



Etude de l'Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température d'un alliage chromino-formeur à base de nickel

Raphaël Rolland

► To cite this version:

Raphaël Rolland. Etude de l'Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température d'un alliage chromino-formeur à base de nickel. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012. Français. <NNT : 2012CLF22228>. <tel-00721006>

HAL Id: tel-00721006

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00721006>

Submitted on 26 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D.U. 2228

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°545

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
(Spécialité : Chimie-Physique)

Par

Raphaël ROLLAND

Diplômé du Master Recherche
Chimie et Physico-chimie des Matériaux

**ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU SUR
L'OXYDATION À HAUTE TEMPERATURE D'UN ALLIAGE
CHROMINO-FORMEUR À BASE DE NICKEL.**

Soutenue publiquement le 14 mars 2012, devant la commission d'examen :

BERTHOD Patrice Dr HDR, Université de Nancy 1
LARPIN Jean Pierre, Professeur, Université de Bourgogne
WOUTERS Yves, Professeur, INP UJF Grenoble
ISSARTEL Christophe, Dr., Université d'Auvergne
RIFFARD Frédéric, Dr., Université d'Auvergne
BUSCAIL Henri, Professeur, Université d'Auvergne

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de Thèse

Avant propos

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire L.V.E.E.M. Laboratoire Vellave sur l'Elaboration et l'étude des matériaux au Puy en Velay. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Henri BUSCAIL, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de cette unité de recherche depuis janvier 2009 pour mon stage de Master 2 puis pour ma thèse. Il m'a guidé avec pertinence et à su m'épauler tout au long de ce projet de recherche. Qu'il trouve ici, mes plus vifs remerciements aussi bien pour l'aide et l'attention portée à l'élaboration de ce travail, que pour son côté humain, son soutien, son écoute, ses conseils, sa disponibilité et sa patience à mon égard.

J'exprime mes sincères remerciements au Docteur Christophe ISSARTEL du L.V.E.E.M, co-encadrant de ce travail, qui m'a apporté ses conseils, son expérience et qui m'a accordé beaucoup de son temps autant pour me familiariser avec l'utilisation de la DRX que pour l'élaboration de ce mémoire. Qu'il trouve ici, mes plus vifs remerciements pour toute l'aide qu'il a pu m'apporter.

Je remercie Monsieur Patrice BERTHOD, Docteur HDR à Université de Nancy 1 qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de thèse, qu'il trouve ici le témoignage de ma haute considération et de mon profond respect.

Je témoigne ma profonde gratitude à Monsieur Yves WOUTERS, Professeur à l'INP UJF de Grenoble qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur Jean Pierre LARPIN, Professeur à l'université de Bourgogne pour avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Frédéric RIFFARD, Maître de Conférences à l'IUT qui m'a généreusement fait partager ses connaissances et a accepté de

Avant propos

siéger parmi les membres du jury. Que cette personnalité admirable trouvent ici le témoignage de ma gratitude et de mon admiration sincère.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Sébastien PERRIER, Ingénieur d'Etudes pour ses qualités humaines, son efficacité et l'aide qu'il m'a apporté pour la résolution de divers problème technique. Je le remercie également pour l'aide fourni pour la réalisation du « montage vapeur d'eau ».

Merci à Madame Claudie JOSSE de l'institut Carnot de Bourgogne à Dijon pour sa disponibilité et son aide lors des analyses par microscopie électronique.

Je ne saurais oublier les stagiaires de master Yi WANG, Moktar CHEIBETA et Kimberley MAUREAU stagiaire DUT pour leurs aide apporté pour la préparation d'échantillons et surveillance des essais en laboratoire.

Ma reconnaissance s'adresse également :

Au Professeur Eric CAUDRON, aux docteurs Françoise RABASTE, Régis CUEFF et Rachid LYASGHI mais aussi à Isabelle et Thibault VITRY, collègue à l'IUT du Puy en Velay, pour leurs aide et leur soutient.

A mes amis pour leurs encouragement et leur qualité humaine.

Enfin je tiens à remercier et à apporter ma reconnaissance à mes parents, ma mère Colette et mon père Michel, à ma grand-mère Marie-Louise, à ma sœur Florence et à ma compagne Gwendoline, pour leur soutien constant et leur patience, et à qui je dois en grande partie l'accomplissement de ce travail par la confiance qu'ils ont toujours su me donner. Qu'ils trouvent avec ceci un modeste geste de reconnaissance et de remerciement.

Merci à tous pour votre soutien et votre compréhension sans limite.

Raphaël.

Sommaire

<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre I : Synthèse bibliographique</u>	5
A. Introduction	5
B. Effets de la vapeur d'eau sur les cinétiques d'oxydation	5
B.1 Le chrome pur	6
B.2 Les alliages à base de fer	7
B.3 Les alliages à base de nickel	10
C. Effets de la vapeur d'eau sur la morphologie des couches	12
C.1 Formation des « whiskers »	12
C.2 Porosité de la couche	13
C.3 Taille des grains	17
D. Réactions de formation des produits de corrosion volatils	18
E. Processus de croissance des oxydes	21
E.1 Adsorption et dissociation des gaz	22
E.2 Diffusion dans le réseau	25
E.3 Diffusion moléculaire	31

F. Effets mécaniques dus à la présence de vapeur d'eau	33
F.1 Les contraintes dans la couche d'oxyde	35
F.2 Les propriétés mécaniques de la couche d'oxyde	38
F.3 Ecaillage et adhérence de la couche d'oxyde	39
G. Résumé	40

Chapitre II : Techniques expérimentales **42**

A. L'alliage étudié	42
A.1 Composition élémentaire de l'alliage	42
A.2 Préparation des échantillons	43
A.3 Diffractogramme de l'alliage brut	43
B. Tests d'oxydation à haute température	44
B.1 « Le montage vapeur d'eau »	45
B.2 Les analyses thermogravimétriques	47
B.3 Cyclage thermique	50
B.4. Exploitation des courbes	51
C. Techniques de caractérisations	52
C.1 Diffraction des rayons X	53
C.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde X (EDS)	56

Chapitre III : Etude cinétique **58**

A. Introduction	58
B. Oxydations isothermes sous air sec et humide	58
B.1 Cinétiques d'oxydation obtenues en ATG sous air sec et humide	58
B.2 Cinétiques d'oxydation en fonction du taux de vapeur d'eau dans le « montage vapeur d'eau »	60
B.3 Cinétiques d'oxydation en fonction du montage utilisé	61
B.4 Mesure de la volatilité des espèces volatiles contenant du chrome	63

C. Oxydations isothermes en atmosphère sèche et humide avec différents gaz	65
C.1 Oxydations isothermes à 1000°C avec différents gaz vecteurs	65
C.2 Oxydations isothermes à 1100°C avec différents gaz vecteurs	67
D. Oxydations cycliques sous air sec et humide	68
<u>Chapitre IV : Analyses structurales par diffraction des rayons X</u>	70
A. introduction	70
B. Analyses DRX de l'alliage après oxydation en condition isotherme	70
B.1 Analyses par DRX sur l'alliage SY 625 oxydé sous air sec et humide en condition isotherme (7,5 et 33% de vapeur d'eau)	71
B.2 Analyses par DRX de l'alliage SY 625 oxydé sous oxygène sec et humide en condition isotherme	74
B.3 DRX du SY 625 oxydé sous azote sec et humide en condition isotherme	76
B.4 DRX du SY 625 oxydé sous argon sec et humide en condition isotherme	78
C. DRX <i>in situ</i> sous air sec	80
D. Analyses par DRX du SY 625 oxydé à 1100°C sous air sec et humide en condition cyclique	84
<u>Chapitre V : Morphologies et analyses élémentaires</u>	88
A. Introduction	88
B. Echantillons de SY 625 oxydés sous air sec et humide avec 7,5% H₂O	89
B.1 Aspect macroscopique des échantillons et adhérence des couches d'oxyde	89
B.2 Morphologie et analyses EDS de la surface des couches d'oxyde	91
B.3 Coupes transversales et analyses EDS des couches d'oxyde	93
B.4 Cartographies X	96
C. Echantillons de SY 625 oxydés sous air sec et humide avec 33% H₂O	102
C.1 Aspect macroscopique des échantillons et adhérence des couches d'oxyde	103
C.2 Morphologie et analyses EDS de la surface des couches d'oxyde	104
C.3 Coupes transversales et analyses EDS des couches d'oxyde	106

D. Echantillons de SY 625 oxydés sous oxygène sec et humide (7,5% H₂O)	109
D.1 Aspect macroscopique des échantillons et adhérence des couches d'oxyde	109
D.2 Morphologie et analyses EDS de la surface des couches d'oxyde	111
D.3 Coupes transversales et analyses EDS des couches d'oxyde	112
E. Echantillons de SY 625 oxydés sous azote sec et humide (7,5% H₂O)	114
E.1 Aspect macroscopique des échantillons et adhérence des couches d'oxyde	114
E.2 Morphologie et analyses EDS de la surface des couches d'oxyde	115
E.3 Coupes transversales et analyses EDS des couches d'oxyde	117
F. Echantillons de SY 625 oxydés sous argon sec et humide (7,5% H₂O)	120
F.1 Aspect macroscopique des échantillons et adhérence des couches d'oxyde	120
F.2 Morphologie et analyses EDS de la surface des couches d'oxyde	122
F.3 Coupes transversales et analyses EDS des couches d'oxyde	124
G. Echantillons d'alliage SY 625 oxydés en conditions cycliques	127
<u>Chapitre VI : Discussion</u>	132
A. Introduction	132
B. Influence de la température	132
B.1 Nature des phases	133
B.2 Cinétique	134
B.3 Morphologie	135
B.4 Comportement mécanique après un test d'oxydation isotherme	136
C. Effet de la vapeur d'eau	137
C.1 Cinétique d'oxydation	137
C.2 Composition des couches d'oxyde	148
C.3 Taille des grains	148
C.4 Porosité	149
C.5 Influence de la vapeur d'eau sur le mécanisme d'oxydation	154

D. Influence de la nature du gaz vecteur	157
D.1 Généralités	157
D.2 Atmosphères riches en oxygène	157
D.3 Atmosphères pauvres en oxygène	158
D.4 Influence de la vapeur d'eau	158
D.5 Conclusion	160
E. Comportement en cyclage thermique et adhérence des couches d'oxyde	160
E.1 Interprétation des résultats obtenus	161
E.2 Les propriétés mécaniques de la couche d'oxyde	162
E.3 Ecaillage et adhérence de la couche d'oxyde	163
<u>Conclusions</u>	166
A. Influence de la température	166
A.1 Influence de la température sur la nature des phases	166
A.2 Influence de la température sur la cinétique d'oxydation	167
A.3 Influence de la température sur la morphologie des couches d'oxyde	167
B. Effet de la vapeur d'eau	167
B.1 Influence de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation	167
B.2 Influence de la vapeur d'eau sur la composition des couches d'oxyde	168
B.3 Influence de la vapeur d'eau sur le mécanisme d'oxydation	168
C. Influence de la nature du gaz vecteur	169
C.1 Atmosphères riches en oxygène	169
C.2 Atmosphères pauvres en oxygène	169
C.3 Influence de la vapeur d'eau	170
D. Comportement en cyclage thermique et adhérence des couches d'oxyde	170
<u>Perspectives</u>	171
<u>Références bibliographiques</u>	173

Introduction

Dans de nombreux domaines de l'activité industrielle (réacteurs chimiques, centrales thermiques ou nucléaires, aéronautique, automobile, gazéification du charbon, incinération des déchets, fours de traitements thermiques...), le choix des matériaux qui sont utilisés doit prendre en compte leur **résistance à la corrosion à haute température**. Selon les utilisations, les matériaux sont soumis à des atmosphères corrosives et à des cycles thermiques.

De nombreuses études ont donc été menées afin d'appréhender les **mécanismes de corrosion**. Les résultats obtenus ont permis de développer de nouveaux matériaux plus résistants. Des études sont cependant toujours nécessaires en raison de l'évolution des conditions d'emploi de ces matériaux. Ceux-ci sont soumis à **l'augmentation des températures de fonctionnement** et à une **complexité** plus grande des **environnements**

gazeux de travail (oxydants, vapeur d'eau ...). Le problème de la corrosion revêt donc une importance considérable, étant donné l'utilisation de plus en plus grande des matériaux et alliages. Du point de vue économique, la corrosion pose un problème très important. En effet, chaque année, on estime que **le quart de la production mondiale d'acier est détruite par la corrosion**. Le remplacement du matériel corrodé constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des nécessaires installations pour effectuer les réparations.

Dans les conditions où ils sont utilisés, la plupart des matériaux sont **thermodynamiquement instables** vis-à-vis de leur environnement. La composition chimique de la phase gazeuse et les conditions de réaction sont généralement telles que ces matériaux réagissent et forment : des oxydes, des sulfures, des carbures, des nitrures ou des mélanges de ces différents produits de réaction. Dans l'oxygène ou l'air sec, à température ambiante, l'instabilité thermodynamique a peu de conséquences dans la mesure où les **vitesses des réactions sont faibles**. Cependant, celles-ci augmentent rapidement avec la température et le problème de la corrosion par les gaz chauds devient important dans la mesure où la corrosion conduit à une dégradation massive du matériau et à sa fragilisation.

De nombreux développements ont ainsi été effectués depuis plus de 50 ans afin d'établir une large gamme **d'aciers inoxydables** offrant une bonne résistance à la corrosion notamment à haute température. **Le chrome** demeure **l'élément d'alliage essentiel** de tous ces aciers en leur attribuant leur caractère inoxydable. D'autres éléments, comme le nickel, agissent sur la structure, tandis que le titane ou le niobium évitent certaines formes particulières d'attaque. Les revues bibliographiques récentes ont montré que peu d'études ont été réalisées concernant l'oxydation des alliages base nickel en présence de vapeur d'eau. Parmi l'ensemble des alliages inoxydables, les alliages à base de nickel (Inconel 625 ou alliage SY625) sont de plus en plus employés parce qu'ils conservent de **bonnes propriétés mécaniques à haute température**. Il reste que le bon compromis, entre une bonne résistance à la corrosion haute température et les bonnes tenues mécaniques, est encore loin d'être établi.

Au cours de ce travail, nous avons voulu étudier **l'effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température du SY 625**. Ce sujet d'étude correspond à une demande très actuelle. L'exemple le plus récent concerne les piles à combustible de type SOFC qui fonctionnent à des températures de 800 à 1000°C. Chaque élément de la pile est associé à la pile adjacente

à l'aide d'inter-connecteurs métalliques qui assurent la conduction électrique et les réactions de surface conduisant à la consommation de l'hydrogène et de l'oxygène (avec la formation de vapeur d'eau). Le système, ainsi constitué, conduit à des phénomènes de corrosion à haute température en présence de vapeur d'eau. Ceci nous montre bien que l'étude des phénomènes de corrosion des aciers inoxydables à haute température et notamment, en présence de vapeur d'eau s'avère être intéressante pour la compréhension et l'amélioration de ces mêmes alliages dans leurs applications actuelles et futures.

L'alliage étudié, est fourni par la société ARCELOR MITTAL Imphy et a pour nom Super Imphy 625 (SY625). Cet alliage a une composition très voisine de l'Inconel 625 sachant que la dénomination change en fonction de l'aciériste et que la nuance que nous avons étudiée est particulièrement pauvre en fer. Une partie importante de l'interprétation des résultats sera faite par comparaison des résultats obtenus avec ceux venant de l'oxydation en atmosphère sèche. Le but est de déterminer dans quelle mesure la vapeur d'eau peut modifier les différents paramètres que sont la cinétique d'oxydation, la nature des phases, la morphologie, les propriétés mécaniques, le tout au travers de modifications des mécanismes d'oxydation de l'alliage.

L'étude a été réalisée sur une gamme de températures allant de 900°C à 1100°C, sous différentes atmosphères : air ambiant, oxygène, argon et azote. Une première partie de l'étude a été faite en atmosphère sèche avec des analyses thermogravimétriques (ATG) et des analyses en four tubulaire (pour les atmosphères autres que l'air ambiant). La partie consacrée à l'étude en **atmosphère humide** a été réalisée grâce à un montage spécifique : « le montage vapeur d'eau » mais aussi en ATG équipée d'un système de circulation de gaz humide (à l'IJL de Nancy). Les processus de corrosion qui en résultent ont été mis en évidence au moyen d'analyses par **diffraction des rayons X** après oxydation. Nous avons aussi réalisé des **analyses in situ à haute température**, grâce à une chambre haute température montée dans le diffractomètre de rayons X. Les résultats des études structurales en atmosphère sèche et humide ainsi que les résultats cinétiques ont été confrontés aux résultats de la **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)** couplée à des **analyses EDS** (morphologie des couches et analyses chimiques ponctuelles). Toutes ces techniques ont permis de mettre en évidence l'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température du SY 625.

Le manuscrit comporte 6 chapitres. La revue bibliographique donne les informations disponibles dans la littérature concernant l'influence de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation, sur les morphologies des couches, sur la croissance des produits de corrosion et sur leurs propriétés mécaniques. Cette première partie concerne les alliages base nickel mais aussi les alliages dit « inoxydable » en générale. Le second chapitre regroupe les **aspects expérimentaux** de l'étude : la composition de l'alliage et les techniques d'analyse utilisées (ATG, montage « vapeur d'eau », DRX classique, DRX *in situ*, MEB, EDS). Les chapitres suivants sont consacrés aux **résultats expérimentaux** : les résultats cinétiques sont exposés dans le chapitre III, les analyses DRX sont présentées dans le chapitre IV et les analyses MEB - EDS apparaissent dans le chapitre V. Enfin, le chapitre VI correspond à la **discussion des résultats** et à leur comparaison avec les données bibliographiques afin de pouvoir donner les conclusions sur l'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température de l'alliage base nickel SY 625.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

A. Introduction

Cette première partie va être consacrée à la synthèse bibliographique relative à l'influence de la présence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température d'alliages inoxydables base nickel.

Cette revue portera également sur les alliages inoxydables à base fer et sur le chrome pur : des substrats dont les mécanismes d'oxydation sont intéressants à connaître. Il sera notamment abordé les effets de la vapeur d'eau sur la vitesse d'apparition de la chromine et sur la morphologie des couches d'oxydes. Nous prendrons aussi en compte les réactions de formation des produits de corrosion volatils, les mécanismes de croissance des oxydes et enfin les comportements mécaniques en présence de vapeur d'eau.

B. Effets de la vapeur d'eau sur les cinétiques d'oxydation

En ce qui concerne les matériaux formant de la chromine à haute température, il existe un certain nombre de données sur les effets de la vapeur d'eau. Plusieurs comportements sont observés en fonction de la nature du substrat métallique. Nous allons examiner les effets de la vapeur d'eau sur l'apparition de la chromine sur le chrome pur, sur les alliages à base de fer et enfin sur les alliages à base de nickel.

B.1 Le chrome pur

La vitesse de croissance de la chromine sur le chrome pur semble être légèrement augmentée par la présence de la vapeur d'eau et l'on obtient une couche qui présente une meilleure adhérence [Hänsel 03, Henry 00, Hultquist 00, Jacob 02].

Selon Jacob [Jacob 02], la vitesse d'oxydation à 800 et 1000°C est 15% plus grande lorsque l'on ajoute 1% de vapeur d'eau (1000 Pa) à un mélange Ar/O₂, mais cette vitesse diminue de 60% pour un mélange N₂/O₂ avec 1% de H₂O. Ces auteurs proposent, que N₂ en tant que gaz vecteur, est responsable d'une adsorption compétitive réduisant l'effet de la vapeur d'eau. En revanche dans le mélange Ar/O₂ avec 1% de H₂O, l'oxygène présent dans l'oxyde provient pour un tiers de la vapeur d'eau. Toutefois, ce taux de vapeur d'eau entraîne un effet relativement faible sur la vitesse d'oxydation et le processus de transport est peu affecté. En ce qui concerne l'adhérence de la couche, pour le mélange N₂/O₂, il est observé une fissuration de la couche pour les expériences en atmosphère sèche. En revanche, en présence de vapeur d'eau, il apparaît une couche plus plastique, plus adhérente et qui ne présente pas de fissure. Jacob explique ceci, par la présence d'une taille des grains d'oxyde plus faible lors de la croissance en atmosphère humide, comparé à la taille des grains d'oxyde plus grande en conditions sèches.

Hultquist [Hultquist 00] a montré qu'à 900°C, la vitesse de croissance de la chromine est doublée avec 2% de H₂O (20 mbar) mais aussi avec le mélange 1% O₂/1% H₂O (10 mbar/10 mbar), si on le compare à la vitesse de croissance en oxygène sec sous la même pression totale. Il a aussi montré que l'adhérence de la couche est améliorée lorsque la croissance se fait en atmosphère humide. L'explication avancée, est que l'on a une plus grande part de diffusion interne favorisant l'adhérence de la couche. Enfin, il a montré qu'un taux élevé de H₂ entraîne une légère augmentation du taux de croissance de la couche d'oxyde en présence de vapeur d'eau.

Henry et ses coauteurs [Henry 00] ont montré qu'avec un fort taux de vapeur d'eau (Ar avec 15% H₂O), la vitesse d'oxydation à 900°C est supérieure à celle observée dans un mélange Ar/15% O₂. L'augmentation de la vitesse de croissance est due, selon eux, au plus faible rayon ionique de OH⁻ (95 pm) comparé à celui de O²⁻ (140 pm). Ils ont aussi montré, en accord avec les travaux de Hultquist [Hultquist 00], que l'adhérence de la couche est améliorée lorsque l'on est en présence de vapeur d'eau.

Hänsel [Hänsel 03] a montré, que pour le chrome pur oxydé à 1000°C avec une pression d'oxygène élevée, il n'y avait plus d'effet pour un taux de vapeur d'eau supérieur à 8%. En revanche, toujours sous une pression d'oxygène élevée, quand la vapeur d'eau est présente dans un environnement réducteur (mélange Ar/4% H₂) la vitesse de croissance est augmentée de 50%, comparée à celle obtenue lors d'une oxydation dans un mélange Ar/4% O₂. On observe alors la formation de whiskers. Il propose un modèle, dans lequel la croissance de l'oxyde est assurée par la diffusion des lacunes de chrome et des hydroxydes formés par l'adsorption de H₂O sur l'oxyde quand il est exposé à une faible activité en oxygène. A haute activité en oxygène, les molécules d'oxygène sont adsorbées préférentiellement sur toute la surface par rapport aux molécules d'eau qui ne peuvent alors pas subir de dissociation. Ceci explique l'absence de « whiskers » en présence d'atmosphères riches en oxygène.

On notera, que dans les travaux évoqués ci-dessus, l'effet de l'évaporation de CrO₂(OH)₂, qui est un composé volatil à hautes températures, ne semble pas être significatif concernant la vitesse de croissance de l'oxyde parce que les réserves en chrome ne sont pas limitées et que le phénomène de breakaway n'est pas observé.

B.2 Les alliages à base de fer

Douglass [Douglass 96], a montré que la vapeur d'eau a un effet majeur sur la vitesse d'oxydation des alliages chromino-formeur et que ce phénomène est plus marqué pour les alliages à base de fer.

En général, pour les alliages contenant du chrome et du fer, il a été montré que la vitesse d'oxydation augmente lorsque l'on est en présence de vapeur d'eau [Cheng 06, Ehlers 06, Fujii 64, Galerie 05, Jianian 97, Larring 03, Mikkelsen 03, Monteiro 06, Nakagawa 03, Peng 05, Pieraggi 05, Schütze 05, Yang 04, Yang 05, Zeng 94, Zurek 05] (voir figure I.1). La vitesse d'oxydation augmente de plus d'un ordre de grandeur après une période initiale de protection : c'est le « breakaway » ou oxydation catastrophique. Il est la conséquence de la fissuration de la couche protectrice qui entraîne une augmentation de la vitesse d'oxydation en fonction de la nature de l'alliage. Dans de nombreux cas, la fissuration de la couche de chromine est attribuable à la formation d'hydroxydes volatils CrO₂(OH)₂ et Cr(OH)₃ [Asteman 00, Asteman 02 (1), Asteman 02 (2), Halvarsson 06, Opila 04, Peng 05, Schütze 05, Segerdahl 05, Yamauchi 03]. Cependant, il faut noter que cette explication est seulement valable pour une pression partielle en oxygène relativement élevée dans le mélange gazeux.

Plus récemment, pour les alliages contenant 9% de Cr, Ehlers [Ehlers 06] a suggéré que l'hydroxyde volatil $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se forme à faible pression partielle d'oxygène à l'intérieur de la couche et qu'il se transforme ensuite en hématite et magnétite à l'extérieur de la couche ce qui entraîne l'augmentation de la vitesse d'oxydation.

