp. 217-34, 1980.
- [76] Naumenko D, Quadackers WJ, Galerie A, Wouters Y, Jourdain S, “Parameters affecting transient oxide formation on FeCrAl based foil and fibre materials,” *Mater. high temp.*, vol. 20, pp. 287-293, 2003.
- [77] Quadackers WJ, Nicholls J, Naumenko D, Wilber J, Singheiser L. Munchen, *Materials Aspects in Automotive Catalytic Converters MACC* (ed H. Bode) 2001.
- [78] Burtin P, Brunelle JP, Pijolat M, Soustelle M, “Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition Al₂O₃ catalyst supports. I: Kinetic data,” *Appl. Catal.*, vol. 34, pp. 225-238, 1987.
- [79] Hou PY, Zhang XF, Cannon RM, “Impurity distribution in Al₂O₃ formed on an FeCrAl alloy,” *Scripta Mater.*, vol. 50, pp. 45 -49, 2004.
- [80] Cullity BD, “Elements of XRD,” 2nd ed., Addison- Wesley, Reading, MA, pp. 102, 1978.
- [81] Boumaza A, Favaro L, Lédion J, Sattonnay G, Brubach J B, Berthet P, Huntz AM, Roy P, Tétot R, “Transition Al₂O₃ phases induced by heat treatment of boehmite: An

- XRD and IR spectroscopy study,” *J. Solid State Chem*, vol. 182, pp. 1171–1176, 2009.
- [82] Favaro L, Boumaza A, Roy P, Lédion J, Sattonnay G, Brubach J B, Huntz AM, Tétot R. J, “Experimental and ab initio IR study of γ -, β - and α - Al_2O_3 formed from gibbsite,” *Solid State Chem*, vol. 183, pp. 901-908, 2010.
- [83] Rinaldi R, Schuchardt U, “Factors responsible for the activity of Al_2O_3 surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H_2O_2 ,” *J. Catal*, vol. 236, pp. 335-345, 2005.
- [84] Priya GK, Padmaja P, Warriar KGK, Damodaran AD, Aruldas GJ, “Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by FTIR spectroscopy,” *J. Mater. Sci. Lett*, vol. 16(19), pp. 1584-1587, 1997.
- [85] Peng WW, Roy P, Favaro L, Amzallag E, Brubach JB, Congeduti A, Guidi-Cestelli MA, Huntz AM, Barros J, Tétot R, “Experimental and ab initio study of vibrational modes of stressed Al_2O_3 films formed by oxidation of Al alloys under different atmospheres,” *Acta. Mater*, vol. 59, pp. 2723–2730, 2011.
- [86] Shen Lu, Chunfeng Hu, Yoshio Sakka and Qing Huang, “Study of phase transformation behaviour of Al_2O_3 through precipitation method,” *J. Phys. D: Appl. Phys*, vol. 45, pp. 215302, 2012.
- [87] Shek CH, Lai JKL, Gu TS, Lin GM, “Transformation evolution and IR absorption spectra of amorphous and crystalline nano- Al_2O_3 powders,” *Nanostruct. Mater*, vol. 8, pp. 605-610, 1997.
- [88] Fei W, Kuiry SC, Seal S, Scammon K, Quick N, June M, “High Temperature Surface Oxidation of Metallic Fibres for Hot Gas Filtration,” *Surf. Eng*, vol. 18(3), pp. 197-201, 2002.

Références Bibliographiques

- [89] Chevalier S, Galerie A, Heintz O, Chassagnon R, Crisci A, "Thermal Al₂O₃ scales on FeCrAl: characterization and growth mechanism," *Mater. Sci. Forum*, vol. 595-598, pp. 915-922, 2008.
- [90] Berthomé G, N'Dah E, Wouters Y, Galerie A, "Temperature dependence of metastable Al₂O₃ formation during thermal oxidation of FeCrAl foils," *Mater. Corros*, vol. 56, pp. 389–392, 2005.
- [91] Kloprogge JT, Duong LV, Wood BJ, Frost RL, "XPS study of the major minerals in bauxite: gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite," *J. Colloid Interface Sci*, vol. 296, pp. 572–576, 2006.
- [92] Evans HE, Bowser WM, Weinberg WH, "An XPS investigation of Al₂O₃ thin films utilized in inelastic electron tunneling spectroscopy," *Appl. Surf. Sci*, vol. 5, pp. 258–274, 1980.
- [93] Biesinger MC, Payne BP, Grosvenor AP, Lau LWM, Gerson AR, Smart R StC, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Appl. Surf. Sci*, vol. 257, pp. 2717-2730, 2011.
- [94] Paparazzo E, "XPS and auger spectroscopy studies on mixtures of the oxides SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and Cr₂O₃," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 43(2), pp. 97–112, 1987.
- [95] Aronniemi M, Sainio J, Lahtinen J, "Chemical state quantification of Fe and Cr oxides using XPS: the effect of the background subtraction method," *Surf. Sci*, vol. 578, pp. 108–123, 2005.
- [96] Yamashita T, Hayes P, "Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials," *Appl. Surf. Sci*, vol. 254, pp. 2441–2449, 2008.
- [97] Graat Peter CJ, Marcel AJ Somers, "Simultaneous determination of composition and