Galerie [Galerie 05] a montré que le premier stade du « breakaway », pour un alliage à base de fer avec 15% de Cr oxydé entre 800-1000°C dans un mélange d'argon avec 15% de vapeur d'eau, correspond à la séparation de la couche de chromine avec l'alliage, ce qui a pour conséquence la formation d'hématite à l'interface métal/oxyde. Ensuite, la croissance rapide de l'hématite à cette interface provoque le décollement de la couche de chromine et le « breakaway » est alors observé. Il propose aussi que la nature plus acide de l'hématite comparée à la chromine, favorise une dissociation plus rapide de l'eau et entraîne ainsi une croissance continue de l'hématite, alors qu'en l'absence de vapeur d'eau la chromine peut continuer à jouer son rôle de couche protectrice.

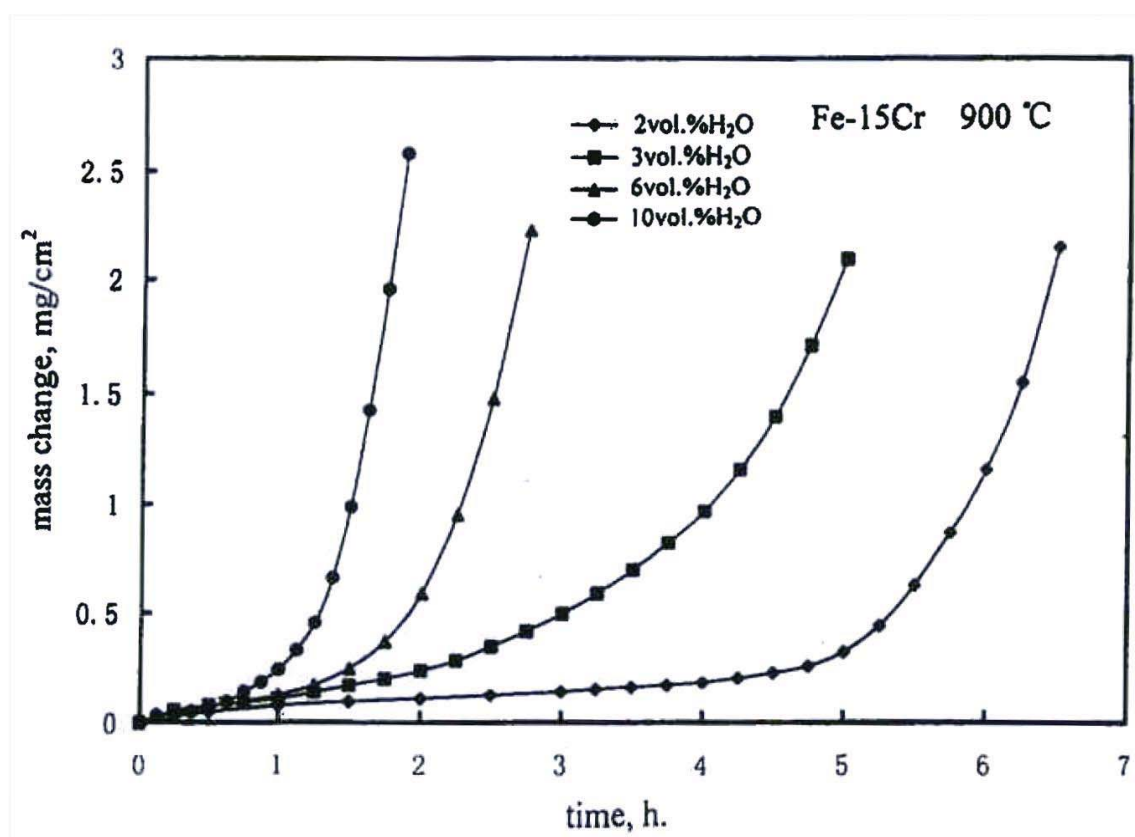


Figure 1.1 : Cinétique d'oxydation de l'alliage Fe-15Cr sous oxygène contenant différentes quantités de vapeur d'eau à 900°C [Jianian 97].

Fujii et Meussner [Fujii 64], ont montré qu'une période d'oxydation protectrice a lieu pour un alliage Fe-Cr avec un taux de Cr supérieur à 25% entre 700 et 1100°C dans une atmosphère d'argon avec 10% de vapeur d'eau. Selon eux, quand la vitesse d'oxydation augmente, ceci est dû à la dissociation de l'eau dans le mélange H_2O/H_2 présent dans les pores de la couche de wüstite.

Mikkelsen et Linderot [Mikkelsen 03] expliquent, quant à eux, que le « breakaway » sur l'alliage à base de fer avec 22% de Cr à 800°C dans un mélange gazeux H_2/Ar (7/93) avec 12% de vapeur d'eau, est la conséquence de la croissance rapide de la wüstite stable alors qu'avec 1% de vapeur d'eau la wüstite n'est pas stable.

Cheng et Kuan [Cheng 06] ont étudié l'oxydation du 316L sous air avec 10% de vapeur d'eau à 1030°C. Ils proposent, que les particules de nickel trouvées dans la fine couche d'oxyde catalysent la décomposition de l'eau et expliquent ainsi l'augmentation de la vitesse d'oxydation et le « breakaway ».

Yang [Yang 05] et Nakagawa [Nakagawa 03] considèrent le cas où différents processus d'oxydation sont utilisés sur les deux cotés d'un alliage Fe-Cr employé soit comme interconnecteur métallique dans une cellule de piles à combustibles (SOFC), soit comme matériau entrant dans la confection de tubes dans les centrales de production d'énergie. Il est proposé que l'hydrogène généré sur un côté de l'alliage, diffuse de l'autre côté du tube où règne une pression partielle d'oxygène élevée. L'apport en hydrogène entraînerait alors des changements dans les mécanismes de transport dans la chromine, provoquant ainsi une diffusion plus rapide du fer et une accélération de l'attaque.

Peng et Yan [Peng 05] ont attribué le « breakaway » sur le 304L oxydé à une température supérieure à 900°C, sous air avec de la vapeur d'eau (2-40% de vapeur d'eau), à la perte de la chromine par formation de $CrO_2(OH)_2$, mais lorsque ce même matériau est revêtu par du 304L ayant une structure de grains colonnaires de diamètre 12 nm, il n'y a pas de « breakaway » jusqu'à 25 heures d'oxydation à 900°C. L'apport rapide en chrome par la diffusion aux joints de grain du métal semble être responsable de l'amélioration du comportement. L'évaporation de $CrO_2(OH)_2$ ne conduit alors pas à un appauvrissement en chrome de la surface de l'échantillon. Par contre cet effet sera limité dans le temps en fonction de l'épaisseur du dépôt. Il est important de noter, que la partie superficielle de la couche d'oxyde est composée d'un spinelle au manganèse $MnCr_2O_4$, lequel est décrit par

Holcomb et Alman [Holcomb 06] comme réduisant fortement la volatilisation de la chromine.

Jianian [Jianian 97] montre que la couche de chromine n'est pas protectrice sur les alliages Fe-15% Cr et Fe-20% Cr à 900-1000°C sous air et au dessus de 20% de vapeur d'eau. Ceci serait dû à la fissuration de la couche qui permet à la vapeur d'eau de parvenir à l'interface couche/alliage, où elle réagit avec l'alliage pour former Fe_2O_3 et H_2 . En revanche, la volatilisation n'est plus envisageable dans le mécanisme d'oxydation, du moment que la surface est recouverte de cérine. Ce type de dépôt peut être suffisant pour empêcher l'oxydation catastrophique dans le mélange gazeux air/vapeur d'eau. Dans de nombreux cas cités précédemment, la diffusion de l'hydrogène dans le métal est observée, ce qui est un signe de la réaction direct de la vapeur d'eau dans le processus d'oxydation.

L'effet de la concentration en vapeur d'eau sur la cinétique a été étudié par de nombreux auteurs [Cheng 06, Fujii 64, Jianian 97, Mikkelsen 03, Monteiro 06, Pieraggi 05, Zurek 05]. En général, avec l'augmentation de la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère, la durée d'oxydation qui précède l'apparition du « breakaway » est diminuée. Toutefois, la vitesse d'oxydation enregistrée pendant la phase qui précède l'oxydation catastrophique est approximativement indépendante du taux de vapeur d'eau dans l'atmosphère (exemple figure I.1). Quand une très faible quantité de vapeur d'eau est présente (0,09% par exemple) [Pieraggi 05] ou quand l'expérience est faite pendant des durées assez courtes [Monteiro 06], alors la vitesse d'oxydation dépend du taux de vapeur d'eau présent dans l'atmosphère.

B.3 Les alliages à base de nickel

Pour les alliages à base de nickel les travaux de Rahmel [Rahmel 65 (1)] montrent que le Nimonic 75 n'est pas affecté par la présence dans l'atmosphère de 50% et 100% de vapeur d'eau, à 1100°C. Un comportement contraire est observé dans un mélange O_2 -50% CO_2 . De même, Wood et Wright [Wood 70] n'observent pas de différence entre l'oxydation sous argon contenant 10% de vapeur d'eau et celle sous oxygène.

England et Virkar [England 99, England 01] ont étudié l'oxydation d'alliages base nickel en plaques minces (Inconel 625, Inconel718, Hastelloy X et Haynes 230) sous air [England 01] et hydrogène humide [England 99] ($p(\text{O}_2)$ 10^{-21} - 10^{-16} atm, $p(\text{H}_2\text{O})$ 0,07 atm à 700-1100°C). A 800°C la vitesse d'oxydation est augmentée sous hydrogène humide, d'un facteur allant de 8 à 30. En revanche à 1100°C, l'hydrogène humide entraîne la diminution de la vitesse

d'oxydation d'un facteur allant de 1,5 à 13, comparé à une oxydation sous air. L'énergie d'activation calculée après oxydation sous hydrogène humide est approximativement deux fois plus faible que celle obtenue sous air ($\approx 340 \text{ kJ.mol}^{-1}$ comparé à $\approx 180 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Hussain [Hussain 94, Hussain 04] a montré que l'Hastelloy C-4 forme une couche protectrice dans une atmosphère contenant 100% de vapeur d'eau, ceci pour des températures comprises entre 600 et 1200°C alors que la couche d'oxydation s'écaille quand on est sous air. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, la volatilisation du chrome sous forme de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ n'a pas été mise en évidence, notamment pour l'alliage Ni 25%Cr 0,01%Y lorsqu'il est oxydé sous air avec 5% de vapeur d'eau à 950°C pendant une durée de minimum 4000 h [Holcomb 06]. Les résultats montrent, que si une couche externe de MnCr_2O_4 est présente, la volatilisation peut être largement réduite [Holcomb 06]. La même constatation peut être faite pour les systèmes Fe-Cr.

Il est étonnant de constater que l'on trouve très peu d'information sur les alliages à base de nickel, sachant qu'ils sont très couramment utilisés dans les systèmes de combustion comme les incinérateurs de déchets ménagers, ou pour anticiper le comportement des matériaux utilisables dans les réacteurs à vapeur supercritique développés pour les centrales nucléaires. Il semble que sur un alliage Ni-25Cr%-0.01%Y oxydé sous air + 5% H_2O , la volatilisation du chrome sous forme de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ n'ai pas été observée.

Cependant, le travail de Zhou [Zhou 02], montre que la présence de 5% de vapeur d'eau dans l'oxygène entraîne l'augmentation de la vitesse d'oxydation d'un alliage aluminiformeur : le NiCrAlY à 1050°C. Quand la vapeur d'eau est présente, on observe une couche constituée de NiCr_2O_4 , NiO et de Cr_2O_3 avec un gain de masse (3 mg.cm^{-2} après 400 h), ce qui suggère que les alliages Ni-Cr sont susceptibles d'être attaqués par la vapeur d'eau.

Il semble que les différences observées entre le comportement du chrome pur et les alliages chromino-formeurs (base fer et base nickel) sont dues au fait que pour le chrome pur, le processus de transport dans la couche est peu altéré par la vapeur d'eau, qui cause des changements relativement faibles de la vitesse d'oxydation. Dans le cas des alliages chromino-formeurs, la vapeur d'eau peut réduire la capacité de l'alliage à former une couche protectrice. La vitesse d'oxydation dépend alors du métal de base de l'alliage et ainsi une grande augmentation de la vitesse d'oxydation peut être observée.

Les mécanismes proposés par les différents auteurs peuvent être discutés plus en détail quand on considère les processus de transport, mais la différence majeure entre les alliages base fer et base nickel suggère l'impossibilité de former une couche de chromine protectrice suite à l'écaillage, à la fissuration de la couche et à la volatilisation de composés dans le cas des alliages à base fer. Davantage de vapeur d'eau entraîne alors l'accélération de l'oxydation des oxydes de fer alors que ceci ne peut pas arriver pour les alliages à base nickel.

C. Effets de la vapeur d'eau sur la morphologie des couches

L'effet de la vapeur d'eau sur la microstructure des oxydes peut se traduire de trois façons différentes : par la formation de « whiskers », par un changement de la porosité de la couche d'oxyde mais également par une modification de la taille des grains de cette couche. Ces trois caractéristiques vont ainsi être détaillées séparément par la suite.

C.1 Formation des « whiskers »

Dans le chapitre précédent, consacré à la cinétique d'oxydation, la formation de « whiskers » autrement dit de plaquettes de forme allongée ou d'aiguilles, a été évoquée plusieurs fois lorsque l'oxydation avait lieu dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau [Hänsel 03, Monteiro 06, Pieraggi 05, Zeng 94]. Le mécanisme de formation de ces « plaquettes », qui a été discuté par Raynaud et Rapp [Raynaud 84] et proposé pour la première fois par Tallman et Gulbransen [Tallman 67], se traduit par une diffusion de surface à l'intérieur d'une structure creuse provenant de la présence de dislocations dans l'oxyde. La croissance de ces « whiskers » est plus prononcée en atmosphère contenant de la vapeur d'eau, due au fait que la molécule d'eau se dissocie plus rapidement que la molécule d'oxygène.

Zeng et Young [Zeng 94] ont également observé la formation de plaquettes dans un mélange gazeux contenant du CO₂, et ils considèrent qu'un mécanisme similaire pourrait être dû au fait que la molécule de CO₂ se dissocie facilement. Ils suggèrent également, qu'un des aspects importants de la formation de ces « plaquettes » est que leurs extrémités soient catalytiquement actives facilitant ainsi la dissociation de l'oxydant.

Raynaud et Rapp [Raynaud 84] quant à eux, ont montré grâce à des images MEB, la formation de « whiskers » sur le nickel quand celui-ci est exposé à un environnement contenant de l'oxygène humide à une température de 1000°C. Ainsi, malgré ce qui a été dit

dans la partie précédente, à savoir que la vapeur d'eau n'a pas d'effet notable sur la cinétique d'oxydation du nickel, la présence d'humidité dans l'atmosphère entraîne une modification de la morphologie de l'oxyde.

C.2 Porosité de la couche

Des couches poreuses ont été fréquemment observées lorsque de la vapeur d'eau est présente dans l'atmosphère oxydante et plus particulièrement lorsque l'on a un grand changement de la cinétique d'oxydation. L'oxydation du fer pur et des alliages fer-chrome, sont de bons exemples de ce type de comportement. Dans le cas du fer, la porosité de la couche est reliée à la géométrie de l'échantillon pour un matériau de haute pureté. Ainsi, Tuck et Odgers [Tuck 69] ont observé des couches compactes sur les échantillons présentant des surfaces planes, alors que pour des échantillons de surfaces courbées, ce sont des couches poreuses qui ont été mises en évidence. En revanche, pour les alliages à base de fer, aucune différence n'est observée en fonction de la géométrie. Ainsi, il apparaît que dans le cas du fer, la formation des pores dans la couche n'est pas une conséquence directe de la vapeur d'eau, mais plutôt le résultat d'une vitesse d'oxydation plus élevée en présence de vapeur d'eau. Cependant dans le cas du fer et de ses alliages, le fait qu'il existe une structure poreuse, entraîne l'apparition d'un mécanisme de Rahmel Tobolski [Rahmel 65 (2)] qui favorise l'oxydation car la vapeur d'eau est transportée à travers les pores et conduit à une réaction de dissociation à l'intérieur de ceux-ci. Comme on l'a vu précédemment, pour que ce mécanisme ait lieu, la vapeur d'eau doit pénétrer dans la couche, grâce à des microfissures ou par le transport des protons. Les pores se forment généralement à l'interface métal/oxyde par la condensation de lacunes qui viennent de la croissance de la couche par diffusion cationique externe. L'amélioration de la plasticité de la couche, montrée par Rahmel et Tobolski [Rahmel 65 (2)] et Tuck [Tuck 69], permet le maintien du contact entre le substrat et la couche d'oxyde. Alors qu'en l'absence de vapeur d'eau, il n'y a pas de développement de porosité dans la couche et elle perd ainsi le contact avec le substrat à cause de l'accumulation des lacunes à l'interface interne.

[Fukumoto 01, Hayashi 01, Hayashi 02] ont montré la présence de vides et de canaux aux joints de grains de la couche d'oxyde, pour les alliages Fe-Si et Fe-Al en présence d'une atmosphère contenant de la vapeur d'eau. Kofstad [Kofstad 88] a fait les mêmes constatations et avance l'hypothèse que la présence de vides et de canaux, aux joints de grains dans ces conditions, soient dus au fluage de la couche. Rahmel et Tobolski [Rahmel

65 (2)] et Tuck [Tuck 69] ont proposé que l'amélioration de la plasticité des couches d'oxyde de fer soit due au fluage qui conduit à la formation des pores et des micro-canaux.

Les alliages fer-chrome ont beaucoup été étudiés, notamment ceux avec un taux de chrome compris entre 9 et 12 %, car ce sont des matériaux fréquemment utilisés dans l'industrie. Ainsi pour ces alliages, une couche protectrice de spinelle riche en chrome se développe en l'absence de vapeur d'eau, en revanche le fait de se trouver en atmosphère humide entraîne le phénomène de « breakaway » à savoir une oxydation catastrophique due à l'oxydation du fer. Quadakkers et ses coauteurs [Quadakkers 05] ont proposé un schéma pour expliquer le développement d'une couche épaisse d'oxydation issue d'une oxydation catastrophique de l'alliage (Figure I.2). La fissuration de la couche protectrice de spinelle est accompagnée par la croissance rapide d'une couche de magnétite et d'une couche interne constituée de chromine qui précipite à l'interface « FeO-matrice ». Les couches externes et internes sont séparées par un vide formé par accumulation des lacunes venant de la croissance rapide de la couche externe de magnétite.

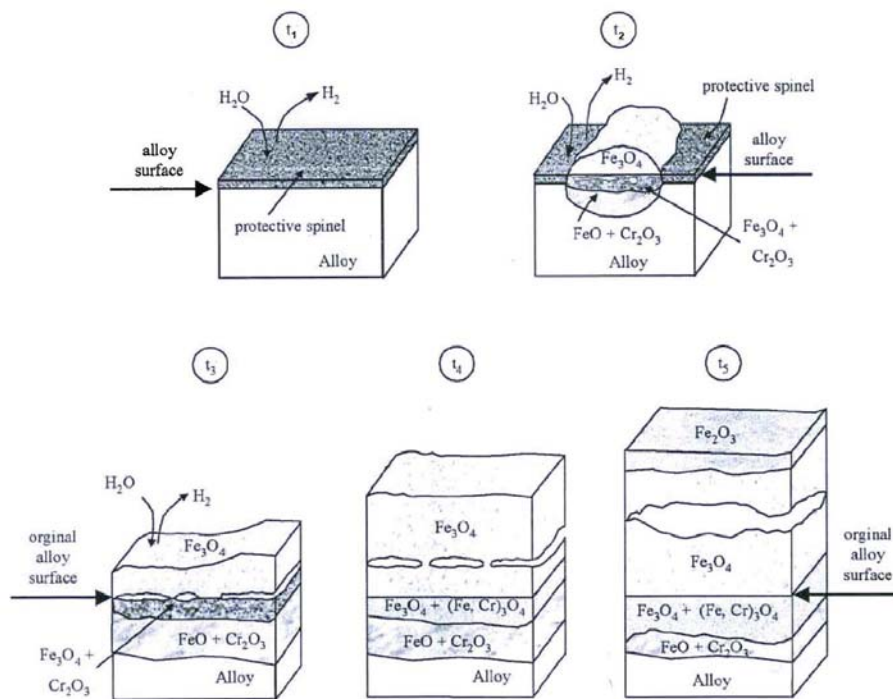


Figure I.2 : Schéma montrant la formation de la couche d'oxyde pour les alliages Fe 9-12% Cr dans un mélange argon /vapeur d'eau à une température comprise entre 550 à 650°C. Le mécanisme exact et les durées dépendent de la composition de l'alliage et de la température [Quadakkers 05].

La croissance de la couche dépend directement du mode de transport à l'intérieur des cavités. Ce transport peut se faire par transfert gazeux : « ponts H_2/H_2O » selon Rahmel et Tobolski [Rahmel 65 (2)]. De plus, le transport des molécules de gaz a lieu à travers la couche externe. Avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche, il y a une diminution graduelle de l'activité du fer à l'interface couche/gaz qui est due au transport de plus en plus difficile du cation fer à la surface de l'oxyde. La difficulté croissante du transport est due à l'accroissement de la couche de vide qui se développe entre le métal et l'oxyde. Cette diminution graduelle de l'activité du fer, se traduit par la formation d'hématite à l'interface externe en équilibre avec l'environnement gazeux. La poursuite du processus d'oxydation dépend alors beaucoup de la température. Après une exposition prolongée, les couches commencent par développer de plus en plus de microcavités dans la couche interne. Quadakkers [Quadakkers 05] a noté que la distribution des pores dépend directement de la pureté de l'alliage et de la température. Il propose que cela dépende de la façon avec laquelle les lacunes coalescent à l'intérieur de la couche et/ou à l'interface couche/alliage. La coalescence des lacunes à l'interface interne est influencée par la présence de sites de condensation tels que des précipités de carbures métalliques. La figure présentée ci-dessous (figure I.3) montre les exemples de morphologies de couche qui se développent sur un alliage contenant 9% de chrome après une exposition prolongée.

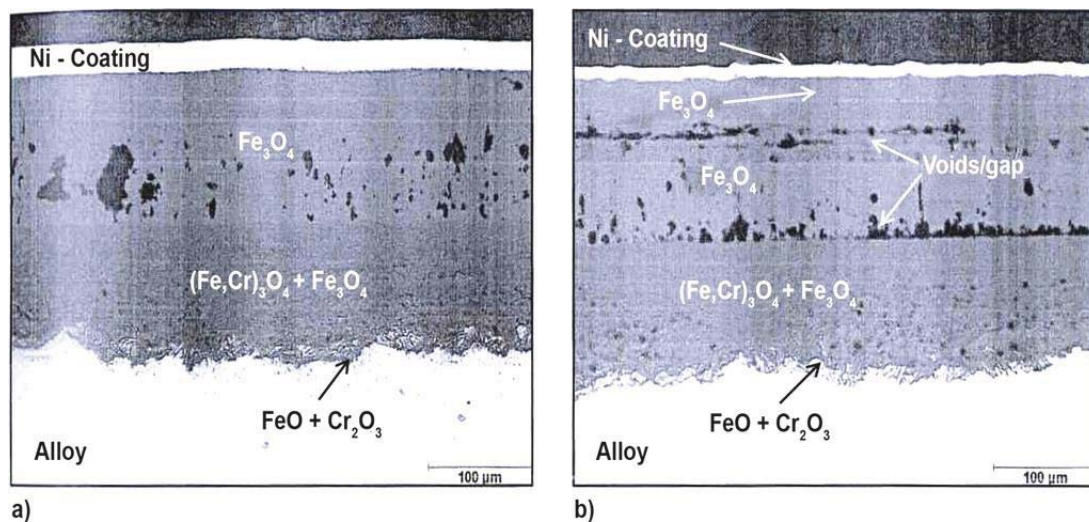


Figure I.3 : Exemples typiques des différents types de formation de « cavités » dans la magnétite formée sur un alliage Fe-10Cr-Mo-W au cours d'une exposition prolongée dans un mélange gazeux Ar-50% H_2O . (a) 3000 h, 650°C : orientation aléatoire des vides, (b) 10000 h, 625°C : concentration des vides à l'interface entre la couche interne et externe [Quadakkers 05].

La porosité a été également observée dans les couches de chromine formées en atmosphère contenant de la vapeur d'eau, alors qu'en condition sèche, la porosité est confinée à l'interface métal/couche [Henry 00]. Comme exposé auparavant, l'effet de la vapeur d'eau sur les mécanismes de transport à l'intérieur des couches de chromine, conduisent à augmenter le nombre de lacunes cationiques. La diffusion du chrome est améliorée et provoque la condensation de lacunes conduisant à la formation de pores. Cependant, on note une augmentation de la diffusion interne de l'oxydant due à la diffusion effective de OH^- . Henry et Mougin [Henry 00] suggèrent alors l'incorporation des pores dans la couche d'oxyde en cours de croissance. La figure suivante (figure I.4) compare la morphologie des couches de chromine qui croissent en condition sèche ou humide. Les différences concernant la formation des pores est bien visible. Ehlers [Ehlers 06] a démontré que quand le système hématite/magnétite est présent sur les alliages contenant 9% de chrome en présence d'oxygène humide, la couche devient perméable au gaz. Cet auteur montre clairement qu'il y a une compétition entre l'oxydation par l'oxygène et la vapeur d'eau. Quand elle est présente, la vapeur d'eau semble inhiber les réactions avec l'oxygène et empêche la fermeture des pores.

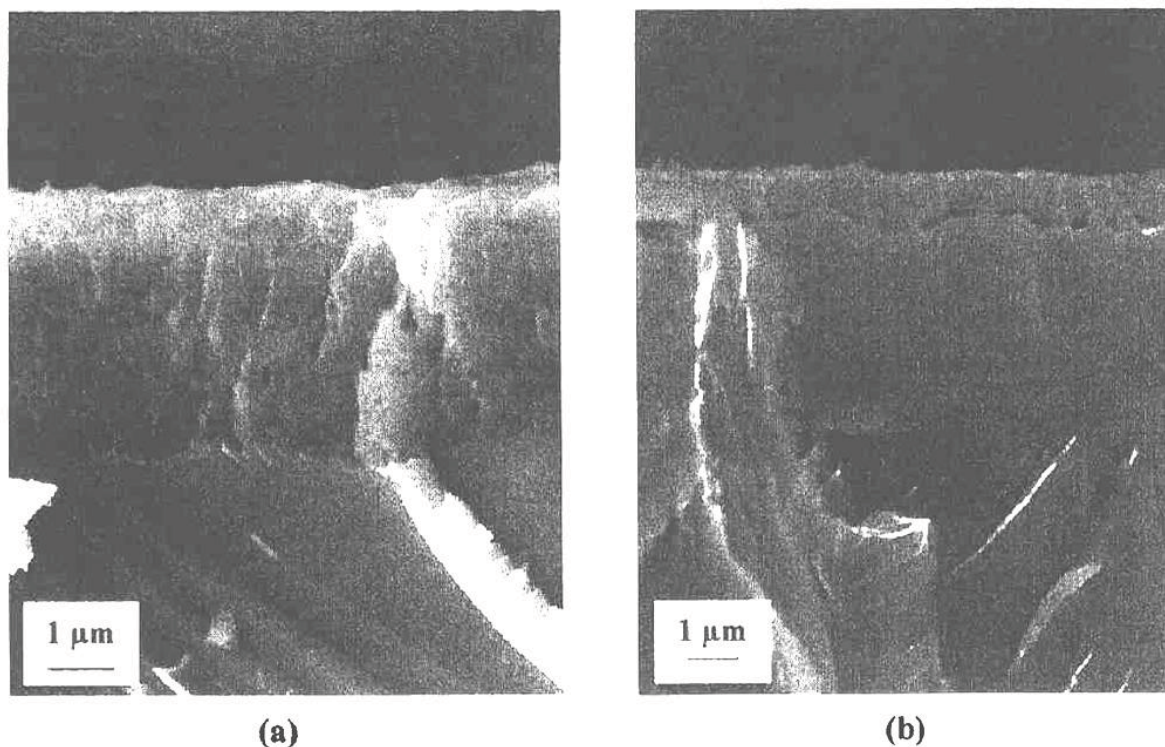


Figure I.4 : Images MEB des couches formées sur des échantillons de chrome oxydés à 900°C : (a) avec 150 mbar de H_2O pendant 5h ; (b) avec 150 mbar de O_2 pendant 1h (oxyde en haut et métal en bas) [Henry 00].

En revanche, si l'oxydation est réalisée dans l'oxygène sec, alors la couche n'est plus poreuse. Si le gaz humide est échangé par un gaz sec au cours de l'oxydation, la couche devient imperméable, plus dense et l'oxyde Fe_2O_3 se forme au dépend de Fe_3O_4 . Sous atmosphère sèche, l'oxygène peut entrer à l'intérieur de la couche et convertir la magnétite en hématite. L'expansion volumique liée à cette transformation et la croissance de l'oxyde provoque l'élimination des pores. Ceci est en contradiction avec les résultats reportés au travers des travaux de Pieraggi [Pieraggi 05] qui démontrent que la couche externe formée sur alliage pauvre en chrome dans l'air sec (H11) est perméable au gaz. Ces résultats apparemment contradictoires peuvent être expliqués par les différentes conditions avec lesquelles les couches sont formées. Le travail rapporté par Pieraggi a été réalisé dans un environnement contenant une faible $p(\text{O}_2)$ (dans un MEB environnemental) alors que pour Ehlers l'oxydation a eu lieu à la pression atmosphérique. Il existe beaucoup de méthodes pour effectuer les mesures de porosité (BET, porosimétrie, etc.), mais chacune d'elle présente des désavantages. Comme on a pu le voir au cours de la discussion précédente, la pénétration de la vapeur d'eau dans la couche et ses interactions avec les pores sont des facteurs importants pour les réactions. Il est ainsi impératif d'avoir des données fiables sur la perméabilité des couches d'oxydes. Des travaux récents d'Anghel et Hultquist [Anghel 06] utilisant l'analyse en phase gazeuse de la désorption de l'azote et de l'eau, montrent que des progrès importants peuvent être faits. L'eau est préférentiellement adsorbée sur la paroi des pores et l'azote est présent dans le volume restant. Par analyse du rapport eau/azote et de la quantité désorbée sous ultra vide, la taille des pores peut être calculée.

C.3 Taille des grains

Il y a très peu d'informations sur la taille des grains de la couche d'oxyde, que ce soit pour des oxydations en atmosphère sèche ou humide, cependant Jacob [Jacob 02] a montré que la chromine formée sur le chrome pur à 800°C et 1000°C, dans un mélange gazeux sec de N_2/O_2 , présentait des grains plus grands que pour une oxydation en atmosphère contenant un mélange gazeux humide (voir figure I.5). Cet effet est d'autant plus visible que la température est élevée. L'auteur attribue ainsi l'augmentation de la plasticité de la couche de corrosion observée en atmosphère humide à la présence de grains d'oxyde de taille plus faible. Il est intéressant de noter, que dans un mélange Ar/N_2 la présence de vapeur d'eau, n'a pas d'effet sur la taille des grains d'oxyde. Il propose alors que l'adsorption de l'azote inhibe celle de la vapeur d'eau, mais le changement de taille des grains n'est pas expliqué.

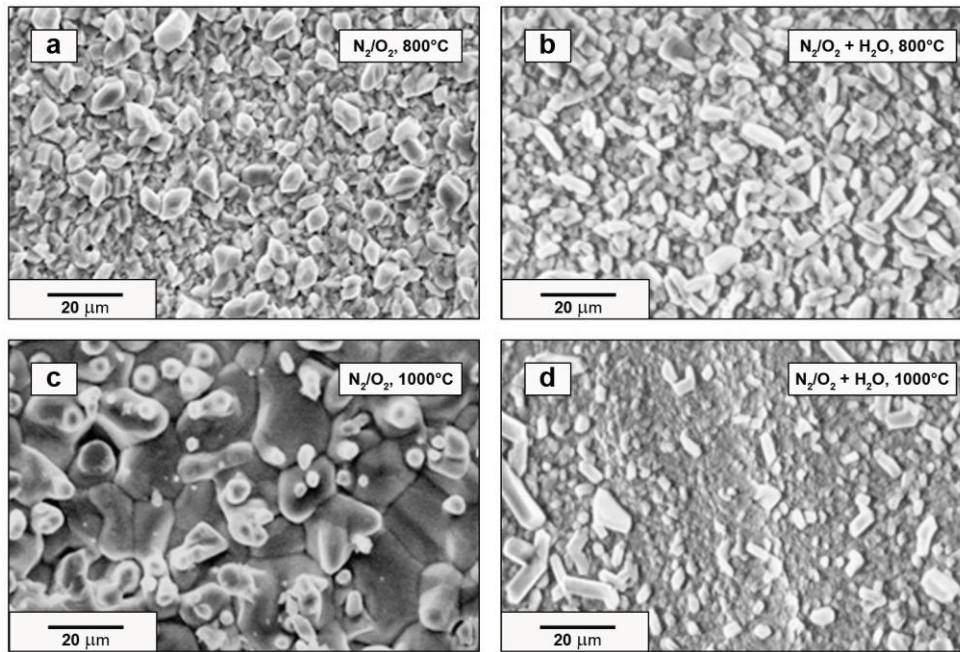
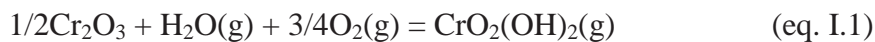


Figure I.5 : Images MEB de la morphologie de surface du chrome pur, après une oxydation isotherme pendant 150 h à 800°C (a, b) et 1000°C (c, d) sous atmosphère N_2/O_2 (a, c) et $N_2/O_2/H_2O$ (b, d) [Jacob 02].

D. Réactions de formation des produits de corrosion volatils

Récemment, Opila [Opila 04] a publié des travaux sur la volatilité d'oxydes et d'hydroxydes de plusieurs éléments que l'on retrouve souvent dans les alliages métalliques en quantités plus ou moins importantes, comme c'est le cas notamment du chrome et du silicium. Ces travaux, montrent que les réactions suivantes peuvent se produire :



Lorsqu'il y a compétition entre croissance et volatilisation, le modèle simple de Tedmon [Tedmon 66] peut être utilisé pour rendre compte des observations cinétiques mises en évidence. Dans ce modèle, il est dit que la croissance de l'oxyde est fonction d'une

constante de vitesse parabolique, alors que la volatilisation est fonction d'une constante de vitesse linéaire. Diverses données existent dans la littérature en ce qui concerne la volatilité des hydroxydes, mais certains auteurs ne sont pas d'accord sur ces données. Néanmoins, Opila [Opila 04] a montré que la vitesse d'évaporation était plus importante pour $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ que pour $\text{Si}(\text{OH})_4$. On peut noter, que les produits de la réaction de la vapeur d'eau avec le chrome ou le silicium ont une volatilité significative au dessus d'environ 800°C (alors que par exemple il faut dépasser les 1400°C pour les hydroxydes d'aluminium).

Johansson et ses co-auteurs [Asteman 00, Asteman 02 (1), Asteman 02 (2), Halvarsson 06, Segerdahl 05] ont démontré, que dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau avec une $p(\text{O}_2)$ élevée, la perte de chrome par volatilisation a un effet majeur sur la perte de protection pour de nombreux alliages austénitiques. Dans leurs études, ils montrent de nombreux exemples de rupture locale de la couche de chromine protectrice au centre des grains du métal, avec une protection maintenue au joint de grain du métal où la vitesse de diffusion du chrome est suffisamment élevée pour maintenir la protection.

Johnson [Johnson 00 (1), Johnson 00 (2)] a calculé la stabilité des différents hydroxydes de chrome et a confirmé que $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ est le plus stable.

Yamauchi [Yamauchi 03] a mené plusieurs séries d'expériences avec du chrome pur exposé à un mélange $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ à des températures allant de 900 à 1200°C avec une vitesse de flux constante de $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ et a montré, comme attendu une perte de masse linéaire. Il est aussi apparu que la vitesse dépend de la teneur en vapeur d'eau et en oxygène contenu dans le mélange gazeux. $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ est l'espèce la plus volatile qui se forme selon la réaction vue précédemment (eq. I.1). Il a aussi été proposé qu'à hautes températures (au dessus de 1130°C) la réaction peut se faire avec le trioxyde de chrome :



Cette suggestion est confirmée par le diagramme d'Arrhenius de la vitesse d'évaporation du chrome dans une atmosphère contenant de l'eau, qui montre les différents mécanismes se produisant autour de 1130°C [Hayashi 01].

Milewska [Milewska 04] a étudié la volatilisation de nombreux produits issus de la réaction de l'alliage P92 dans un mélange gazeux contenant de l'oxygène et de la vapeur d'eau à 650°C , en fonction de $P(\text{O}_2)$ mais avec un taux de vapeur d'eau constant de 10% HA. A faible $P(\text{O}_2)$, 10^{-19} atm , les espèces les plus volatiles sont $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ et

$\text{WO}_2(\text{OH})_2$, mais lorsque l'on augmente $P(\text{O}_2)$ jusqu'à 10^{-1} atm, les composés les plus volatils deviennent $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ et $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ sachant que $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ et Mo_3O_9 présentent également une volatilité significative (voir figure I.6).

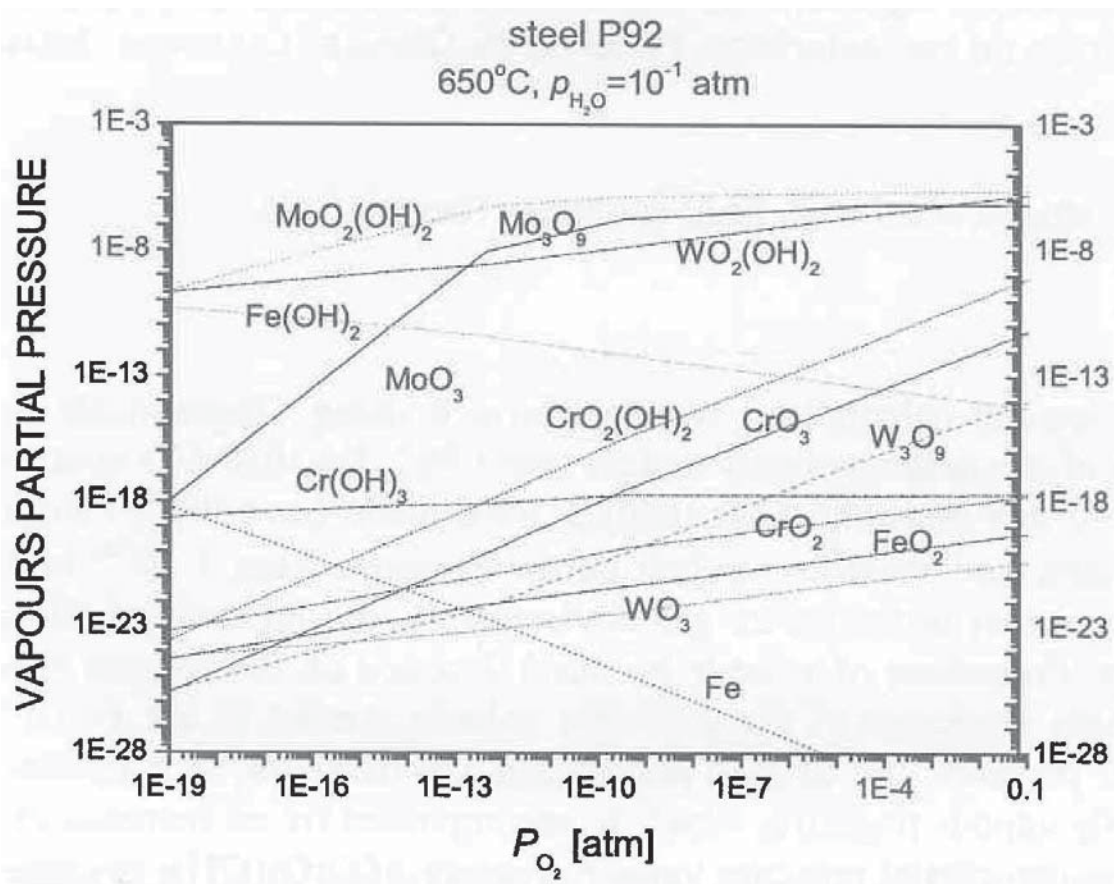


Figure I.6 : Pression de vapeur des composés volatils les plus importants formés dans le système Fe-Cr-Mo-W-O₂-H₂O à 10⁻¹ atm H₂O et 650°C [Milewska 04].

Ehlers [Ehlers 06] a également proposé que $\text{Fe}(\text{OH})_2$ soit une espèce volatile active lors de l'oxydation d'un alliage contenant 9% de Cr en présence de vapeur d'eau, mais il a indiqué que de meilleures données sont nécessaires pour confirmer cette suggestion. Ces résultats sont aussi en accord avec ceux de Davies [Davies 05] qui montre qu'à haute pression (341 atm), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est suffisamment volatil pour entraîner un processus de dégradation du métal (oxydation catastrophique du métal). En revanche, à la pression atmosphérique et à 700°C la pression de vapeur est seulement de 10^{-10} atm, ce qui fait que la volatilité de l'hydroxyde de fer n'est plus significative et que l'on a pas d'évolution du métal.

La perte de chromine par volatilisation du $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ peut aussi ne pas avoir un impact significatif sur le processus de corrosion, ceci à de faible valeur de $p(\text{O}_2)$: en effet c'est $\text{Cr}(\text{OH})_3$ qui est alors le composé chromé le plus volatil au dessus d'un domaine entier de

température mais sa pression de vapeur à 700°C est seulement autour de 10^{-13} atm. Saunders [Saunders 06] a montré que $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ devient l'espèce volatile dominante à 627°C sous une $p(\text{O}_2)$ de 300 atm en donnant des valeurs de pression supérieures à environ 10^{-9} atm. Galerie [Galerie 05] a confirmé qu'à faible $p(\text{O}_2)$ $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ne possède pas une volatilité suffisante pour être considéré comme la cause possible du « breakaway » ou oxydation catastrophique des alliages ferritiques.

Comme suggéré précédemment, il y a un besoin au niveau de l'obtention et de l'amélioration des données sur les vitesses de volatilisation des produits de réaction avec l'eau et l'oxygène dans le but de prévoir le comportement des matériaux. Il est intéressant de noter que si normalement la volatilisation entraîne des effets préjudiciables sur la protection à long terme des matériaux, il existe un exemple pour lequel ceci n'est pas vrai. En effet, il a été montré par Hansson [Hansson 05] que l'augmentation de volatilité de composés au Mo en présence de vapeur d'eau, aide à l'établissement d'une couche protectrice de silice.

E. Processus de croissance des oxydes

L'oxydation comporte plusieurs processus se produisant successivement. L'étape initiale comporte l'adsorption de l'oxydant. Si des espèces ioniques sont impliquées dans la croissance, il intervient alors la dissociation des molécules adsorbées et la diffusion des cations et/ou des anions dans l'oxyde au travers de la couche en cours de croissance. La diffusion peut concerner les cations et les anions via les défauts du réseau de l'oxyde, à moins que la diffusion moléculaire des gaz ne soit impliquée. L'oxyde est normalement soumis à une contrainte pendant la croissance et aussi à la suite des cycles thermiques. La relaxation des contraintes peut se faire par un mécanisme de fluage impliquant la diffusion des défauts. Du fait de la présence de cations et d'anions dans le réseau de l'oxyde, c'est la diffusion de l'espèce la plus lente qui contrôlera le processus de diffusion et de fluage.

Nous pouvons aussi considérer que les mécanismes de transport de matière puissent se faire par les courts circuits tels que les joints de grains. La diffusion moléculaire aux joints de grains peut alors contribuer à la croissance de l'oxyde et ce phénomène peut être influencé par la présence de vapeur d'eau dans l'environnement gazeux.

Comme nous allons le montrer, les détails concernant des mécanismes de transport ne sont pas toujours expliqués mais des informations sur les espèces impliquées et le sens de diffusion dans la couche peuvent être obtenues par des essais de marquage isotopique $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$. Nous commencerons ainsi à aborder la question de l'adsorption et de la

dissociation des gaz, puis de la diffusion dans le réseau et on terminera par la diffusion moléculaire.

E.1 Adsorption et dissociation des gaz

Il y a peu d'informations dans la littérature concernant les premières étapes de la réaction d'oxydation, que sont l'adsorption gazeuse et la dissociation des molécules adsorbées (dans le cas où la croissance de l'oxyde est contrôlée par la diffusion anionique et/ou cationique). Que ce soit l'adsorption ou la dissociation, ces deux phénomènes dépendent de l'activité catalytique des surfaces mais aussi des défauts de structure de l'oxyde et des éléments d'addition.

Pour commencer il est intéressant de s'informer sur les mécanismes d'adsorption et de dissociation en général. Les travaux de Henrich et Cox [Henrich 94] et de Mansel [Mansel 96] traitent des processus d'adsorption et de dissociation à température ambiante sur des échantillons monocristallins. Les auteurs pensaient ainsi pouvoir appliquer les principes d'adsorption et dissociation des gaz à des surfaces d'oxydes à hautes températures. Malheureusement il semble y avoir très peu d'informations sur ces processus à hautes températures. Henrich et Cox [Henrich 94] font la distinction entre l'adsorption dissociative et l'adsorption non-dissociative ou moléculaire. Ainsi, quatre cas sont considérés pour l'adsorption dissociative :

- Electrostatique faible ou dispersive (physisorption)
- Acide/base de Lewis ou donneur/accepteur d'électrons
- Oxydation/réduction avec transfert d'électrons
- Oxydation/réduction avec transfert d'oxygène

Généralement la chimisorption sur les oxydes est différente de celle sur les métaux, du fait de la nature ionique des surfaces et du rôle des ions oxyde du réseau. Les sites cationiques sont des acides de Lewis et peuvent interagir avec les molécules donneuses d'électrons, comme c'est le cas avec l'eau qui a des paires d'électrons non liants. Les ions oxyde peuvent agir comme des sites basiques qui vont réagir avec des ions accepteurs comme c'est le cas du proton pour produire un groupement hydroxyle OH^- . Les sites occupés par les ions oxyde du réseau peuvent réagir simplement avec les molécules acides comme c'est le cas de CO_2 pour former CO_3^{2-} . Les surfaces stœchiométriques ne sont généralement pas réactives, mais la chimisorption avec l'adsorption dissociative sont favorisées par les défauts de surface.

Il est intéressant d'avoir une liste des caractéristiques les plus importantes sur la réactivité des gaz les plus courants (mais aussi des gaz qui seront utilisés dans la partie expérimentale) :

- **Le dihydrogène** : est une molécule non polaire avec une polarisabilité faible et des propriétés de donneur ou accepteur électronique faibles,
- **La vapeur d'eau** : est une molécule avec un moment dipolaire important et qui possède des doublets non liants, ce qui fait de l'eau un bon donneur. L'adsorption se fait par un processus acide/base avec des interactions avec les ions métalliques, mais il peut aussi y avoir de l'adsorption moléculaire non-dissociative,
- **Le monoxyde de carbone** : il a un moment dipolaire faible et malgré sa paire non-liante, le CO est un très faible donneur,
- **Le dioxyde de carbone** : est un donneur ou accepteur faible,
- **Le dioxygène** : est un accepteur électronique très fort et l'oxygène peut être réduit dans de nombreux cas,
- **Azote et argon** : ils sont généralement considérés comme inertes.

Anghel et Hörnlund [Anghel 04] ont étudié l'adsorption de N_2 , H_2 , CO et H_2O sur du chrome et du zirconium oxydé mais aussi sur du zirconium métallique dans un domaine de température compris entre 400 et 600°C. La vitesse de dissociation de CO varie d'un facteur 10^4 entre les matériaux étudiés. Il a été montré qu'avec l'addition de vapeur d'eau en plus de CO gazeux, la vitesse de dissociation de CO sur le chrome diminue, ce qui a été interprété comme un effet bloquant de la vapeur d'eau. Il a aussi été montré que lorsque l'on enlève la vapeur d'eau de la phase gazeuse, la vitesse de dissociation de CO augmente. L'activité de CO dissocié à la surface est un facteur clef pour l'adsorption du carbone dans certaines conditions et elle peut être réduite par l'adsorption de la vapeur d'eau. Suite à ces résultats, un classement de l'adsorption à haute température a été fait : $N_2 < H_2 < CO < H_2O$.

La vitesse de dissociation de l'oxygène peut varier de façon très importante en fonction de l'activité de surface, comme cela a été montré par Tveten dans le cas du platine et des oxydes d'yttrium et d'aluminium [Tveten 01].

Akermark et Hulquist [Akermark 97] ont montré qu'avec un alliage Fe 20%Cr 10%Al oxydé à 920°C, la vitesse de dissociation de l'eau diminue avec la diminution de la vitesse d'oxydation. Ce résultat est expliqué par le fait qu'il y a moins de défauts dans la couche d'alumine la plus ancienne. Cependant, la vitesse de dissociation de l'oxygène n'est pas affectée par les défauts de structure de l'oxyde. Ils ont aussi démontré, que la dissociation partielle de l'eau en OH⁻ et H⁺ est plus rapide que la dissociation de l'oxygène.

Hulquist et Szakálos [Hultquist 06] ont porté les vitesses de dissociation de l'oxygène en fonction de la température pour différents matériaux métalliques ou oxydes dans un domaine de température allant de 200 à 800°C (voir figure I.7).