- thickness of thin Fe-oxide films from XPS Fe2p spectra,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 100/101, pp. 36-40, 1996.
- [98] Quadackers WJ, Schmidt K, Grubmeier H, Wallura E. Mater, “Composition, structure and protective properties of Al₂O₃ scales on Fe-based oxide dispersion strengthened alloys,” *Materials at High Temp*, vol. 10, pp. 23-32, 1992.
- [99] Veys D, Weisbecker P, Domenichini B, Weber S, Fournée V, Dubois JM, “Chemical surface ageing in ambient conditions of an Al–Fe–Cr approximant phase,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, pp. 376207, 2007.
- [100] Lobb RC, Sasse JA, Evans HE, “Dependence of oxidation behaviour on Si content of 20% Cr austenitic steels ,” *Mater. Sci. Technol*, vol. 5, pp. 828–834, 1989.
- [101] Louet N, Reveron H, Fantozzi G, “Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrapure α -Al₂O₃ containing low amounts of SiO₂,” *J. Eur. Ceram. Soc*, vol. 28, pp. 205–215, 2008.
- [102] Jozef Chovanec, Dušan Galusek, Jozef Ráheľ, Pavol Šajgalík, “Low loss Al₂O₃ dielectrics by aqueous tape casting: The influence of composition on the loss tangent,” *Ceram. Int*, vol. 38, pp. 3747–3755, 2012.
- [103] Ivanov VV, Ivin S Yu, Medvedev AI, Paranin S N, Khrustov V R, Shtol'tz A K, “Fabrication of Mg- and Ti-Doped Submicron-Grained α -Al₂O₃-Based Ceramics,” *Inorg. Mater*, vol. 37, pp. 194–201, 2001.
- [104] Barr TL, Seal S, “Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 13(3), pp. 1239 –1246, 1995.
- [105] Ben Amor S, Baud G, Jacquet M, Nanse G, Fioux P, Nardin M, “XPS characterisation of plasma-treated and Al₂O₃-coated PMMA,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 153(2-3), pp. 172–183, 2000.

Références Bibliographiques

- [106] H.E. Evans. Stress effects in high temperature oxidation of metals. *International Materials Reviews*, Vol 40, Num 1 (1995) 1-40.

- [107] D. Monceau, D. Poquillon. Continuous Thermogravimetry under Cyclic Conditions. *Oxidation of Metals*, Vol 61, Num 1-2 (2004) 143-163.

- [108] D. Poquillon, D. Monceau. Prediction of high temperature cyclic oxidation kinetics with simple statistical spalling model. *TMS Annual Meeting*, Vol. *Materials Lifetime Science Engineering*. San Diego: TMS (2003) 165.

Abstract

This work is an original example to compare the results obtained after calcination of Al_2O_3 hydroxides and oxidation of alumino-formers alloys. FTIR and XPS signatures were obtained for various oxidation temperatures and compared with those known from the literature about calcination of Al_2O_3 precursors. The aim of this work is to evaluate the use of IR spectroscopy and XPS analysis to probe the structural varieties of Al_2O_3 . For this objective, a study of the PM2000 oxidation at various temperatures was conducted by means of XRD, IR spectroscopy, XPS analysis, EDX analysis, and SEM observations. This allowed us to clearly differentiate the transition Al_2O_3 from the γ - Al_2O_3 and, amongst the transition Al_2O_3 , to differentiate the characteristic of the IR spectrum of γ -phases from that of the α phase.