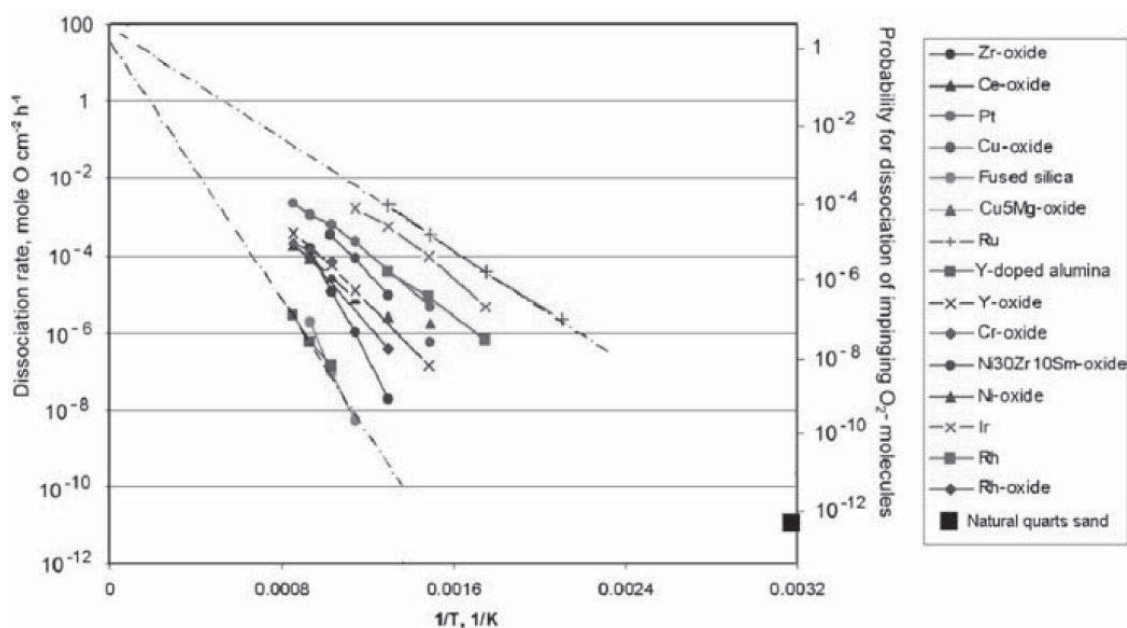


Figure I.7 : Vitesses de dissociation dans 20 mbar d'O₂ en fonction de 1/T pour différents matériaux, ainsi que les probabilités correspondantes de dissociation [Hultquist 06].

Ces données montrent que lorsque la température augmente, la vitesse de dissociation devient moins dépendante de la chimie de surface, mais cependant la vitesse de dissociation sur les matériaux métalliques est de 10 à 100 fois plus grande que sur l'oxyde le plus actif (yttrium) à 1000°C.

La dissociation d'O₂ sur le diamant conduit à une énergie d'activation supérieure à celle de l'eau, ainsi la dissociation de l'eau est favorisée à faible température alors que celle d'O₂ est favorisée à haute température [Larsson 01].

Dans les mélanges gazeux, nous devons considérer les effets de l'adsorption et de la dissociation compétitive. Raynaud et Rapp [Raynaud 84] dans une étude sur la formation des « whiskers » sur le cuivre à 500°C et sur le nickel à 1100°C, ont démontré que la formation de ces « plaquettes » était favorisée par la présence de vapeur d'eau dans l'oxygène. Les « whiskers » ont besoin de dislocations dans l'oxyde pour se former et d'avoir un cœur creux pour que la diffusion rapide dans les « plaquettes » puisse avoir lieu. Leur croissance est alors limitée par la disponibilité de l'oxydant à l'extrémité des plaquettes. Raynaud et Rapp [Raynaud 84] proposent que la croissance plus rapide des whiskers en atmosphère humide est due à une dissociation plus rapide des molécules d'eau par rapport aux autres molécules oxydantes.

Enfin, Galerie [Galerie 05] a travaillé sur la comparaison entre la chromine et l'hématite. Il a ainsi montré que, pour un alliage ferritique Fe 15%Cr oxydé dans un mélange vapeur d'eau argon à 800-1000°C, la vitesse de croissance de l'hématite est trois fois plus grande que celle de la chromine à 800°C. Il a alors conclu que, quand il y a compétition entre ces deux oxydes à la surface d'un alliage, ou dans les pores à l'interface interne, la formation de l'hématite est favorisée en présence de vapeur d'eau ce qui se traduit par la formation de nodules et d'une oxydation catastrophique.

E.2 Diffusion dans le réseau

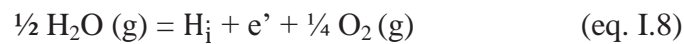
Dans cette partie, nous allons voir comment la vapeur d'eau affecte la diffusion des défauts majoritaires et minoritaires dans les oxydes qui nous intéressent. Pour bien comprendre l'effet de la vapeur d'eau sur les propriétés qui sont liées aux défauts, il est nécessaire dans un premier temps de s'intéresser au processus de transport dans les oxydes en l'absence de vapeur d'eau. Il sera ainsi abordé le cas de l'oxyde protecteur que l'on retrouve dans les alliages étudiés dans la partie expérimentale, à savoir, la chromine, mais également l'oxyde de fer et l'oxyde de nickel. Les travaux de Kofstad et Holt [Holt 97, Holt 99, Kofstad 88, Kofstad 95], Norby [Norby 93] et Atkinson [Atkinson 03] ont été pris en compte afin de fournir les informations principales sur ces systèmes. Dieckmann [Dieckmann 05] a reconsidéré le transport de l'eau dans l'oxyde mais a aussi considéré de façon importante l'eau en solution dans l'oxyde.

Des travaux publiés par Norby [Norby 93] décrivent les effets possibles de l'incorporation d'hydrogène/vapeur d'eau sur les propriétés de transport de l'oxyde et comment cela peut affecter l'oxydation à haute température.

La littérature montre que l'hydrogène dissout en tant que proton et lié à l'ion oxyde, forme un hydroxyde de substitution $(OH)_O$ dans le réseau. Ces défauts peuvent de la même façon et plus simplement être décrits comme des protons interstitiels : H_i . On considère généralement que la concentration en H_i augmente avec $p(H_2O)$ et avec une diminution de la température. La dissolution des protons dans l'oxyde peut s'écrire de la façon suivante :

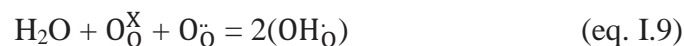


Ou en considérant l'équilibre gazeux par :



Ainsi, sous des pressions de $p(H_2O)$ ou $p(H_2)$ suffisamment faibles, les protons sont les défauts minoritaires. La concentration des défauts est dépendante de $p(H_2O)$ ou $p(H_2)$ (à $p(O_2)$ constante), ainsi la concentration des protons augmente avec $p(H_2O)^{1/2}$ ou $p(H_2)^{1/2}$. A haute $p(H_2O)$ ou $p(H_2)$ les protons peuvent devenir les défauts dominants, alors compensés par les défauts d'électrons, des lacunes métalliques, des oxygènes interstitiels ou par des dopants accepteurs.

De nombreuses études sur l'équilibre entre vapeur d'eau, lacune en oxygène et proton ont le plus souvent donné lieu à considérer l'équilibre :



Or, en général, la réaction est exothermique et les protons sont dominants à faible température alors que les lacunes d'oxygène le sont à haute température. Il est ainsi important de considérer la réaction parallèle de dissolution venant de la phase gazeuse :



Ainsi, différents types d'espèces contenant de l'hydrogène peuvent être présents simultanément. Dans les structures fermées, comme c'est le cas pour la chromine, la dissolution des molécules d'eau sera peu favorisée.

La figure suivante (figure I.8) montre comment la concentration en défaut, dans M_2O_3 (ou M est un métal trivalent), change en fonction de $p(H_2O)$, à $p(O_2)$ constante. On peut constater qu'à haute $p(H_2O)$ des lacunes métalliques sont créées. Ainsi, pour un oxyde qui croît par diffusion cationique, on s'attend à une augmentation de la vitesse d'oxydation. La concentration en protons est augmentée par des dopants accepteurs et diminuée par des dopants donneurs. Il est alors possible d'utiliser des dopants accepteurs pour améliorer le transport d'hydrogène dans les oxydes, et inversement, d'utiliser des dopants donneurs pour le réduire.

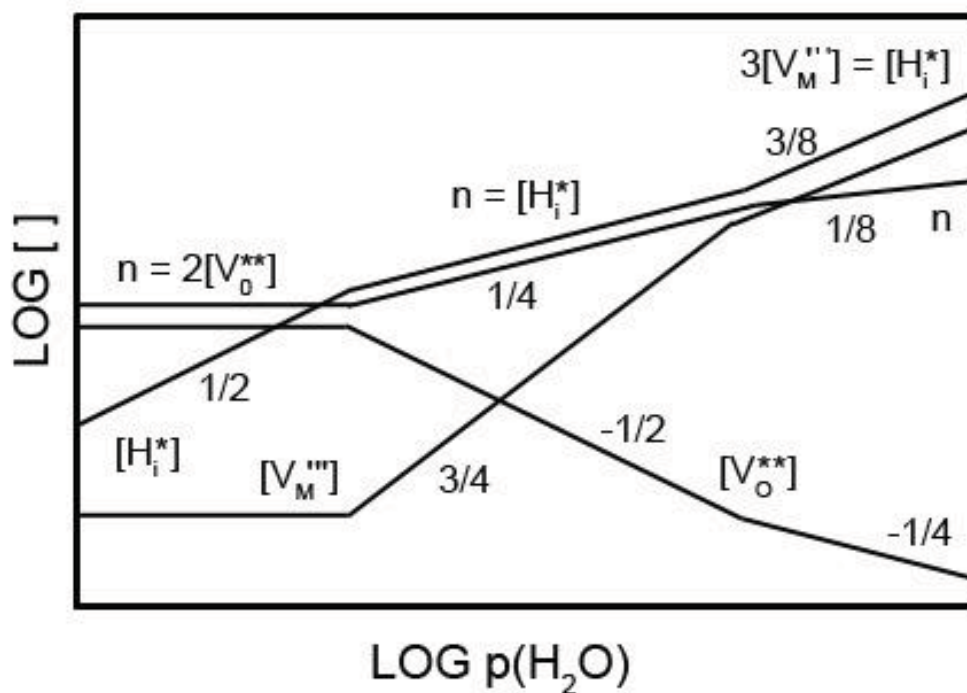


Figure I.8 : Exemple de concentration de défauts dans M_2O_3 en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau à $p(O_2)$ constante ; les nombres reportés le long des lignes correspondent aux pentes [Norby 93].

Il est généralement accepté qu'un mécanisme de Grotthus permette le transport de l'eau dans la couche d'oxyde, grâce à un processus de « saut » de proton, dans lequel les protons situés sur les ions oxyde se déplacent par transfert d'un ion oxyde à un autre. Ainsi, comme des ions oxyde sont disponibles partout, le résultat net de la diffusion des protons est la

« diffusion de l'eau », et si la vitesse de diffusion des protons est grande comparée à celle du métal ou de l'oxygène alors la « diffusion de l'eau » est aisée.

Par contre Norby [Norby 93] a conclu ses travaux en disant que malgré les grands principes généraux sur l'effet des protons souligné ci-dessus, au vu de toutes les incertitudes qu'il reste sur le transport dans les couches d'oxyde, il n'est pas possible de prédire l'effet de la vapeur d'eau sur le transport dans le réseau.

Dans la suite de notre revue bibliographique, la discussion sur la diffusion dans le réseau sera limitée au cas de la chromine, de l'oxyde de fer et l'oxyde de nickel.

E.2.1 La chromine

La caractéristique générale de la chromine est que la diffusion externe de chrome est plus importante que la diffusion interne de l'oxygène, ce qui se traduit par le fait que le nouvel oxyde croît sur la partie externe de la couche. Des mesures de non-stœchiométrie, montrent que la chromine comporte peu de défauts de structure. Lorsque des terres rares sont présentes, l'amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde est attribuée au fait que la diffusion de l'oxygène dans les joints de grains est favorisée. La ségrégation des terres rares dans les joints de grains des oxydes, empêche la croissance des grains et améliore ainsi la plasticité des oxydes [Kofstad 88].

Holt et Kofstad [Holt 94 (1), Holt 94 (2)] ont fait un récapitulatif de la littérature concernant les propriétés dépendantes des défauts dans la chromine. Ils ont aussi recensé les études concernant la conductivité électrique à des températures allant de 440°C à 1500°C. Ils ont conclu que la chromine est un conducteur électronique. Pour des températures de 1000-1200°C, l'équilibre électronique intrinsèque prédomine, alors qu'à faible température la chromine est un conducteur extrinsèque due à la présence de dopants ou d'impuretés. Quand une chromine non dopé est exposée à un mélange gazeux hydrogène/eau, la conductivité est indépendante de $p(\text{O}_2)$ et $p(\text{H}_2)$ aux températures supérieures à 1000°C, mais est dépendante de $p(\text{O}_2)^{1/4}$ à plus faible température lorsque la dissolution de l'hydrogène devient significative.

En résumé, il apparaît que la présence d'eau augmente la vitesse d'oxydation du chrome pur [Hänsel 03, Henry 00, Hultquist 00, Jacob 02], et des alliages ferritiques [Nakagawa 03, Yang 04, Yang 05] dans le cas où différentes atmosphères étaient utilisées de part et d'autre de l'échantillon pour simuler un interconnecteur de type SOFC [Yang 04, Yang 05]. Dans tout ces cas, l'augmentation de la vitesse d'oxydation est le résultat de l'augmentation de la

concentration en lacunes cationiques pour compenser l'augmentation de la concentration en défauts hydroxyles OH_O . Dans le cas de l'alliage ferritique, il est aussi observé que la diffusion du fer augmente dans la couche de chromine.

Il a aussi été montré que la couche de chromine sur le chrome pur, formée dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau, était plus plastique et que son adhésion était améliorée [Henry 00, Jacob 02]. Il semblerait que la vapeur d'eau ait pour effet d'augmenter la concentration en défaut de l'espèce majoritaire. L'amélioration de la plasticité de la couche de chromine en présence de vapeur d'eau, est attribuée à la présence de grains de taille inférieure à ceux formés en atmosphère sèche.

E.2.2 L'oxyde de fer

La wüstite croît par diffusion du fer vers l'extérieur. C'est un oxyde non-stœchiométrique $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$, où δ varie entre 0,05 pour la frontière fer/wüstite et 0,14 pour la frontière wüstite/magnétite, en fonction de la température et de la $p(\text{O}_2)$ [Haab 01, Kofstad 88]. La structure normale des défauts est un cluster de lacune de fer, dont la taille est donné par la notation suivante : cluster m:n, avec m lacunes en fer pour n éléments fer interstitiels. Ces structures ont beaucoup été discutées par Minervivi et Grimes [Minervini 99] qui ont conclu que les structures 4:1 et 7:2 étaient favorisées pour les faibles concentrations en défauts alors que les clusters 12:4 dominent pour les concentrations élevées en défauts.

Lorsque le fer est exposé à une atmosphère humide, la vitesse d'oxydation augmente notamment quand on est à haute température ($>900^\circ\text{C}$), tout comme la plasticité de FeO [Rahmel 65 (2), Tuck 69]. Ainsi, le transport des anions et des cations est favorisé par la présence de vapeur d'eau. Il est probable que l'augmentation du nombre de lacunes cationiques soit le résultat de la formation de $(\text{OH})_\text{O}$ mais il n'est pas évident de comprendre par ce mécanisme l'augmentation de la plasticité de la couche. Rahmel et Tobolski [Rahmel 65(2)], proposent que le transport de l'oxygène soit augmenté par le mécanisme de dissociation (comme vu précédemment), tandis que Tuck et Odgers [Tuck 69] proposent que l'augmentation de la plasticité observée puisse être le résultat de l'augmentation de la densité et/ou de la mobilité des dislocations. Dans ce dernier cas, l'augmentation du nombre de lacunes cationiques augmente le volume de la zone déformée voisine des dislocations et améliore ainsi leur mobilité. De plus, la présence de micropores dans la couche fournit des sources supplémentaires de coalescence pour les dislocations.

Comme la wüstite, la magnétite croît par diffusion du fer vers l'extérieur. La magnétite est également un oxyde non stœchiométrique $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ dans lequel des cations interstitiels et des lacunes cationiques peuvent être présentes. En général, les lacunes cationiques dominent à haute $p(\text{O}_2)$. Quant à eux, les cations interstitiels dominent à faible $p(\text{O}_2)$ [Dieckmann 05]. La magnétite a une structure spinelle inverse dans laquelle les ions Fe^{2+} sont tous localisés dans des sites octaédriques et la moitié des ions Fe^{3+} sont en coordinance octaédrique. L'autre moitié est en coordinance tétraédrique. La structure des défauts en termes de site de coordination est difficile à définir. Les défauts minoritaires dans la magnétite, très probablement les lacunes en oxygène, contrôlent le fluage. Gomes et Dominguez [Gomes 02] ont montré qu'elles pouvaient être associées aux lacunes de fer. Après avoir réalisé de nombreux travaux sur la mesure de la diffusion de l'oxygène en présence d'atmosphère contenant de la vapeur d'eau, Dieckmann [Dieckmann 05] a conclu qu'il n'était pas possible de donner une tendance en ce qui concerne l'effet de la vapeur d'eau sur le transport dans la magnétite.

L'hématite, $\text{Fe}_2\text{O}_{3-\varepsilon}$, est formée par diffusion vers l'intérieur de l'oxygène provoquant une croissance interne. Les défauts majeurs sont les lacunes en oxygène. La déviation par rapport à la stœchiométrie est faible par exemple : $\varepsilon = 10^{-5}$ à 1100°C [Dieckmann 93]. On notera que la littérature, ne présente visiblement pas de données sur la diffusion dans l'hématite lorsque l'on se trouve en présence de vapeur d'eau.

E.2.3 L'oxyde de nickel

Haugsrud [Haugsrud 03] a résumé les faits connus sur la formation de l'oxyde de nickel. Cet oxyde présente une non-stœchiométrie assez faible, par exemple la concentration en lacune de nickel, à 1000°C , sous 1 atm d'oxygène est comprise entre 10^{-3} et 10^{-4} (fraction atomique). Cet oxyde croît majoritairement par diffusion des cations vers l'extérieur au dessus de 1100°C . A faible température on a également une diffusion des cations par les joints de grains. Il est fréquent que la couche d'oxyde ait une structure duplexe avec une couche interne poreuse de petit grains équiaxes et une couche externe de grand grains colonnaires. La couche interne croît par diffusion de l'oxygène gazeux vers l'intérieur, par des joints de grains et/ou via les microfissures dans l'oxyde formé par l'accroissement des contraintes de croissance dans l'oxyde. Les informations sur l'effet de la vapeur d'eau sur les propriétés de transport sont limitées, mais comme nous avons pu le voir plus tôt dans cette revue bibliographique, la vapeur d'eau ne semble pas avoir d'effet majeur sur l'oxydation du nickel.

E.3 Diffusion moléculaire

Dans la littérature, de nombreux auteurs montrent que les molécules d'eau peuvent diffuser au travers de la couche d'oxyde. Pour que ceci puisse se faire, il faut que des fissures soient présentes, ou alors que l'on ait une structure ouverte permettant le transport des espèces moléculaires.

Il est également important de s'intéresser aux espèces gazeuses ou volatiles, qui peuvent être générées au cours des réactions d'oxydation impliquant la vapeur d'eau, ainsi que de savoir comment ces espèces sont transportées à travers la couche. Un processus de transport gazeux n'impliquant pas directement les fissures de la couche, repose sur un mécanisme dissociatif proposé par Rahmel et Tobolski [Rahmel 65 (2)]. Il est important de noter que ce mécanisme est applicable seulement dans le cas des couches croissant par transport cationique et impliquant des interactions avec des porosités provenant de la condensation des lacunes (voir partie C.2). Il a été montré, que si un vide contient de l'hydrogène et de la vapeur d'eau, l'oxydation de la surface la plus proche du métal, aura lieu par réaction avec l'eau pour former un nouvel oxyde et de l'hydrogène. Cet hydrogène entraîne ensuite une réaction de réduction à la surface de la cavité la plus proche de la phase gazeuse pour produire de la vapeur d'eau. Ainsi on peut montrer que ce processus entraîne une diffusion rapide d'oxygène vers l'intérieur et un déplacement des vides vers l'extérieur. Ce processus est schématisé sur la figure I.9 par Ehlers [Ehlers 06].

Ehlers et Young [Ehlers 06] ont récemment proposé un mécanisme au cours duquel, la formation de pores sur un alliage Fe-9%Cr, vient de la réaction de la vapeur d'eau avec la magnétite à faible $p(\text{O}_2)$ près de l'interface couche-alliage, pour former $\text{Fe}(\text{OH})_2$ volatil. L'hydroxyde volatil diffuse alors dans la couche jusqu'à l'interface externe où il est oxydé en Fe_2O_3 , comme ceci est illustré schématiquement sur la figure I.10. Cependant, en utilisant les données thermodynamiques disponibles, ils ont calculé que la pression de vapeur de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ était trop faible pour permettre cette réaction, en précisant toutefois que les données utilisées demandent à être vérifiées. Dans tous les cas, les faits montrent que le transfert de la phase vapeur a lieu, et que $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est la seule espèce possible. Ehlers et Young ont également démontré que la couche d'oxyde obtenue dans un mélange gazeux contenant de la vapeur d'eau est plus perméable que celle obtenue en condition sèche. Ils ont effectué une étude sur l'adsorption compétitive entre l'eau et l'oxygène en utilisant $^{18}\text{O}_2$ et H_2^{16}O . Ils ont montré que l'eau est adsorbé préférentiellement lorsque le rapport $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{O}_2)$ est supérieur ou égale à 1. Quand les couches d'oxydes ont été formées dans un mélange gazeux

contenant de l'eau et de l'oxygène seule la vapeur d'eau participe à la réaction. Il a été proposé que la réaction de l'oxyde avec la vapeur d'eau pour produire $\text{Fe}(\text{OH})_2$, développe la structure poreuse dans la couche de magnétite. Dans le cas du chrome pur, Jacob [Jacob 02] a montré que lors de l'oxydation dans un mélange oxygène vapeur d'eau $^{18}\text{O}_2$ et H_2^{16}O , c'est l'oxygène provenant de la vapeur d'eau qui est le composant majeur de l'oxyde de chrome même si dans ce cas le rapport $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{O}_2)$ est de 0,05.

Que ce soit pour le transport dans les porosités par le mécanisme de Rahmel et Tobolski ou pour la création de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ volatil, il semble qu'il soit possible d'envisager la présence de vapeur d'eau à l'intérieur de la couche d'oxyde. En plus de la diffusion des protons (mécanisme de Grotthus), la présence de fissures dans l'oxyde est un autre mécanisme qui pourrait permettre la diffusion apparente de l'eau.

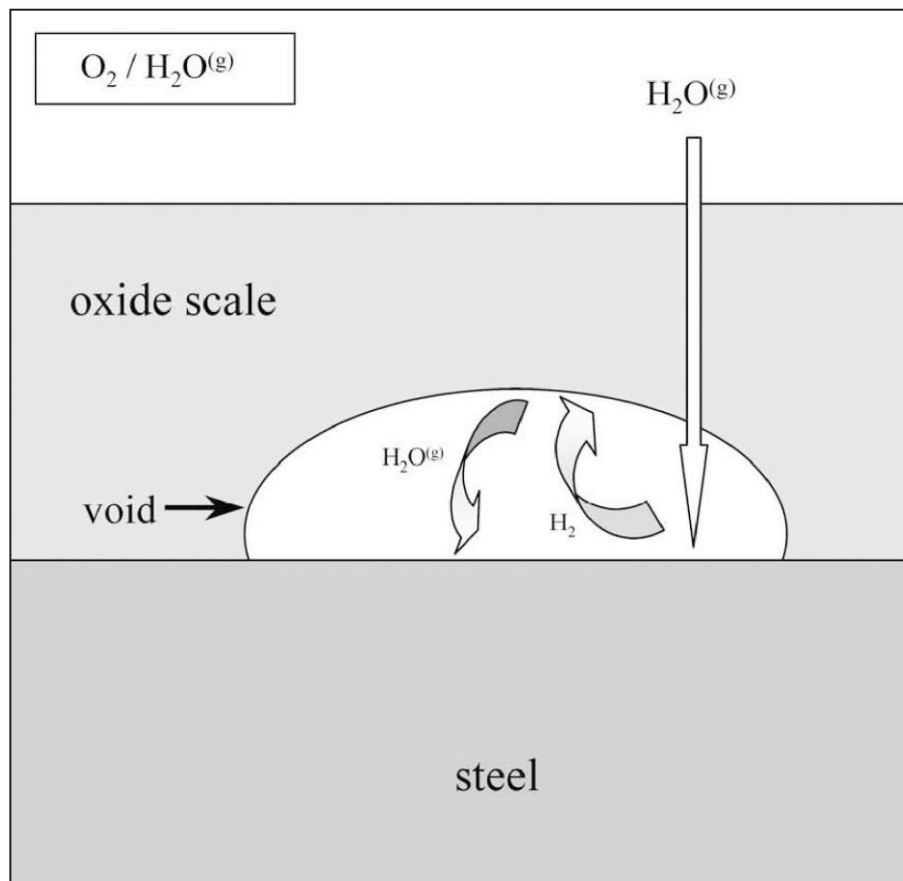


Figure 1.9 : Illustration schématique montrant le transport des molécules de vapeur d'eau au travers de la couche et le transfert de l'oxygène au travers des vides à l'intérieur de la couche, le tout est basé sur le mécanisme de Rahmel et Tobolski [Rahmel 65 (2)] d'après la référence [Ehlers 06].

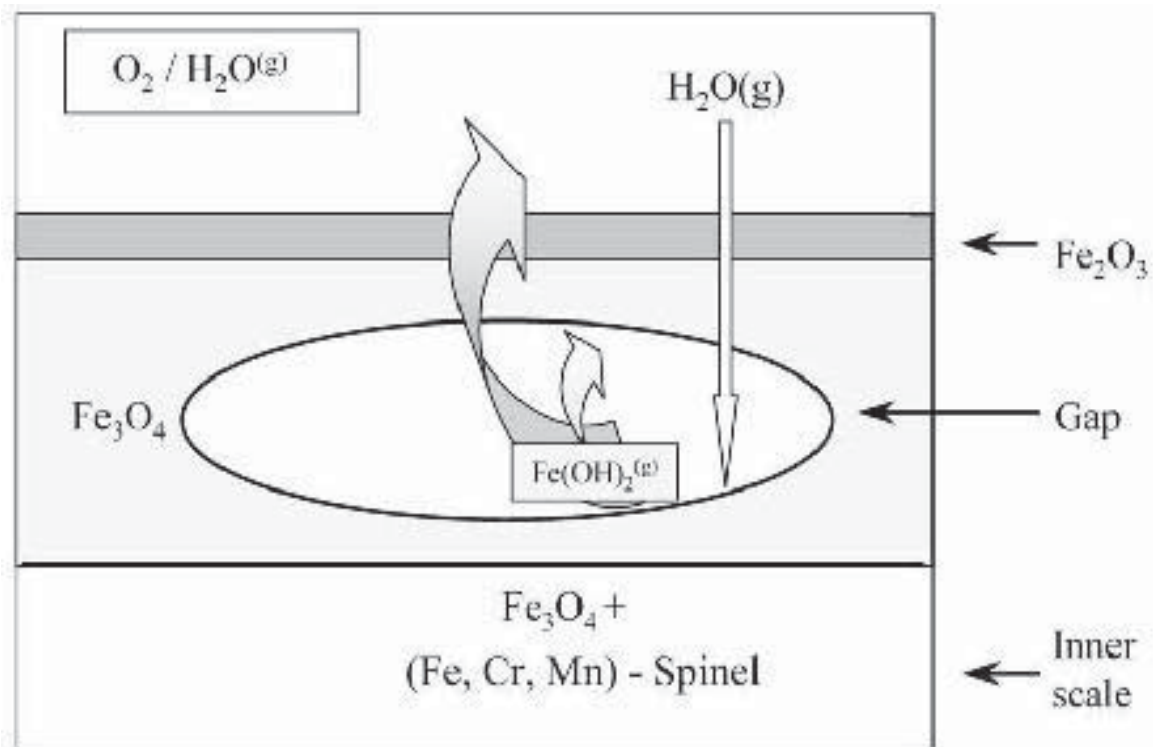


Figure I.10 : Illustration schématique montrant un mécanisme proposé pour la création des pores et le transport du fer de l'intérieur vers l'extérieur de la couche formée sur un alliage Fe 9% Cr dans un mélange $N_2 / 1\% O_2 / 2\%$ vapeur d'eau à $650^\circ C$ d'après la réf. [Ehlers 06].

F. Effets mécaniques dus à la présence de vapeur d'eau

Pour les couches d'oxyde à base de fer, il a été montré que l'adhérence de la couche est améliorée [Kofstad 88, Rahmel 65 (2), Tuck 69] lorsque la croissance se fait en présence de vapeur d'eau ce qui est la conséquence de l'amélioration de la plasticité de la couche d'oxyde. Par contre, une augmentation de la tendance à la fissuration de l'oxyde a été observée sur la chromine [Jianian 97] et les spinelles riches en chrome qui se forment sur les alliages Fe-Cr [Renusch 05]. Le tableau I.1, issue d'un article de Renusch [Renusch 05] montre clairement que la présence de vapeur d'eau entraîne une augmentation des émissions acoustiques (AE) qui sont directement associées à la fissuration de l'oxyde au cours du refroidissement et à la croissance de différents spinelles riches en chrome. En revanche, l'effet de la vapeur d'eau sur l'augmentation de la fissuration n'est pas observé sur deux alliages chromino-formeurs (HK40 et l'alliage 800H). Pour les alliages donnant des spinelles, l'émission acoustique a lieu au cours de la croissance de l'oxyde dans un milieu gazeux humide, ce qui démontre clairement que les contraintes de croissance de l'oxyde

sont modifiées par la présence de vapeur d'eau. Il est ainsi possible, que la vapeur d'eau altère les propriétés mécaniques de certains oxydes, ou change le processus de croissance des oxydes. Dans certains cas où l'on observe une augmentation de la vitesse d'oxydation en présence de vapeur d'eau, les différences de comportement observées entre atmosphère sèche et humide peuvent simplement être attribuées à une épaisseur plus grande de la couche.

Echantillons	EA à haute température en condition humide	EA au cours du refroidissement en condition humide	EA à haute température en condition sèche	EA au cours du refroidissement en condition sèche
2.25%Cr 1%Mo	Non	Oui avec retard	Non	Oui
9%Cr (P91)	Oui	Oui	Un peu	Oui
9%Cr (Nf616)	Oui	Oui	Non	Oui
12%Cr 1%Mo	Oui	Oui	Non	Oui
Alloy 800H	Non	Oui	Non	Oui
HK 40	Non	Oui	Non	Oui

Tableau I.1 : Résultats qualitatifs d'émission acoustique (EA) pour quelques alliages contenant du chrome, oxydés en condition sèche ou humide [Renusch 05].

Un problème qui est fréquemment rencontré sur les tubes de chaudière transportant de la vapeur, est que la couche d'oxyde subit un écaillage en cours d'oxydation. Or les résidus d'écaillage peuvent entraîner l'obstruction des tubes ou alors être transportés jusqu'aux turbines et provoquer l'érosion des pales de turbines. Ainsi, il y a une attente forte sur la compréhension et la prévision de l'écaillage des couches d'oxydes. Il faut donc se pencher sur la compréhension des contraintes imposées sur le système et sur les propriétés mécaniques de la couche.

La réponse mécanique des matériaux, est en général très dépendante de la microstructure, et dans le cas où il y a des fissures aux interfaces ou à l'intérieur du matériau, le nombre et la taille des défauts déterminent le comportement. Nous avons vu que lorsque la couche se développe en présence de vapeur d'eau on assiste à une augmentation de la porosité de la couche. La suite de cette partie va être consacrée à l'origine des contraintes qui se développent dans la couche d'oxyde. Ensuite, nous considérerons les données sur les propriétés mécaniques des couches d'oxyde obtenues en atmosphères humides qui seront alors comparées à celles obtenues pour des oxydations en atmosphères sèches. Enfin cette partie se terminera par un paragraphe dédié à l'adhérence et l'écaillage de la couche d'oxyde.

F.1 Les contraintes dans la couche d'oxyde

Les couches d'oxyde peuvent se trouver sous contraintes suivant un certain nombre de mécanismes qui ont été discutés en détail par Kofstad [Kofstad 88], Evans [Evans 95 (1)] et Schütz [Schütz 97]. Cette partie va donner un résumé sur les modes de développement des contraintes dans les couches d'oxyde. Les mécanismes de relaxation de ces contraintes seront aussi abordés.

Il y a cinq sources de contraintes dans les couches d'oxydes :

Contraintes thermiques :

La plus importante source de contraintes provient de l'effet thermique, σ_{th} . Elle est due à une différence importante entre le coefficient de dilatation du métal et de celui de l'oxyde. Ceci aboutit le plus souvent à une contrainte de compression qui apparaît dans l'oxyde au cours du refroidissement. Une exception importante est rencontrée dans le cas des alliages Fe-Cr qui développent des multicouches d'oxyde et des contraintes de tension.

Contraintes de croissance :

Les contraintes de croissance, σ_{gro} , sont issues de la différence de volume molaire entre le métal et l'oxyde. Dans la plupart des cas le volume de l'oxyde est le plus important. Le rapport entre le volume de l'oxyde et celui du métal est connu sous le nom du rapport de Pilling et Bedworth. Une valeur du rapport supérieur à 1, montre que la couche d'oxyde est en compression lorsque l'on a la croissance de la couche d'oxyde à l'interface métal/oxyde. La croissance peut aussi avoir lieu à l'interface oxyde/gaz (dans ce cas il n'y a pas de contraintes dans l'oxyde). Au refroidissement, on doit garder en mémoire que si l'oxyde reste adhérent alors il doit se rétracter avec le métal et être ainsi de nouveau soumis aux contraintes de compression (dus aux contraintes thermiques vues précédemment). Lorsque les diffusions anioniques et cationiques ont lieu simultanément, l'oxyde se forme à l'intérieur de la couche. Ainsi il n'est pas toujours possible de déterminer les contraintes de croissance en appliquant simplement le concept de Pilling Bedworth.

Contraintes de transformation :

Dans le cas d'alliages industriels, les contraintes de compression sont généralement observées. Pendant la période transitoire de l'oxydation, des transitions de phase peuvent avoir lieu, ce qui provoque l'apparition de contraintes de transformation σ_{trans} .

Par exemple, pour les systèmes à base de fer, la transformation de la magnétite en hématite peut avoir lieu lorsque l'on a un développement de zone de vide dans la couche, ce qui entraîne une contrainte de compression de 10% lorsque l'oxygène est l'espèce diffusante [Armitt 78, Nishimura 05]. Des contraintes de tension dans la couche externe peuvent aussi apparaître lors des processus d'oxydation conduisant à une dissolution d'oxygène dans l'alliage ou dans le cas d'une oxydation interne.

Contraintes géométriques :

La courbure du matériau contribue aussi aux contraintes totales du système sous la forme de contraintes géométriques, σ_{geo} . Des contraintes de compression ou de tension seront observées selon le mode de croissance des oxydes (diffusion cationique ou diffusion anionique), et selon que la surface est convexe ou concave. Par exemple, pour une surface concave et une diffusion cationique, l'oxyde formé à la surface externe peut être contraint à un plus petit volume que ce qu'il aurait eu sur une surface plane ce qui conduit à la création de contraintes de compression.

Contraintes appliquées :

Enfin, tout système peut subir des contraintes externes appliquées σ_{app} (tension, flexion, fluage...).

La contrainte totale, σ_{tot} , dans la couche d'oxyde est la somme de ces contraintes individuelles :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{th} + \sigma_{gro} + \sigma_{trans} + \sigma_{geo} + \sigma_{app} \quad (\text{eq. I.11})$$

Il y a seulement quelques exemples de mesures de contraintes de croissance réalisées sur des oxydes formés en atmosphère humide. Schütze et Donchev [Donchev 05, Schütze 04] ont montré que les contraintes de croissance de la couche formée, sur des alliages avec 9% de Cr (Nf616, E911 et P91) à 650°C dans un mélange air +10% de vapeur d'eau, sont 5 fois plus grandes que celles déterminées pour le même matériau oxydé en atmosphère sèche. Des contraintes de compression sont observées dans les deux conditions : sèche et humide. En condition sèche, la couche d'oxyde formée sur l'alliage E911 est constituée de chromine. Quand l'alliage est oxydé en atmosphère humide, il est proposé que la formation du

composé volatil $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ épuise suffisamment la surface en Cr pour que la formation de la chromine ne puisse pas avoir lieu lorsque le test est réalisé sous air humide. La couche qui se forme initialement est alors un spinelle riche en chrome. La différence entre les couches d'oxyde formées dans les deux conditions modifie les contraintes de croissance de 27% sur la base du module d'Young. Ainsi il est clair que la présence d'humidité augmente de façon significative les contraintes de croissance.

Garcia Vargas et Lelait [Garcia Vargas 04] ont utilisé la diffraction des rayons X in-situ pour analyser la croissance des couches formées sous air et sous air + 10% de vapeur d'eau, à 800°C sur le Nicrofer 45TM, le F17TNb, sur les alliages base nickel et sur les alliages base fer (qui peuvent tous être des candidats à la réalisation des interconnecteurs des piles à combustible de type SOFC). Ils ont observé des intensités variables sur les pics de chromine lors des essais en atmosphère humide, lesquels ont été interprétés comme étant le résultat d'écaillage dû à l'augmentation des contraintes de croissance. Avec le Nicrofer 45TM, l'effet de la vapeur d'eau consiste à augmenter la formation de silice à l'interface alliage/couche. Ceci serait dû au fait que la vapeur d'eau favorise la diffusion interne de l'oxydant.

Relaxation des contraintes :

En ce qui concerne les processus de relaxation des contraintes, il a été montré qu'ils pouvaient avoir lieu par un mécanisme de fluage du substrat ou de l'oxyde et/ou par fissuration de l'oxyde. Généralement, les matériaux métalliques ont une vitesse de fluage plus importante que celle de l'oxyde, avec une exception pour certains oxydes de fer [Evans 05]. Le fluage de l'oxyde peut se faire par déplacement des dislocations ou par diffusion des lacunes sachant que le fluage par diffusion a lieu seulement pour une température supérieure à 0,7 fois la température de fusion de l'oxyde. Généralement, la température est trop faible pour que l'on ait le fluage par diffusion dans la chromine, en revanche le fluage est observé dans le cas d'une silice amorphe. Pour les oxydes de fer, le fluage par diffusion est possible à partir de 900°C. La relaxation par fluage est observée lorsque le matériau reste à haute température pendant que la couche d'oxyde se développe. Pour une durée d'oxydation longue, toutes les contraintes autres que celles dues aux variations de température sont généralement négligeables. Le processus de relaxation des contraintes peut aussi se manifester par la fissuration de la couche d'oxyde sur son épaisseur, ce qui conduit à un accès direct de l'oxydant au substrat entraînant une accélération de la vitesse d'oxydation.

En condition de cyclage thermique, la relaxation des contraintes qui se produit au cours du refroidissement peut avoir un effet néfaste sur l'intégrité de l'oxyde. Elle aboutit au développement des contraintes qui sont suffisantes pour provoquer des fissures sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde après parfois seulement un seul cycle thermique.

F.2 Les propriétés mécaniques de la couche d'oxyde

Les données existantes sur les propriétés mécaniques de la plupart des couches d'oxyde concernent des couches formées en atmosphère sèche. Cependant il y a quelques informations sur les couches formées en atmosphères humides. Comme nous l'avons déjà vu dans ce chapitre la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante est rarement sans conséquences pour la couche d'oxyde (cinétique, morphologie, propriétés de diffusion...).

McElhaney et Ma [McElhaney 04] ont mis en évidence que la vapeur d'eau entraîne une augmentation de la fissuration de la silice. A la suite de l'incorporation d'eau, on assiste à une augmentation des contraintes en fond de fissure conduisant à une propagation plus rapide de celles-ci.

Otsuka [Otsuka 05] a réalisé des tests de flexion trois points à température ambiante, sur des échantillons d'alliages ferritiques pré-oxydés : 2% Cr (T22), 9% Cr (T91) et 12% Cr (T122). Les échantillons ont été oxydés en présence de vapeur entre 550 et 750°C afin d'examiner la fissuration et l'écaillage de la couche d'oxyde développée en présence de vapeur. La résistance à l'écaillage de la couche d'oxyde formée sur les alliages à 9 et 12% Cr est bien plus importante que celle qui caractérise les alliages avec 2% Cr.

Nagl et Evans [Nagl 93], ont observé qu'avec un acier doux oxydé à 550°C sous 2% de vapeur d'eau, dans l'air, la mesure de la contrainte à la rupture à la température de croissance de l'oxyde augmente légèrement (de 0,05%) lorsque la vitesse de déformation était réduite de 10^{-4} à 10^{-5} s^{-1} . Dans tous les cas la contrainte à la rupture diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde.

Berchtold [Berchtold 80] a étudié la déformation à haute température, des couches d'oxyde de fer s'étant développées sur des alliages avec 1% Cr et 0,5% Mo à 500°C sous air, pour des vitesses de déformation comprises entre $2,8 \cdot 10^{-9}$ et $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Les échantillons étaient chauffés par un courant électrique. La fissuration pouvait être observée *in situ* en utilisant un microscope. Pour une vitesse de déformation $\geq 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ aucune fissure n'a été détectée, même pour une contrainte de 2%. Ce comportement est principalement attribué au fluage de l'oxyde à ces faibles températures.

Il apparaît cependant, que les couches d'oxyde formées en présence de vapeur d'eau, sur les alliages base fer, accommodent mieux la déformation à température ambiante que celles formées en conditions sèches. Comme cela a été démontré par Schütze et Donchev [Donchev 05, Schütze 04], la fissuration des couches formées sur ces matériaux, est observée au cours de l'oxydation en atmosphère contenant de l'humidité. Il est donc possible que l'augmentation de la résistance à la rupture puisse être attribuée à la présence de telles fissures. L'absence de fissuration, au cours des tests de traction à haute température, pour de faibles vitesses de déformation, sous air humide, indique généralement que la relaxation a eu lieu par fluage [Berchtold 80].

F.3 Ecaillage et adhérence de la couche d'oxyde

Dieckmann [Dieckmann 05], dans ses recherches bibliographiques de l'effet de la vapeur d'eau sur les processus de transport, a également considéré brièvement le phénomène d'adhérence. Il rapporte qu'avec les alliages au palladium contenant des particules internes d'oxyde, l'hydrogène introduit dans le système ségrège préférentiellement à l'interface métal/oxyde [Huang 91, Kirchheim 03]. Ceci suggère donc que l'hydrogène puisse agir de la même façon lorsqu'il est présent dans d'autres systèmes et conduire à affaiblir l'interface métal/oxyde. Pour les alliages chromino-formeurs, il est connu que l'hydrogène est présent, pourtant il y a peu de cas montrant une dégradation de l'adhérence de la couche. En revanche pour le cas de l'oxydation du chrome métallique, la diminution de l'adhérence de la couche est bien observée [Hänsel 03, Henry 00, Hultquist 00, Jacob 02]. Pour les alliages Fe-Cr, la présence de vapeur d'eau se traduit par une oxydation catastrophique du fer. Dans ce cas il est proposé que la couche de chromine initialement formée ne soit pas protectrice dû à la présence de fissures dans la couche [Galerie 05, Jianian 97]. Ces fissures seraient imputables à l'effet de l'hydrogène ou des ions hydroxydes. Pour les systèmes Fe-Cr, pour lesquels l'oxydation catastrophique a lieu, il est montré que la microstructure de la couche contient de nombreux vides [Ehlers 06, Jianian 97] et que l'écaillage est fréquent. Dieckmann [Dieckmann 05] a étudié le système Cu/SiO₂ et a montré que le OH terminal de la silice était une liaison plus faible que la liaison O-O de la silice [Backhaus-Ricoult 02, Nagao 03]. Ceci soutient l'idée que l'adhérence peut être réduite lorsque de l'hydrogène, ou des espèces contenant de l'hydrogène, ségrègent à l'interface. Dieckmann [Dieckmann 05], a également suggéré que la ségrégation d'espèces contenant de l'hydrogène puisse être favorisée lorsque les interfaces sont sous contraintes de tension, et que cela favorise l'écaillage.

Il existe peu de données sur l'adhérence des couches formées en atmosphère humide. Quelques informations qualitatives ont été rapportées par Hou et Saunders [Hou 05] sur la rupture des couches formées en présence de vapeur sur des alliages contenant 9% de Cr. Dans ce cas, les tests de traction effectués sur l'alliage 9% Cr montrent une rupture cohésive, sachant que cette rupture a eu lieu à l'interface spinelle/magnétite ou à l'intérieur de la couche de magnétite dans laquelle préexistaient des vides.

Ainsi, tandis qu'il a été montré que l'adhérence de la couche est réduite en atmosphère humide, il semble y avoir peu de données confirmant ces observations. Il est possible que beaucoup de ces observations soient la conséquence d'un changement de mécanisme de croissance de l'oxyde ou de la vitesse de l'oxydation, plutôt que des propriétés mécaniques de la couche.

Dans le cas des alliages alumino-formeurs, la vapeur d'eau a généralement peu d'effet sur la vitesse de croissance ou la microstructure. Alors que les couches se fissurent en condition sèche, elles sont plus susceptibles de s'écailler en présence d'humidité. Comme l'a proposé Dieckmann [Dieckmann 05], l'entrée de l'humidité au travers des fissures peut altérer les liaisons à l'interface interne et provoquer l'écaillage.

G. Résumé

De la partie bibliographique, il faut retenir les informations essentielles concernant l'effet de la vapeur d'eau sur les alliages à base nickel. Le résumé qui va suivre reprend les points importants permettant d'aborder l'étude ainsi que l'interprétation et la discussion des résultats.

En ce qui concerne **les cinétiques d'oxydation** des alliages base nickel en présence de vapeur d'eau, la bibliographie apporte peu d'informations. Les expériences réalisées sur les alliages base nickel, à hautes températures et en présence de vapeur ne permettent pas d'apporter une tendance générale. Sur certains substrats la vapeur d'eau, entraîne une diminution de la cinétique d'oxydation. Alors que dans d'autres cas la cinétique d'oxydation peut être augmentée d'un facteur allant de 2 à 10. Tout dépend de la nature de l'atmosphère oxydante et des éléments d'addition que contient l'alliage base nickel.

Au niveau de la **morphologie des couches d'oxyde**, la présence de vapeur d'eau conduit parfois à la formation de « whiskers » ou de plaquettes, à la surface des échantillons. La présence de vapeur d'eau, conduit souvent à l'apparition de couches d'oxyde poreuses plus

plastiques. Enfin, on attribue également à la vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante, la formation d'une couche d'oxyde avec des grains plus petits.

Un autre point à aborder concerne la formation des **produits de corrosion volatils**. Dans le cas des alliages chromino-formeur, la vapeur d'eau permet la formation d'un oxyhydroxyde volatil : $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Ainsi, l'appauvrissement en chrome de la surface de l'alliage peut entraîner des effets préjudiciables (oxydation du fer). Ceci doit néanmoins être relié aux vitesses de volatilisation qui sont plus ou moins élevées en fonction des conditions d'oxydation (température, présence de O_2 , taux de vapeur d'eau).

Il est aussi important de s'intéresser à la **diffusion de la vapeur d'eau**. Au niveau de la croissance des oxydes en présence de vapeur d'eau, il est généralement accepté qu'un mécanisme de Grotthus permette le transport de l'eau dans la couche d'oxyde, grâce à un processus de « saut » de proton. Dans ce mécanisme les protons situés sur les ions oxyde se déplacent par transfert d'un ion oxyde à un autre. Le résultat net de la diffusion des protons est assimilé à la diffusion de l'eau.

Enfin, en ce qui concerne **les effets mécaniques** induits par la présence de vapeur d'eau, il n'y a quasiment aucune information dans la bibliographie concernant les alliages à base de nickel. Pour les autres alliages, notamment les alliages à base de fer, il n'est pas possible de déterminer une règle générale. La présence de vapeur d'eau entraîne une oxydation catastrophique pour les alliages fer-chrome. Elle est due à une fissuration importante de la couche sous l'effet de l'oxydation de fer. En revanche, pour les couches d'oxyde à base de fer, il a été montré une amélioration de la tenue mécanique de la couche. Elle est attribuée à une plasticité plus importante de la couche due à la présence de porosités induite par la présence de vapeur d'eau.

Chapitre II : Techniques expérimentales

A. L'alliage étudié

La problématique de cette étude est de déterminer l'influence de la présence de vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température d'un alliage inoxydable, sous différentes conditions. Ainsi, il a été choisi de réaliser les essais sur un alliage inoxydable à base nickel.

A.1 Composition élémentaire de l'alliage

Les essais ont été réalisés sur un alliage dit « inoxydable » élaboré dans le but de résister à la corrosion à haute température. Le chrome demeure l'élément d'alliage essentiel de tous ces alliages car il conduit à l'établissement d'une couche protectrice de chromine Cr_2O_3 .

Les essais ont été effectués sur un alliage base nickel austénitique commercial, référencé SY 625 (Super Imphy). Cet alliage inoxydable contient 22,4% en masse de chrome et des éléments tels que le molybdène (9,1%) et le niobium (3,7%), comme l'indique la composition pondérale de l'alliage présentée dans le tableau II.1. Sa température de fusion est de 1350°C. Parmi l'ensemble des alliages inoxydables, les alliages à base de nickel (Inconel 625 ou alliage SY625) sont de plus en plus employés parce qu'ils présentent de bonnes propriétés mécaniques à haute température. Il reste à trouver le bon compromis, entre une bonne résistance à la corrosion haute température et les bonnes tenues mécaniques. De plus, il ne faut pas perdre de vue que les alliages à base nickel ont un coût relativement élevé.

Elément	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti	Si	Al	Co	C	S	Mn
% massique	64	22,4	9,1	3,7	0,23	0,22	0,14	0,12	0,033	0,008	<0,006	<0,006

Tableau II.1 : Composition de l'alliage SY 625 (en pourcentage massique)

A.2 Préparation des échantillons

L'alliage se présente sous forme de tôles laminées dans lesquelles nous avons découpé des plaquettes d'environ 20 mm × 12 mm × 1,8 mm. Ces plaquettes sont percées d'un trou de 2 mm de diamètre lorsqu'il faut les suspendre dans la thermobalance aux cours des tests d'oxydation isotherme en atmosphère sèche ou humide (analyses ATG). Les échantillons sont alors polis mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs au carbure de silicium jusqu'au grade 800. Ensuite, ils sont nettoyés successivement à l'eau, puis à l'alcool éthylique, avant d'être oxydés.

A.3 Diffractogramme de l'alliage brut

L'analyse par diffraction des rayons X présentée sur la figure II.1, réalisée sur le SY 625 avant son oxydation et préalablement poli, révèle la présence d'une phase austénitique Fe-Ni (JCPDS 03-1109) qui provient du substrat métallique.

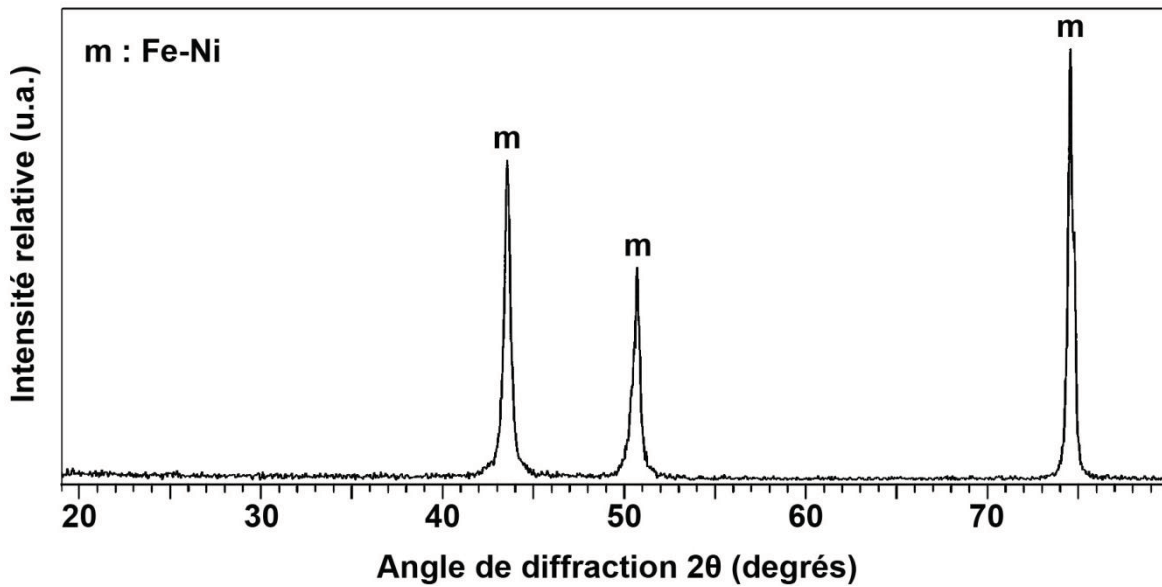


Figure II.1 : Analyse par diffraction des rayons X de l'alliage SY 625 poli et non oxydé.

B. Tests d'oxydation à haute température

La partie expérimentale de l'étude, repose sur différents tests d'oxydation à haute température, réalisés sur le SY 625, dont le but est de déterminer la prise de masse des échantillons en fonction du temps afin d'obtenir des informations sur la cinétique d'oxydation et sur les mécanismes réactionnels. Afin de montrer l'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température, les tests ont été réalisés en présence de vapeur d'eau mais également sous atmosphères sèches afin d'avoir une comparaison possible. De plus, un certain nombre de ces tests ont été réalisés avec des gaz vecteurs autres que l'air comprimé (O₂, N₂, Ar).

Ainsi cette partie va être consacrée aux tests d'oxydation réalisés dans un montage expérimental appelé « montage vapeur d'eau », mais aussi aux analyses thermogravimétriques (ATG) et au cyclage thermique et se terminera par une partie dédiée à l'exploitation des données cinétiques.

B.1 « Le montage vapeur d'eau »

B.1.1 Le montage expérimental

Le montage expérimental a été mis au point afin de pouvoir réaliser des tests d'oxydation dans un four tubulaire à l'intérieur duquel aura lieu l'oxydation à haute température. Le but des tests est de pouvoir réaliser des études cinétiques isothermes ou cycliques. Cette oxydation peut se faire sous air sec ou humide, tout en pouvant faire varier la nature du gaz vecteur. Le montage expérimental est présenté sur la figure II.2.

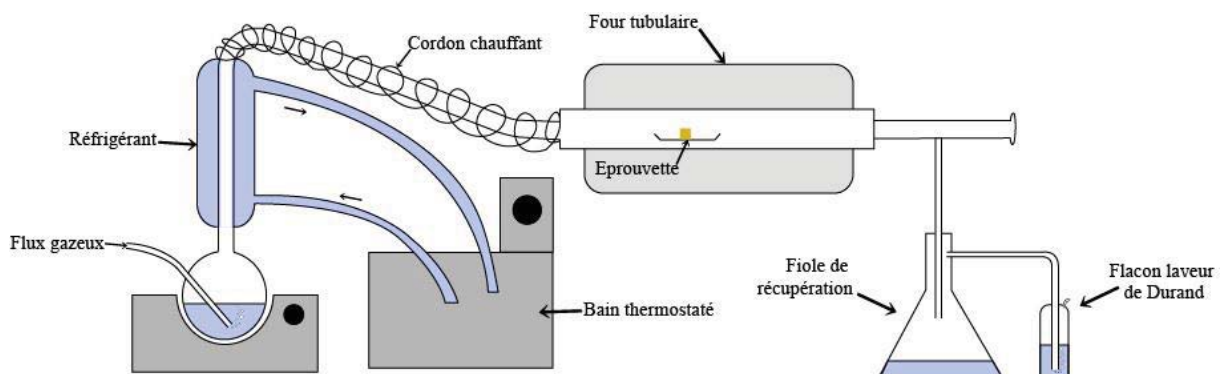


Figure II.2 : Schéma du montage expérimental : « montage vapeur d'eau »

Le principe de ce montage, consiste à faire barboter un flux de gaz vecteur dans un ballon contenant de l'eau portée à ébullition à l'aide d'un chauffe-ballon. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant suffisamment long qui joue le rôle de point froid du système. Le contrôle du taux d'humidité dans le flux gazeux se fait au niveau du réfrigérant par condensation de l'excès d'humidité. L'eau circulant dans le réfrigérant à une température contrôlée grâce à un bain thermostaté. Ceci nous permet d'avoir un taux d'humidité constant dans le flux d'air à partir de la tête de colonne.

Le flux de gaz arrivant au four tubulaire doit toujours avoir le même pourcentage d'humidité. Il est donc nécessaire de maintenir une température supérieure au point froid dans le tube en verre conduisant l'atmosphère gazeux au four. Nous évitons ainsi une éventuelle condensation. Ceci justifie la présence du cordon chauffant le long de la conduite allant de la tête du réfrigérant au four tubulaire. Le flux de gaz humide est alors dirigé dans le tube en quartz passant dans le four tubulaire et contenant l'échantillon soumis à l'oxydation à haute température. Une fiole de garde et un flacon laveur de Durand sont

installés à la sortie du four afin de recueillir les condensats, de contrôler le débit sortant du four et d'éviter une contre diffusion de l'air ambiant à l'intérieur du four.

Au cours des essais, différents gaz vecteurs ont été employés, à savoir : l'air, l'argon, le diazote et le dioxygène. Afin de ne pas modifier les conditions expérimentales et aussi pour effectuer une comparaison la plus juste possible, les tests en atmosphère sèche ont également été réalisés dans ce montage sans qu'il y ait d'eau dans le ballon et avec le chauffe ballon et le bain thermostaté à température ambiante.

B.1.2 Calcul du taux de vapeur d'eau

Comme nous l'avons dit précédemment, le contrôle du taux d'humidité du flux gazeux se fait au niveau du réfrigérant par condensation de l'excès d'humidité. C'est donc au moyen de l'eau circulant dans le réfrigérant et plus particulièrement de sa température, qu'est fixé le taux de vapeur d'eau dans le flux d'air. Nous avons choisi, pour l'eau circulant dans le réfrigérant une température de 40°C ou 70°C.

Le taux d'humidité dans le flux est calculé à partir de la température imposée par le réfrigérant et le calcul de la pression partielle en vapeur d'eau. Ce calcul est basé sur la détermination de la constante d'équilibre entre l'eau à l'état liquide et l'eau à l'état gazeux (eq. II.1 à II.5) connaissant le ΔG° de l'équilibre.



$$P_{\text{H}_2\text{O}(g)} = f(t) \quad (\text{eq. II.2})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(k_p) \quad (\text{eq. II.3})$$

$$k_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (\text{eq. II.4})$$

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

Ainsi, pour un certain nombre de tests, il a été choisi comme conditions expérimentales de réaliser des séries d'essai d'oxydation à haute température avec des taux d'humidité différents. Nous avons choisi deux températures de réfrigérant : 40 ou 70°C. A 40°C, nous avons $\Delta G^\circ = 6,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $k_p = 0,07455$, ce qui donne une pression partielle d'eau à l'état gazeux de 7554 Pa sur les 101325 Pa de pression totale : à savoir une teneur en vapeur d'eau

de 7,5%. En revanche à 70°C, nous avons $\Delta G^\circ = 3,183 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $K_p = 0,3273$, ce qui donne une pression partielle d'eau à l'état gazeux de 33160 Pa sur les 101325 Pa de pression totale : à savoir une teneur en vapeur d'eau de 33% (humidité absolue). Les mesures effectuées à l'aide d'un hygromètre montrent que ces teneurs sont bien respectées jusqu'à la sortie du four.

B.1.3 Etude cinétique en condition isotherme dans « le montage vapeur d'eau »

Les essais consistent à oxyder un échantillon d'alliage dans le four tubulaire du « montage vapeur d'eau » avec différentes conditions : température, nature de l'échantillon, durée d'oxydation, nature du gaz vecteur ainsi qu'une hygrométrie contrôlée.

En condition humide, l'essai commence par la mise en route du montage. Il faut attendre que le bain thermostaté soit à la température de consigne (40°C ou 70°C), que le reflux soit bien établi avec un flux gazeux suffisant et que le four tubulaire soit à la température de l'essai pour introduire l'échantillon. Pour que tous les essais soient réalisés dans les conditions les plus proches voisines et ainsi puissent être comparés, il a été choisi que l'ensemble des tests sera réalisé sous flux gazeux avec un débit d'environ 8 L/h. Les échantillons sont posés dans une nacelle en alumine qui est ensuite disposée au centre du four tubulaire. La nacelle contenant l'échantillon est pesée avant et après oxydation avec l'éventuelle couche d'oxyde qui n'est plus adhérente suite à son décollement lors du refroidissement. Dans tous les tests, l'échantillon est introduit dans le four qui est déjà à la température de consigne. Les essais ont été réalisés à 900, 1000 et 1100°C. Le but de ces essais est de déterminer la variation de masse entre l'éprouvette avant et après oxydation. Afin d'obtenir des courbes de prise de masse, nous avons choisi de réaliser des essais de 2, 5, 24 et 48 heures. Les essais ont été réalisés au minimum deux fois pour vérifier la reproductibilité des résultats.

B.2 Les analyses thermogravimétriques

B.2.1 Intérêt des analyses ATG

Les analyses thermogravimétriques permettent de réaliser des tests d'oxydation pour lesquels on peut suivre le tracé continu des courbes de prise de masse en fonction du temps. De la même façon que pour les essais dans « le montage vapeur d'eau », le suivi de la prise de masse de l'échantillon au cours de son oxydation, permet d'en déduire le régime cinétique et de recueillir des indications sur le mécanisme réactionnel.

Pour cette étude, le rôle majeur des analyses ATG, est de pouvoir faire une comparaison avec les résultats obtenus grâce au « montage vapeur d'eau » dans lequel auront lieu les cyclages thermiques. Les analyses ATG vont nous donner le comportement cinétique de l'alliage étudié et permettra de voir si les résultats obtenus avec « le montage vapeur d'eau » concordent avec ces derniers. Le montage expérimental reste l'appareil de référence pour réaliser tous les essais, de façon à avoir des conditions de travail identiques, tout en pouvant faire varier la nature du gaz vecteur et le taux d'humidité.

B.2.2 ATG en atmosphère sèche

Les essais d'oxydation isotherme en atmosphère sèche ont été réalisés dans une thermobalance SETARAM TG-DTA 92-1600 au LVEEM (figure II.3).

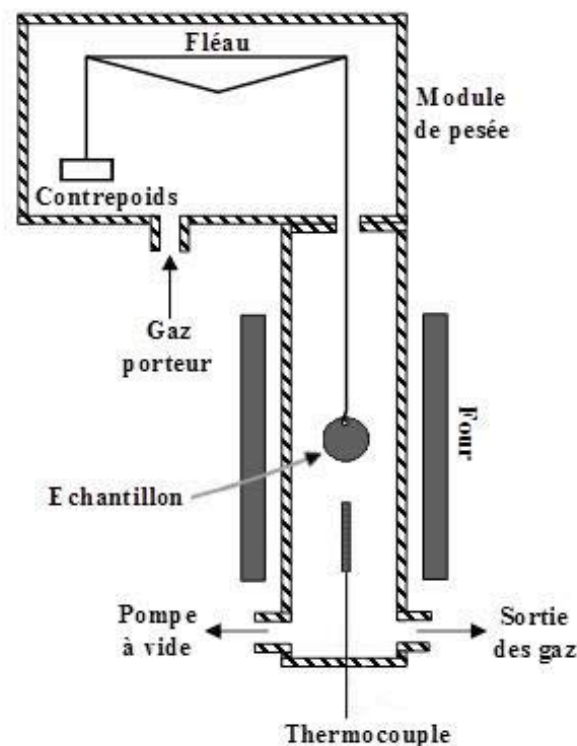


Figure II.3 : Schéma du montage utilisé en ATG avec balance de type Setaram TG-DTA 92-1600.

Il s'agit d'une thermobalance dotée d'une grande sensibilité lui permettant de déterminer des variations de masse de l'ordre de 1 μg . Le refroidissement du four par de l'eau permet de contrôler la température d'oxydation à plus ou moins 1°C. La montée en température a été réglée à 30°C par minute sous argon. Quand celle-ci est atteinte, le flux d'argon est maintenu pendant 5 minutes jusqu'à la stabilisation de la température. Ensuite nous

procédons à l'introduction de l'air, avec un débit de 1,5 L/h, dans le tube réactionnel. Ceci marque le début de l'oxydation. La masse de l'échantillon est tarée à ce moment là. Après la période d'oxydation isotherme, la descente en température est faite à 30°C/min sous flux d'air. Les essais d'oxydation ont été réalisés sous air à 900, 1000 et 1100°C sur le SY 625, sur une durée totale de 48 heures. Les échantillons ont été pesés avant et après le traitement thermique, dans une balance de précision, afin de comparer avec le gain de masse enregistré. Une différence entre les deux masses peut alors être le signe de décollements de la couche d'oxyde au cours du refroidissement. Tous les essais ont été faits au minimum deux fois afin de tester la reproductibilité des résultats obtenus.

B.2.3 Analyses ATG en atmosphère humide

Les essais d'oxydation isotherme en atmosphère humide ont été réalisés à l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy avec un montage spécifique (figure II.4). Les tests ont été faits dans une thermobalance SETARAM de type Setsys. La montée en température a été réglée à 20°C par minute sous argon. En condition oxydante, le gaz vecteur est de l'air synthétique alphagaz1 avec un débit de 1.2 L/h, dans le tube réactionnel. Après la période d'oxydation isotherme, la descente en température est faite à 5°C/min sous flux d'air. Les essais d'oxydation sous gaz humide ont été réalisés avec un taux de vapeur d'eau de 7,5% de vapeur d'eau sous air à 900, 1000 et 1100°C, le tout pendant 48 heures. Tous les essais ont été faits au minimum deux fois afin de tester la reproductibilité des résultats obtenus. Le générateur d'humidité est un appareil de marque Setaram de type Wetsys. La température du bain du Wetsys est la même que la température du gaz (provenant du wetsys), c'est-à-dire 55°C. La température est fixée pour saturer l'atmosphère à 15,68% et fixer un taux d'humidité relative à 47% (soit 7.4% d'humidité absolue).

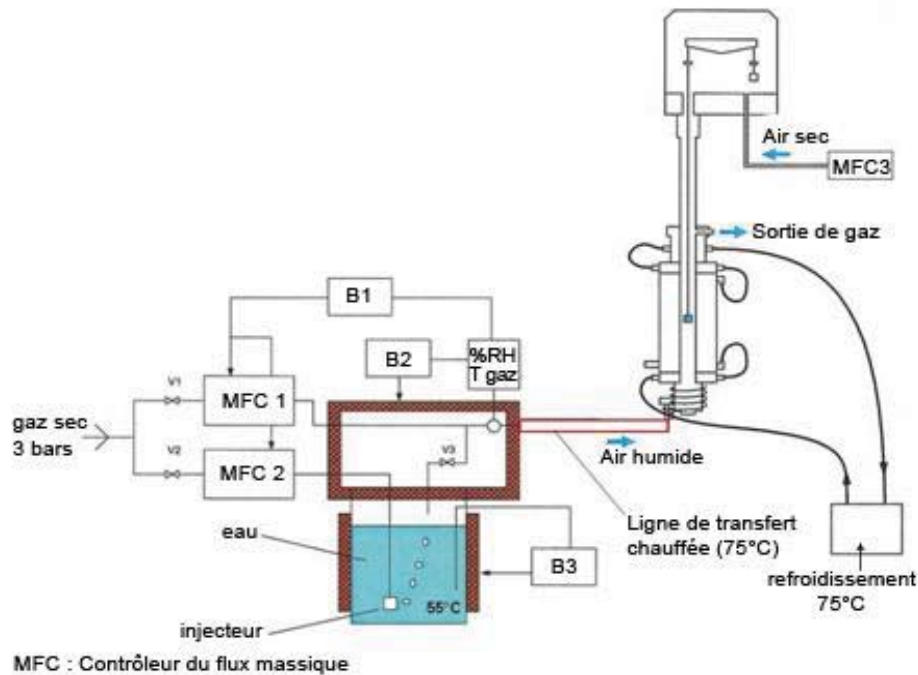


Figure II.4 : Schéma de montage utilisé pour les analyses ATG en atmosphère humide à l'IJL de Nancy.

B.3 Cyclage thermique

Les propriétés d'adhérence de la couche d'oxyde à haute température, dans les conditions de chauffage et de refroidissement rapide, sont déterminantes pour le choix industriel de l'alliage.

Il a été choisi d'utiliser « le montage vapeur d'eau » par le biais notamment de son four tubulaire, pour réaliser les essais de cyclage thermique. Le dispositif expérimental nous a permis d'imposer des cycles thermiques pour lesquels les échantillons de SY 625 sont chauffés à la température de 1100°C sous air sec et humide (avec un taux de 7,5% de vapeur d'eau). Les cycles se traduisent par une exposition de l'échantillon pendant 20 heures à la température désirée dans « le montage vapeur d'eau » avec un débit d'air constant de 8 L/h, suivie d'une durée de 4 heures à température ambiante. A chaque cycle, les échantillons sont sortis rapidement du four de manière à mesurer les variations de masse après un refroidissement brutal. Celui-ci provoque des contraintes thermiques liées à la différence de coefficient de dilatation entre l'oxyde et le métal [Mevrel 87, Poquillon 03, Monceau 04, Evans 95 (2), Kochubey 06].

Ces contraintes apparaissent généralement lors du refroidissement d'échantillons ayant été oxydés à haute température. Elles sont dues à la différence des coefficients de dilatation thermique de l'oxyde (7.10^{-6} K^{-1} pour Cr_2O_3) et du métal qui lui a donné naissance ($18.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour les alliages austénitiques) [Schütze 00]. Les coefficients de dilatation thermique des oxydes étant inférieurs à ceux des métaux, il apparaît ainsi des contraintes de compression dans la couche. Ces contraintes apparaissent au cours du refroidissement après une oxydation en condition isotherme ou lors de cycles thermiques. Lorsque la vitesse de refroidissement est rapide, ces contraintes ne peuvent pas être relaxées par déformation plastique. Il apparaît alors une fissuration marquée et/ou des décollements de la couche de corrosion.

Lors des cycles thermiques, les échantillons sont pesés (sans la couche décollée) à chaque début de cycle avec une balance à 0,01 mg près. La reproductibilité des résultats a été testée en effectuant l'étude sur une série de deux échantillons placés dans les mêmes conditions expérimentales. L'introduction des échantillons va entraîner leur montée en température à une vitesse de l'ordre de $200^\circ\text{C}/\text{min}$. Ensuite nous retirons du montage, les échantillons dans leur creuset. La vitesse de refroidissement au contact de l'air est alors de $150^\circ\text{C}/\text{min}$. Les creusets utilisés sont de petite taille. Les éventuelles projections de la couche hors de la nacelle ne sont donc pas récupérées. Ceci nous permet de tracer les courbes de prise de masse « nettes » correspondant à la pesée de l'échantillon ayant éventuellement perdu une partie de sa couche d'oxyde.

B.4. Exploitation des courbes

Dans notre étude, les cinétiques d'oxydation d'alliages inoxydables chromino-formeurs suivent des lois de type parabolique. Ceci est le cas lorsque la couche d'oxyde développée au cours de l'oxydation croît grâce à un mécanisme contrôlé par la diffusion à travers la couche d'oxyde d'épaisseur croissante. La loi de vitesse parabolique s'écrit de la façon suivante [Wagner 52] :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (\text{eq. II.6})$$

où Δm est le gain de masse, S la surface de l'échantillon, t le temps et k_p la constante de vitesse parabolique. Cette constante peut être déterminée par le tracé de la fonction $(\Delta m/S)^2 = f(t)$, mais il est plus communément admis d'étudier la fonction $(\Delta m/S) = f(\sqrt{t})$ selon les

travaux proposés par Pieraggi [Pieraggi 87]. Cette deuxième méthode permet de déterminer plus précisément la valeur de la constante parabolique d'oxydation du stade stationnaire, en minimisant l'effet de l'incertitude expérimentale sur l'instant initial de la réaction.

A partir des mesures de prise de masse, il est possible d'évaluer l'épaisseur de chromine formée. Selon l'hypothèse que la chromine demeure le produit de corrosion très majoritairement formé, la relation liant la prise de masse expérimentalement relevée par ATG et l'épaisseur approximative de la couche d'oxyde formée s'écrit :

$$e_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{\Delta m}{S} \cdot \frac{1}{\rho} = 0,19 \cdot \frac{\Delta m}{S} \quad (\text{eq. II.7})$$

Avec : $e_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$: épaisseur de la couche d'oxyde (cm)

$\frac{\Delta m}{S}$: prise de masse en oxygène mesurée par ATG (g/cm²).

$\rho = 5,21$ (g.cm⁻³) : masse volumique de Cr₂O₃

Ce calcul ne tient pas compte des éventuelles porosités présentes dans la couche et de l'analyse élémentaire qui montre que la couche n'est généralement pas formée de la chromine seule.

C. Techniques de caractérisations

Au cours de cette étude, dans le but de caractériser les échantillons que ce soit avant et après oxydation, du point de vue structural mais aussi topographique et analyse élémentaire ponctuel, deux techniques ont été employées.

La diffraction des rayons X a servi à déterminer la nature des phases cristallines des échantillons aussi bien après refroidissement qu'*in situ* à haute température. La microscopie électronique à balayage a été employée pour obtenir des micrographies en contraste élémentaire des coupes des échantillons mais aussi pour avoir des vues de la topographie des surfaces. Le MEB a également été utilisé pour faire de l'analyse élémentaire ponctuelle par EDS.

A ceci s'ajoute les différentes pesées effectuées pour le suivi des prises de masse des échantillons suite à l'oxydation, comme cela a déjà été indiqué dans la partie précédente (II.B).

C.1 Diffraction des rayons X

La caractérisation des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) avec une radiation générée par une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 0,154$ nm) dans un appareil X'Pert Philips.

C.1.1 Configuration classique

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 :

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (\text{eq. II.8})$$

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

C.1.2 Configuration d'analyse DRX *in situ* à haute température

Les analyses en température s'effectuent au moyen d'une chambre à hautes températures de marque MRI (figure II.5) montée dans le diffractomètre de rayons X. Equipée de résistances AlCr (TCBasic -RP Furnace), de fenêtres en Capton, et d'un circuit de refroidissement à eau, elle permet d'effectuer des mesures en température jusqu'à 1300°C. L'enregistrement des diffractogrammes s'opère en continu toutes les heures. Pour simplifier la présentation des résultats, et dû au fait que l'évolution des oxydes formés est parfois assez lente, les figures présenteront seulement les diffractogrammes qui apportent le plus d'information.

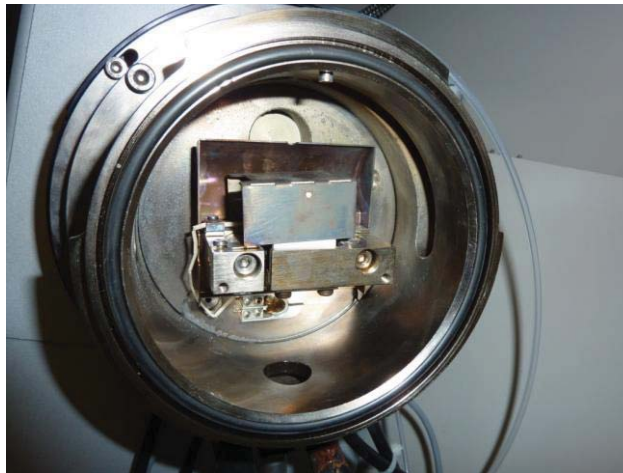


Figure II.5 : Chambre à haute température MRI.

C.1.3 Epaisseur de la couche de Cr_2O_3 analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique $\theta/2\theta$

Les faibles épaisseurs des couches de corrosion formées sur les alliages Fe-Cr et Ni-Cr nous conduisent à estimer la profondeur de pénétration du rayonnement X lors des analyses effectuées afin de savoir si l'analyse DRX concerne toute la couche ou seulement sa partie superficielle. Le schéma correspondant aux conditions de diffraction est donné par la figure II.6.

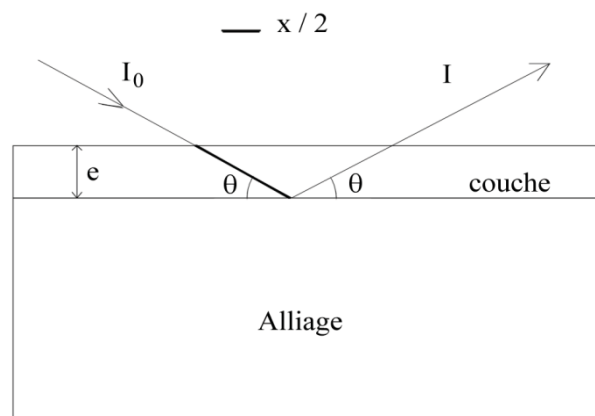


Figure II.6 : Schéma correspondant aux conditions de diffraction des rayons X.

L'intensité du rayonnement X décroît exponentiellement avec l'épaisseur du matériau traversée. Cette intensité est décrite par la relation donnée ci-dessous (eq. II.9) :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (\text{eq. II.9})$$

Avec : $x = \frac{2e}{\sin \theta}$

I : intensité du faisceau transmis

I_0 : intensité du faisceau incident

μ : coefficient d'absorption linéaire du matériau étudié (cm^{-1})

e : épaisseur analysée (cm)

θ : angle d'incidence du faisceau

L'épaisseur de la couche d'oxyde analysée peut être estimée à partir de la relation donnée par l'équation II.10 :

$$e = - \frac{(\ln I/I_0) \cdot \sin \theta}{2 \cdot \mu} \quad (\text{eq. II.10})$$

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

- Nous ne considérerons seulement que les pics d'intensité supérieure à 10 %, soit $I_t/I_0 = 0,1$. Cette valeur de 10 % de I_0 correspond à la valeur minimum significative.
- Ce calcul suppose que le matériau analysé présente une composition homogène donc que la couche analysée est constituée d'un seul oxyde (Cr_2O_3), ce qui n'est pas toujours le cas.

Nous ferons donc ce calcul pour une couche de chromine en conditions $\theta/2\theta$ (tableau II.2) grâce aux données physico-chimiques du tableau II.3 [NIST]. Les diffractogrammes étant obtenus pour un domaine angulaire en 2θ compris entre 20 et 90°, nous ferons le calcul pour θ compris entre 10 et 45°.

Angle incident θ (degrés)	Epaisseur maximales de Cr_2O_3 analysée (μm)
10	11
45	46

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

Elément ou composé	Masse atomique (g.mol ⁻¹)	Masse volumique ρ (g.cm ⁻³)	Coefficient d'absorption massique μ/ρ (cm ² .g ⁻¹)
Cr	52	7,2	34.90
O	16,00	1,43.10 ⁻³	11.63
Cr ₂ O ₃	152	5.21	33.70

Tableau II.3 : Données physico-chimiques relatives au coefficient d'absorption massique de Cr₂O₃.

Ces estimations doivent être considérées avec la plus grande prudence. Elles ne tiennent pas compte d'éventuelles teneurs ponctuelles de la couche en autres éléments tels que le fer, le nickel, le molybdène, le niobium, manganèse, ou le silicium et peuvent de ce fait, ne pas correspondre aux épaisseurs réellement analysées.

C.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde X (EDS)

C.2.1 Préparation des échantillons

Une préparation spécifique des échantillons a été nécessaire pour l'observation des coupes transversales. Les échantillons ont été enrobés dans une résine époxy en les déposant verticalement dans un moule en téflon. Après durcissement, l'échantillon enrobé a été poli jusqu'au grade 1200, suivi d'une finition à la pâte diamantée de 3 μ m. Enfin avant le passage au MEB les échantillons ont été métallisés (au carbone) afin de permettre une bonne conduction des charges électroniques.

C.2.2 Principe

La caractérisation morphologique et chimique des couches formées après oxydation a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une microsonde X (EDS) équipée d'un analyseur à dispersion d'énergie permettant l'analyse chimique d'un volume de solide de l'ordre de 1 μ m³. Les analyses ont été réalisées au service de caractérisation du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (Lab.ICB) sur un appareil de type JEOL JSM-6400F à émission de champ (résolution 1,5 nm) couplé à une sonde Link. Le principe du MEB repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique de

l'ordre de 10 nm de diamètre et d'énergie comprise entre 15 et 20 keV. L'interaction électrons-matière provoque différentes émissions utilisées pour former différents types d'images suivant un mode séquentiel. L'épaisseur concernée par l'interaction augmente avec l'énergie d'excitation. Les électrons secondaires, de faible énergie, sont utilisés pour former des images topographiques (SEI). Les électrons rétrodiffusés, d'énergie voisine de l'énergie d'excitation, servent à former des images de composition (BSE). Les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon sont analysés par un spectromètre dispersif en énergie (EDS). Ils sont utilisés soit pour obtenir une image X qui est une carte de répartition d'un élément dans une couche plus ou moins profonde selon l'énergie excitatrice, soit en sonde fixe pour avoir une analyse quantitative ponctuelle.

Chapitre III : Etude cinétique

A. Introduction

Dans cette partie nous allons présenter les résultats de l'oxydation isotherme du SY 625, réalisée sous air additionné de différents taux de vapeur d'eau. Ensuite nous exposerons les résultats d'oxydation isotherme avec un taux de vapeur d'eau fixe et des gaz vecteurs différents. Enfin, nous présenterons les résultats d'oxydation cyclique réalisés en atmosphère sèche et humide.

B. Oxydations isothermes sous air sec et humide

B.1 Cinétiques d'oxydation obtenues en ATG sous air sec et humide

Les études cinétiques ont été réalisées par analyse thermogravimétrique (ATG). Les courbes de prise de masse en fonction du temps sont représentées sur la figure III.1. L'étude cinétique a été effectuée à 900, 1000 et 1100°C sous air sec et sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau pour une durée de 48 heures.

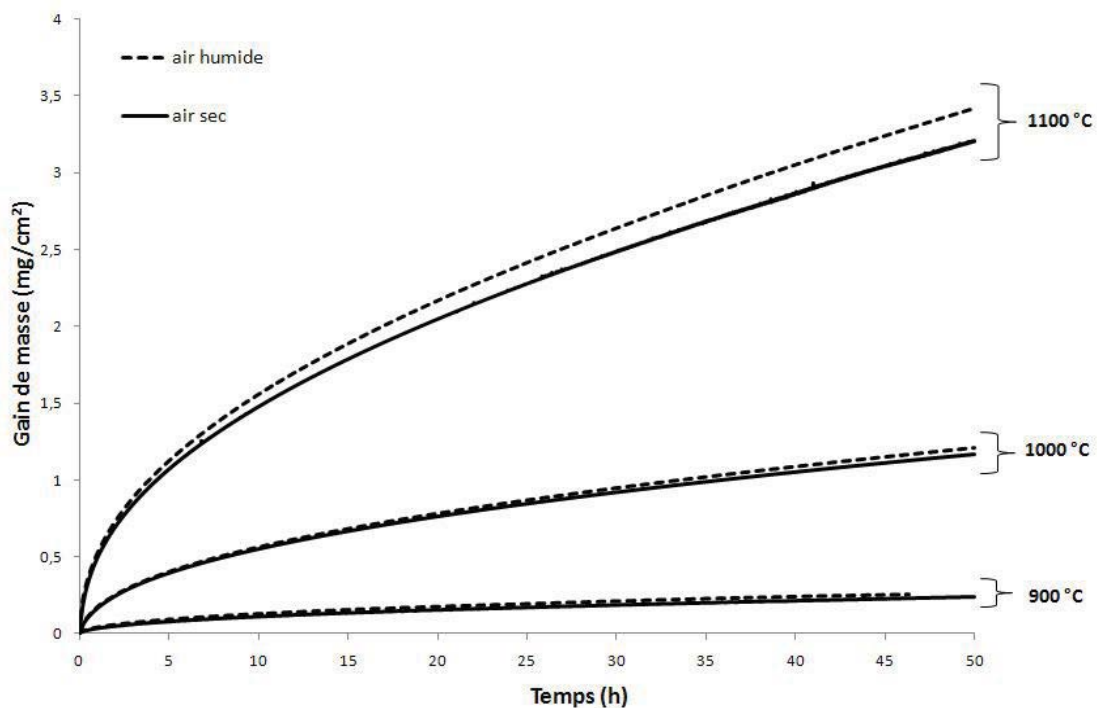


Figure III.1 : Courbes de prise de masse du SY 625 en ATG sous air sec et humide (7,5% H₂O) pendant 48 heures à 900, 1000 et 1100°C.

L'analyse des courbes cinétiques montre un régime d'allure parabolique durant toute la durée du test d'oxydation. Ceci nous montre que l'oxydation du SY 625 entraîne la formation d'une couche d'oxyde à sa surface, qui est protectrice et qui conduit à un ralentissement de l'oxydation de l'alliage avec le temps. On remarque également que les prises de masse augmentent avec la température.

En comparant les courbes de prise de masse obtenues en atmosphère sèche ou humide, on s'aperçoit que, pour des températures identiques, les prises de masse du SY 625 sont les mêmes quel que soit l'environnement gazeux. Ceci nous permet de dire que la vapeur d'eau n'a quasiment pas d'influence sur la cinétique d'oxydation du SY 625 à des températures comprises entre 900 et 1100°C.

Les constantes paraboliques d'oxydation k_p obtenues à 900, 1000 et 1100°C après 48 heures d'oxydation sont données dans le tableau III.1.

On remarque que les valeurs de k_p augmentent avec la température mais que ces valeurs sont identiques que l'on soit sous air sec ou humide pour une même température.

T	900°C	1000°C	1100°C
Air sec	$3,20 \cdot 10^{-13}$	$7,40 \cdot 10^{-12}$	$5,25 \cdot 10^{-11}$
Air humide 7,5% H ₂ O	$3,80 \cdot 10^{-13}$	$7,96 \cdot 10^{-12}$	$6,23 \cdot 10^{-11}$

Tableau III.1 : Valeurs des k_p ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$) obtenues en air sec et humide (7,5% H₂O) grâce aux tests ATG entre 900 et 1100°C.

B.2 Cinétiques d'oxydation en fonction du taux de vapeur d'eau dans le « montage vapeur d'eau »

L'étude cinétique a été effectuée en atmosphère humide grâce au « montage vapeur d'eau ». Les essais ont été réalisés avec des taux de vapeur d'eau de 7,5% et 33%, à 900, 1000 et 1100°C pendant 2, 5, 24 et 48 heures d'oxydation. Les courbes de prise de masse sont représentées sur la figure III.2.

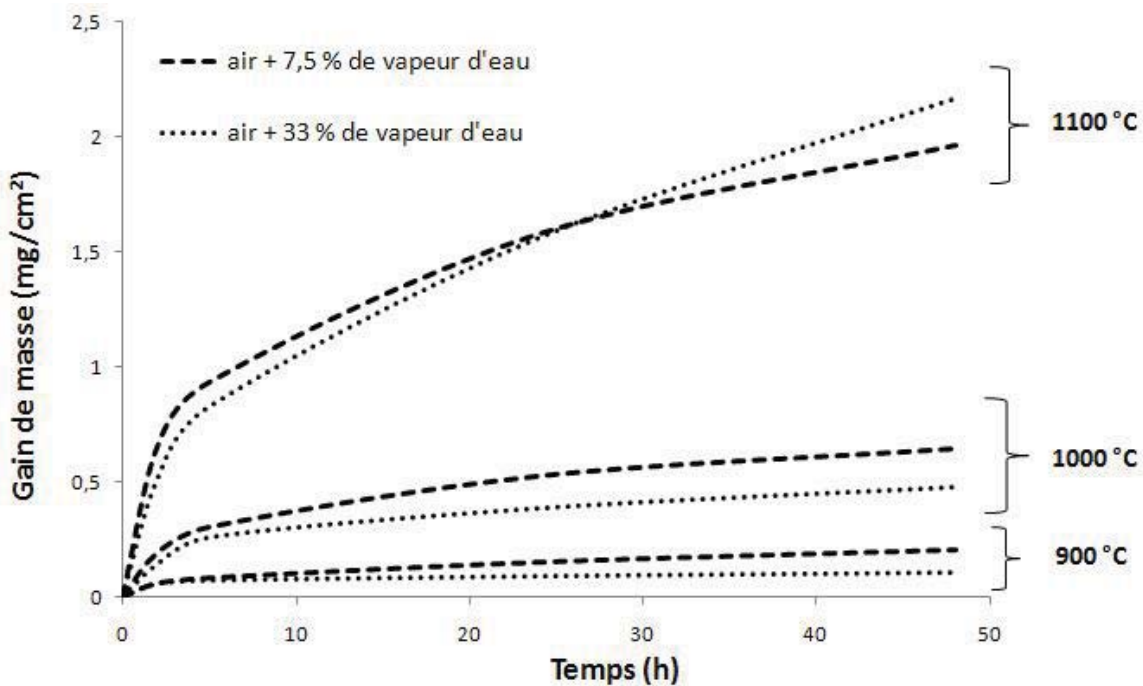


Figure III.2 : Courbes de prise de masse du SY 625 dans le « montage vapeur d'eau » sous air humide avec 7,5% et 33% H₂O pour 2, 5, 24 et 48 heures d'oxydation à 900, 1000 et 1100°C.

L'analyse des courbes cinétiques établies à partir des tests en atmosphère humide dans le « montage vapeur d'eau » nous montrent que quand le taux de vapeur d'eau change, nous

gardons un régime d'oxydation parabolique : on forme une couche d'oxyde qui joue le rôle de barrière protectrice. Ces courbes permettent aussi de montrer que l'alliage se comporte de la même façon en ATG et dans le montage vapeur d'eau.

La comparaison des courbes cinétiques pour une même température mais un taux de vapeur d'eau différent montre que l'augmentation du taux de vapeur d'eau de 7,5 à 33% n'a pas d'influence sur la cinétique d'oxydation.

Les constantes paraboliques d'oxydation k_p obtenus à 900, 1000 et 1100°C après 48 heures d'oxydation à 7,5 et 33% sont données dans le tableau III.2.

k_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	900°C	1000°C	1100°C
Air humide 7,5% H ₂ O	$3,25 \cdot 10^{-13}$	$7,42 \cdot 10^{-12}$	$5,25 \cdot 10^{-11}$
Air humide 33% H ₂ O	$2,50 \cdot 10^{-13}$	$4,00 \cdot 10^{-12}$	$2,50 \cdot 10^{-11}$

Tableau III.2 : Valeurs de k_p obtenues en air humide dans le « montage vapeur d'eau » : 7,5 et 33% H₂O entre 900 et 1100°C.

On remarque que les valeurs de k_p augmentent avec la température mais surtout que ces valeurs sont semblables que l'on soit à 7,5 ou à 33% de vapeur d'eau, pour une même température.

B.3 Cinétiques d'oxydation en fonction du montage utilisé

Dans les deux parties précédentes, les résultats exposés proviennent de deux montages différents. Les résultats ATG donnent des mesures réalisées à chaud et en continu : une courbe ATG est le résultat d'une mesure en continue faite en isotherme sur un même échantillon. En ce qui concerne le « montage vapeur d'eau » les résultats cinétiques sont obtenus par des mesures effectuées sur des échantillons différents : une courbe cinétique dans ce cas est le résultat de la pesée de quatre échantillons différents oxydés à 2, 5, 24 et 48 heures après refroidissement. Sur la figure III.3 sont représentées les courbes cinétiques du SY 625 oxydé sous air humide avec 7,5% de vapeur d'eau à 900, 1000 et 1100°C pendant 48 heures, dans ces deux montages.

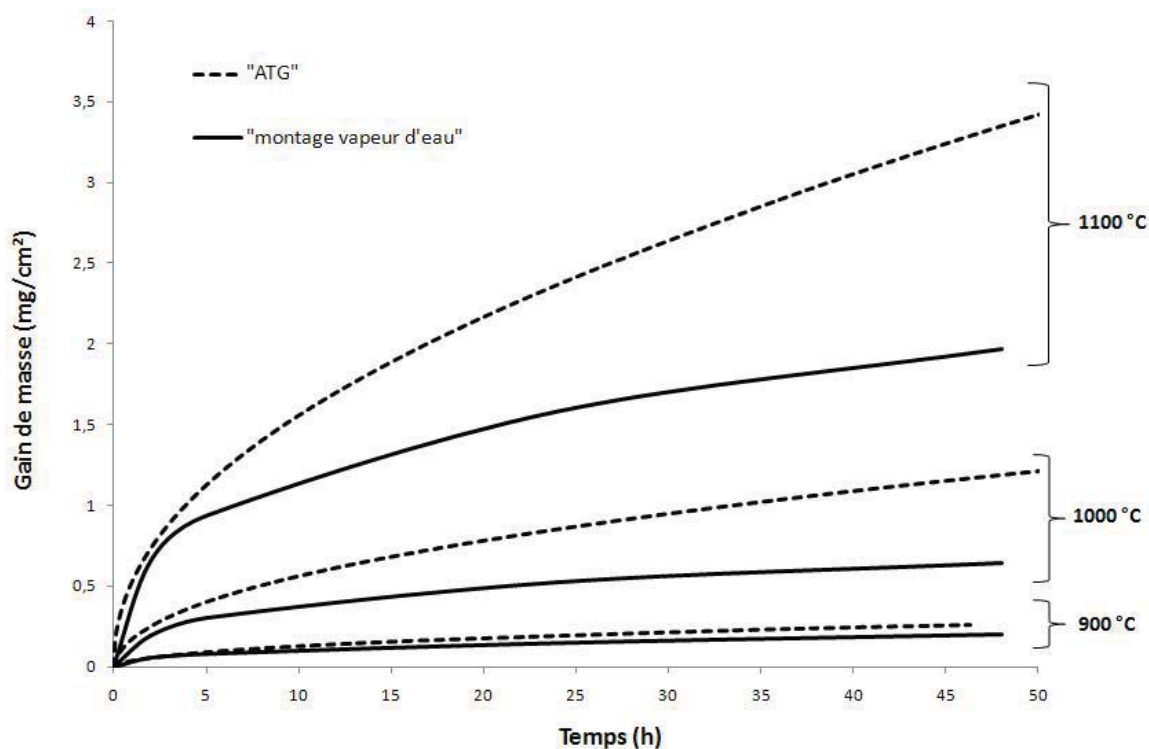


Figure III.3 : Courbes de prise de masse du SY 625 dans le « montage vapeur d'eau » et en ATG, sous air humide avec 7,5% pour 48 heures d'oxydation à 900, 1000 et 1100°C.

Ces courbes montrent que les prises de masse sont plus faibles lorsque l'on utilise le « montage vapeur d'eau » à 1000 et 1100°C. Ce phénomène est aussi observé lors des oxydations en atmosphère sèche. Ceci est dû au fait que lors du refroidissement une partie des particules d'oxyde se décolle et des morceaux de couche **sont éjectés en dehors de la nacelle en alumine**. Lors des pesées manuelles, nous notons en fait une prise de masse nette. La comparaison avec les mesures ATG (prise de masse brute) traduisent en fait la mauvaise adhérence de la couche d'oxyde aux températures les plus élevées. La différence entre les courbes cinétiques présentées sur la figure III.3 confirme le fait que le décollement augmente avec la température et avec la durée d'oxydation. Que l'on soit en atmosphère sèche ou humide en présence d'air le décollement est négligeable à 900°C, mais il est bien présent à 1000°C et surtout à 1100°C pour des durées d'oxydation dépassant 24 heures.

Tout ceci, nous invite à ne pas comparer directement les résultats obtenus dans les deux types de montage, sauf si l'objectif est de tirer des conclusions sur l'adhérence des couches d'oxyde.

Cela n'empêche en rien d'utiliser les résultats obtenus grâce au « montage vapeur d'eau » qui doivent seulement être accompagnés d'une description de la présence ou non des décollements.

B.4 Mesure de la volatilité des espèces volatiles contenant du chrome

Une des particularités des oxydations en présence de vapeur d'eau, est la formation de composés oxyhydroxydes qui sont volatils. L'alliage étudié étant un chromino formeur, on peut s'attendre à la formation d'oxyhydroxyde de chrome due à la réaction suivante :



Afin de quantifier les pertes de masse des échantillons dues à la volatilisation de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ nous avons réalisé l'expérience suivante. Nous avons placé une nacelle avec 1,1003g d'oxyde de chrome en poudre dans le « montage vapeur d'eau » que nous avons laissé à 1050°C sous 33% de vapeur d'eau, pendant 4 semaines. Ainsi nous avons pu constater une perte de masse de 0,0369g soit 4,06 % en masse.

Au cours des essais cinétiques, le SY 625 a également été oxydé en conditions sèche. Or, bien que l'on n'ait plus de vapeur d'eau, la chromine peut aussi former une autre espèce volatile qui est le CrO_3 , selon la réaction suivante :



Il est important de voir que la formation de cet oxyde de chrome peut aussi bien se produire à sec qu'en présence de vapeur d'eau. Afin de pouvoir faire une comparaison avec l'essai précédent, nous avons porté à 1050°C 2,2532g de chromine pendant 4 semaines. Ainsi nous avons pu constater une perte de masse de 0,0108g, soit 0,48 % en masse, lorsque l'on se trouve en atmosphère sèche.

Grâce à ces deux expériences on remarque que les pertes de masse par évaporation sont bien plus importantes en présence de vapeur d'eau qu'en atmosphère sèche. Ceci traduit le fait que la perte de chrome par évaporation est majoritairement due à $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ qui se forme en

présence de vapeur d'eau. On peut donc dire que les pertes de masse dues à l'évaporation de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ sont importantes devant celles dues à l'évaporation de CrO_3 .

Néanmoins, il est important de garder en mémoire que ces deux expériences ont été réalisées sur des lits de poudre, pour des durées d'oxydation longues et un taux de vapeur d'eau élevé. Il est difficile de comparer directement ces pourcentages de pertes avec les valeurs de pertes de masse obtenues sur les échantillons de SY 625 après oxydation. Les échantillons de SY 625 présentent une couche de chromine adhérente, ce n'est pas un lit de poudre. De plus les essais n'ont pas excédé 48 heures.

Il faut retenir de cette expérience que l'on a une perte de masse par évaporation de la chromine plus importante en atmosphère humide.

Ceci a été confirmé grâce à la détermination des constantes de volatilisation k_v caractéristiques des cinétiques d'évaporation des espèces volatiles. En effet, les réactions de formations des produits volatils (eq. III.1 et III.2) ont des vitesses constantes avec le temps contrairement à la cinétique d'oxydation du chrome qui est parabolique.

Les valeurs de k_v ont été obtenues à partir des courbes ATG réalisées sous atmosphère sèche ou humide pendant les 48 heures d'oxydation à 900, 1000 et 1100°C (voir figure III.1). La méthode utilisée récemment par Berthod [Berthod 05] consiste à représenter la variation du produit de la prise de masse par sa propre dérivée en fonction de l'opposé de celle-ci afin d'extraire simplement les valeurs de k_p et k_v respectivement ordonnée à l'origine et opposée de la pente de la partie de droite obtenue (eq. III.3). Cette équation est issue d'une autre équation (eq. III.4) [Berthod 05].

$$m_1 \frac{dm_1}{dt} = \frac{k_p}{2} - k_v \times m_1 \quad \text{avec } m_1 = \frac{\Delta m}{s} \quad (\text{eq. III.3})$$

$$\frac{\Delta m}{s} = \sqrt{k_p \times t} - k_v \times t \quad (\text{eq. III.4})$$

Les valeurs de k_v sont données dans le tableau III.3. Les résultats confirment les constatations faites précédemment, à savoir que l'évaporation de la chromine est plus importante en présence de vapeur d'eau qu'à sec. Ceci est bien visible pour la température supérieure à 1000°C, sachant que l'oxyhydroxyde de chrome se forme aux alentours de 1000°C. Pour les températures de 900 et 1000°C, l'évaporation est quasi identique en atmosphère sèche et humide : la majeure partie de l'évaporation de la chromine provient certainement de CrO_3 .

En revanche au dessus de 1000°C, nous avons une évaporation bien plus importante en présence de vapeur d'eau. Bien qu'une partie de la chromine s'évapore toujours sous forme de CrO₃ en atmosphère sèche et humide, nous avons également une formation non négligeable de CrO₂(OH)₂ en condition humide. Aux températures supérieures à 1000°C, il y a aussi l'évaporation de MoO₃ pour les oxydations du SY 625 sous air sec et humide.

	Atmosphère sèche		Atmosphère humide (7.5%)	
	k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	k_v (g.cm ⁻² .s ⁻¹)	k_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	k_v (g.cm ⁻² .s ⁻¹)
900°C	2.10^{-13}	2.10^{-10}	4.10^{-13}	4.10^{-10}
1000°C	6.10^{-12}	7.10^{-10}	6.10^{-12}	8.10^{-10}
1100°C	6.10^{-11}	5.10^{-10}	6.10^{-11}	3.10^{-9}

Tableau III.3 : Valeurs de k_v et k_p obtenues grâce aux courbes ATG, réalisées à 900, 1000 et 1100°C sous air sec et humide (7,5% de vapeur d'eau) pour 48 heures d'oxydation.

C. Oxydations isothermes en atmosphère sèche et humide avec différents gaz

Cette partie va montrer successivement les résultats cinétiques obtenus avec différents gaz vecteurs secs et humides, à 1000 puis à 1100°C en condition isotherme. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus sous air sachant que l'ensemble des tests a été réalisé dans le « montage vapeur d'eau ».

C.1 Oxydations isothermes à 1000°C avec différents gaz vecteurs

Cette partie va être consacrée à la présentation des résultats cinétiques obtenus en atmosphère sèche et humide avec 7,5% de vapeur d'eau, avec différents gaz vecteurs à savoir : l'air, l'argon, l'azote et l'oxygène. Les essais ont été réalisés dans le « montage vapeur d'eau » pour des durées de 2, 5, 24 et 48 heures à 1000°C. La figure III.4 montre les différentes courbes cinétiques pour les quatre gaz vecteurs (air, O₂, N₂ et Ar) afin de pouvoir faire une comparaison entre toutes les atmosphères.

Cette figure montre que lorsque l'on se trouve en atmosphère sèche nous n'avons pas de différence significative entre les cinétiques d'oxydation quel que soit le gaz vecteur utilisé. Il faut savoir que le peu d'oxygène (2 à 3 ppmV) présent dans les gaz dits « inertes » que sont l'argon et l'azote, suffit à entrainer l'oxydation du substrat : les données thermodynamiques montrent qu'il faut seulement 10^{-20} atm d'oxygène pour oxyder le chrome en chromine à 1000°C . Ces essais étant faits dans le « montage vapeur d'eau », ils ne permettent pas de comptabiliser la totalité de la masse de la couche d'oxyde tombée au cours du refroidissement. Nous pouvons dire que l'adhérence des couches sous atmosphère sèche, quel que soit le gaz vecteur employé, est identique. Ceci est bien confirmé par les observations expérimentales, où nous voyons, à 1000°C , un léger décollement à 24 et 48 heures d'oxydation quel que soit le gaz vecteur employé.

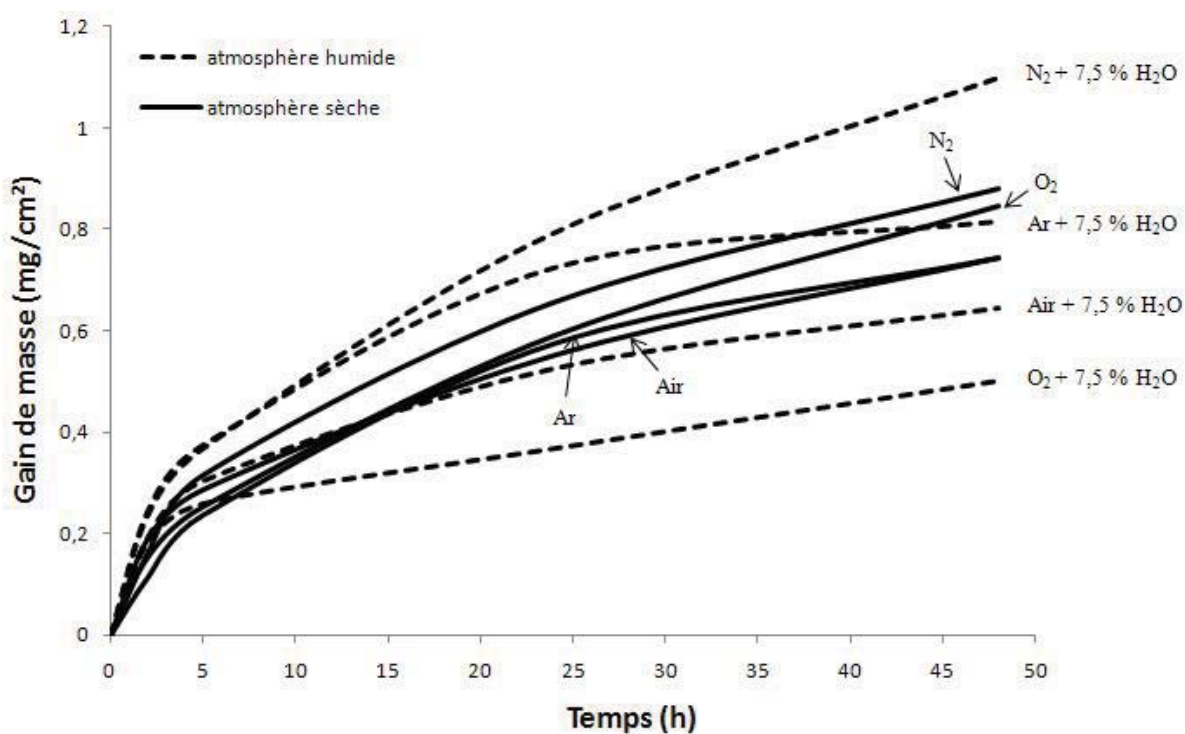


Figure III.4 : Courbes de prise de masse du SY 625 dans le « montage vapeur d'eau » en atmosphère sèche et humide (7,5% de vapeur d'eau) sous argon, azote, air et oxygène pour 48 heures d'oxydation à 1000°C .

En revanche, on remarque que les différences entre les cinétiques d'oxydation en atmosphère humide sont plus marquées. On note qu'en présence de vapeur d'eau, plus l'atmosphère contient de l'oxygène, plus les prises de masse sont faibles : ceci est à relier au

fait que, notamment pour les essais à 24 et 48 heures d'oxydation, plus le gaz vecteur contient de l'oxygène plus les décollements sont nombreux et plus nous avons une proportion de masse non comptabilisée. Au final ces courbes de prise de masse en atmosphère humide nous donnent des renseignements relatifs à l'adhérence des couches d'oxyde, pour lesquelles on voit nettement que **les couches formées sous argon et azote sont très adhérentes** alors que celles formées sous air et oxygène le sont beaucoup moins. Ceci rejoint parfaitement les observations visuelles qui montrent que le décollement des couches n'est pas visible sous argon et azote alors qu'il est présent à 1000°C sous air et oxygène à 24 et 48 heures d'oxydation.

La comparaison entre une atmosphère sèche ou humide pour un même gaz vecteur permet de retrouver les constats qui ont été faits sur les essais ATG sous air sec et humide, à savoir que les cinétiques ne présentent pas de différence significative bien qu'elles soient en général légèrement supérieures (on utilise les essais à 2 et 5 heures fait dans le « montage vapeur d'eau » pour lesquels il n'y a pas de décollement de couche).

C.2 Oxydations isothermes à 1100°C avec différents gaz vecteurs

Cette partie va être consacrée à la présentation des résultats cinétiques obtenus en atmosphère sèche ou humide avec 7,5% de vapeur d'eau sous argon, azote et oxygène. Les essais ont été réalisés dans le « montage vapeur d'eau » pour 2, 5, 24 et 48 heures à 1100°C. La figure III.5 nous montre les différentes courbes cinétiques pour les quatre gaz vecteurs à savoir : l'air, l'argon, l'azote et l'oxygène (dans le « montage vapeur d'eau ») afin de pouvoir faire une comparaison entre toutes les atmosphères.

Sur cette figure, on s'aperçoit qu'en atmosphère sèche, les courbes de cinétique ne sont pas très différentes les unes des autres, comme cela était le cas à 1000°C. En effet, les courbes représentent des prises de masse nettes et du point de vue expérimental nous avons **des décollements très importants sous oxygène et sous air** quel que soient les durées d'oxydation.

En atmosphère humide, nous retrouvons deux comportements distincts. D'un côté les gaz contenant de l'oxygène (sous air humide et oxygène humide), et de l'autre les gaz dits « inertes ». On note clairement qu'en atmosphère humide le décollement est négligeable sous argon et azote alors qu'il est bien visible sous air et sous oxygène.

La comparaison des courbes obtenues pour un même gaz vecteur nous renseigne sur l'adhérence des couches d'oxydes : à 1100°C, on constate généralement que **l'adhérence est améliorée lorsque l'on se trouve sous une atmosphère humide**. Cette dernière constatation est vérifiée par les observations visuelles.

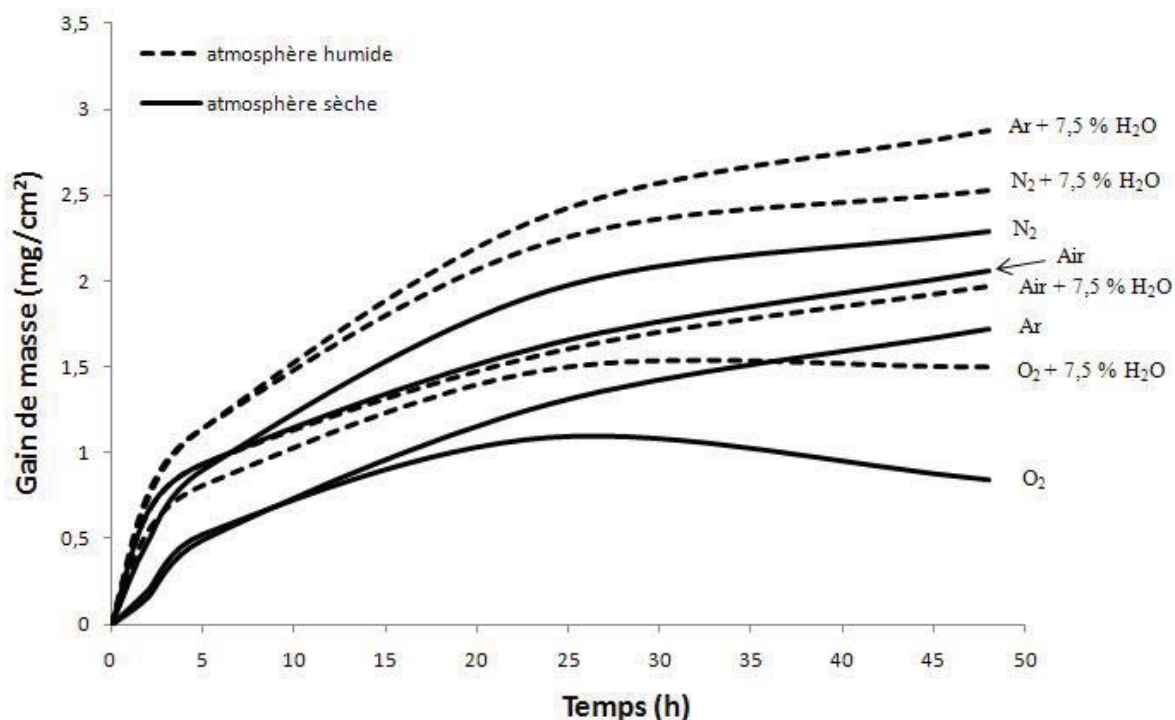


Figure III.5 : Courbes de prise de masse du SY 625 dans le « montage vapeur d'eau » en atmosphère sèche et humide (7,5% de vapeur d'eau) sous argon, azote, air et oxygène pour 48 heures d'oxydation à 1100°C.

D. Oxydations cycliques sous air sec et humide

L'adhérence des couches d'oxyde a été testée en condition de cyclage thermique sous air sec et sous air humide avec 7,5% de vapeur d'eau. Ces essais ont été réalisés à 1100°C sachant que chaque cycle correspond à 22 heures d'oxydation suivies de 2 heures à température ambiante. Les courbes de variation de masse sont présentées sur la figure III.6.

On remarque que lorsque l'on est en présence de vapeur d'eau, il existe une période de quatre cycles pendant laquelle aucun écaillage n'est observé ce qui conduit à une prise de

masse des échantillons. A l'opposé, lorsque l'on se place en atmosphère sèche, on enregistre des pertes de masse après le premier cycle thermique. Par la suite, on remarque que les échantillons de SY 625 oxydés en condition cyclique en présence de vapeur d'eau ont tendance à avoir une perte de masse plus rapide que les échantillons de SY 625 oxydés sous air sec.

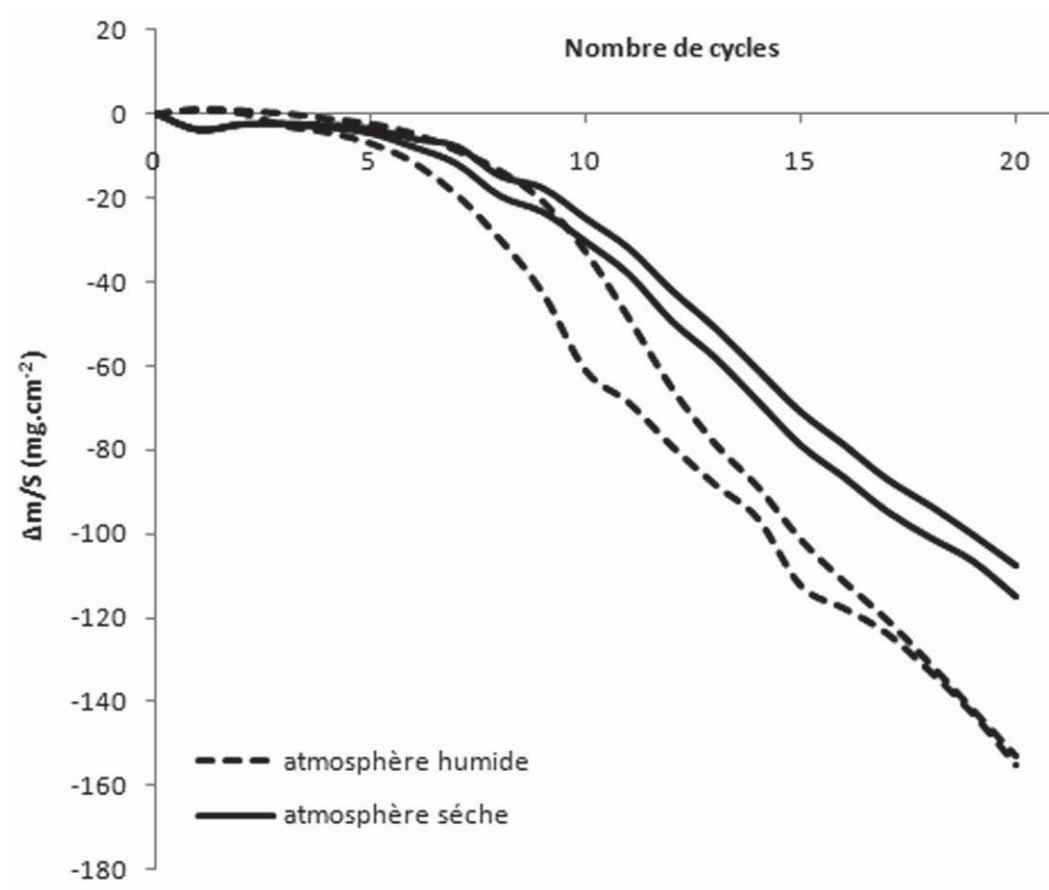


Figure III.6 : Courbes de variation de masse du SY 625 en condition d'oxydation cyclique (22 heures d'oxydation par cycle) sous air sec ou humide (7,5% de vapeur d'eau) à 1100°C .

Chapitre IV : Analyses structurales par diffraction des rayons X

A. introduction

Cette partie est consacrée à la comparaison des analyses par DRX sur l'alliage SY 625 oxydé en atmosphère sèche ou humide en condition isotherme ou cyclique.

Ainsi nous montrerons les résultats obtenus suite aux oxydations isothermes après refroidissement, en fonction de la nature du gaz vecteur qu'il soit sec ou humide. Nous exposerons ensuite les résultats de l'oxydation isotherme en DRX *in situ* sous air sec. Pour terminer, nous présenterons les résultats des analyses DRX réalisées à la suite de l'oxydation cyclique du SY 625 à 1100°C avec et sans vapeur d'eau.

B. Analyses DRX de l'alliage après oxydation en condition

isotherme

Cette partie va présenter les analyses DRX effectuées sur les échantillons de SY 625 oxydés sous air, oxygène, azote et argon avec et sans vapeur d'eau, après refroidissement.

B.1 Analyses par DRX sur l'alliage SY 625 oxydé sous air sec et humide en condition isotherme (7,5 et 33% de vapeur d'eau)

Cette partie présente les analyses effectuées sur les échantillons de SY 625 oxydés sous air, avec ou sans vapeur d'eau en condition isotherme. Dans un premier temps nous présenterons la comparaison des résultats obtenus sous air sec et sous air humide avec 7,5% de vapeur d'eau. Dans un second temps nous confronterons les résultats sous air sec et sous air humide mais cette fois avec 33% de vapeur d'eau afin de mettre en évidence l'effet de l'augmentation du taux de vapeur d'eau.

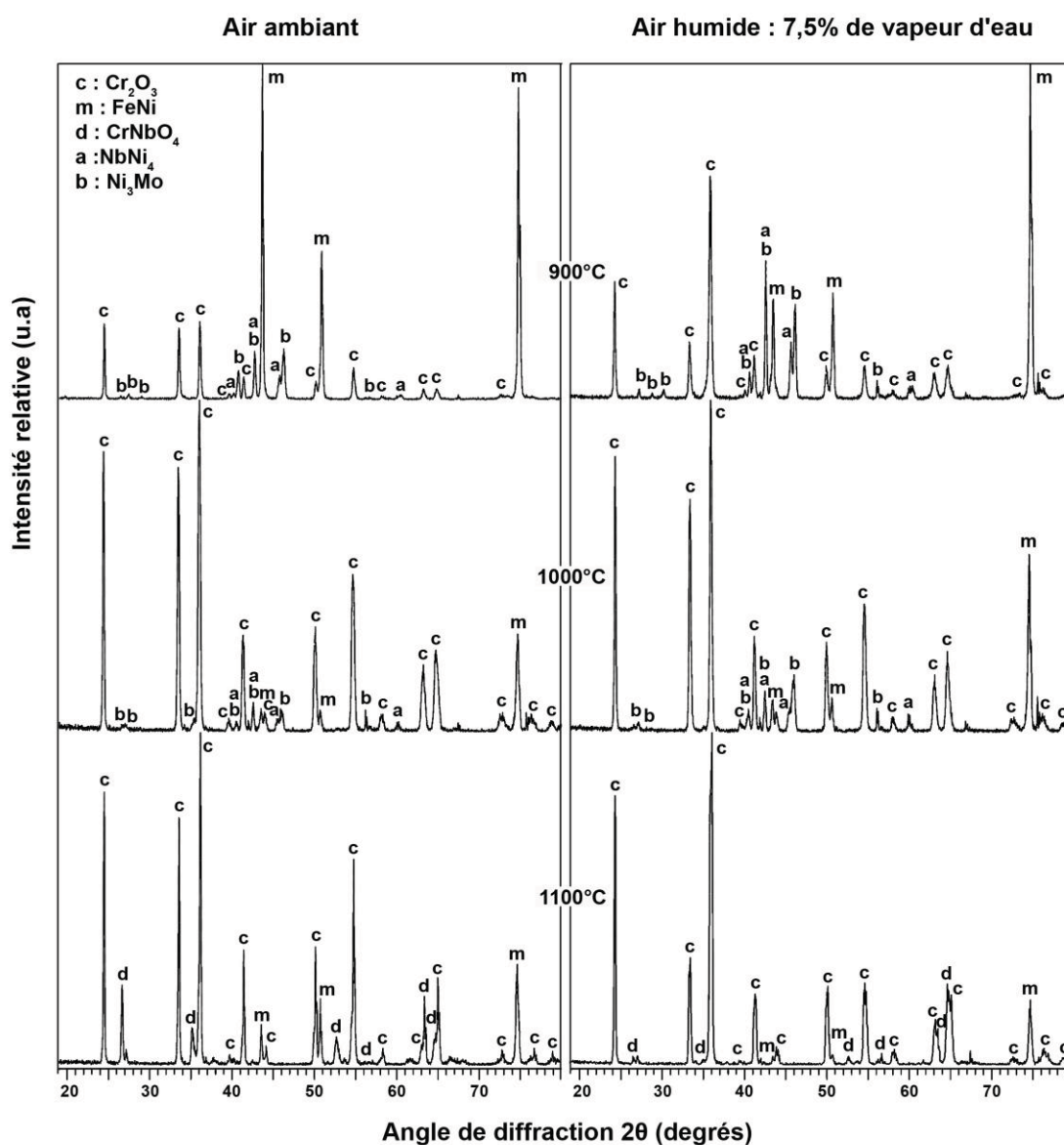


Figure IV.1 : Analyses DRX du SY 625 oxydé 48 heures à 900, 1000 et 1100°C, sous air sec et sous air humide avec 7,5% de vapeur d'eau en condition isotherme.

La figure IV.1 nous montre les analyses par DRX sur le SY 625 oxydé à 900, 1000 et 1100°C sous air sec et sous air humide avec un taux de vapeur d'eau de 7,5%. Les analyses par DRX ont été réalisées à température ambiante après 48 heures d'oxydation isotherme.

Les analyses structurales permettent de mettre en évidence qu'à 900 et 1000°C nous formons les mêmes composés que l'on soit sous air sec ou humide. On forme la chromine Cr_2O_3 (JCPDS 38-1479) ainsi que deux composés intermétalliques NbNi_4 (JCPDS 20-0787) et Ni_3Mo (JCPDS 17-0572). On note également la présence des pics du métal de structure austénitique (JCPDS 03-1209). On remarque également que les pics du métal ont une intensité plus faible à 1000°C qu'à 900°C du fait que la couche d'oxyde est plus épaisse et masque le métal.

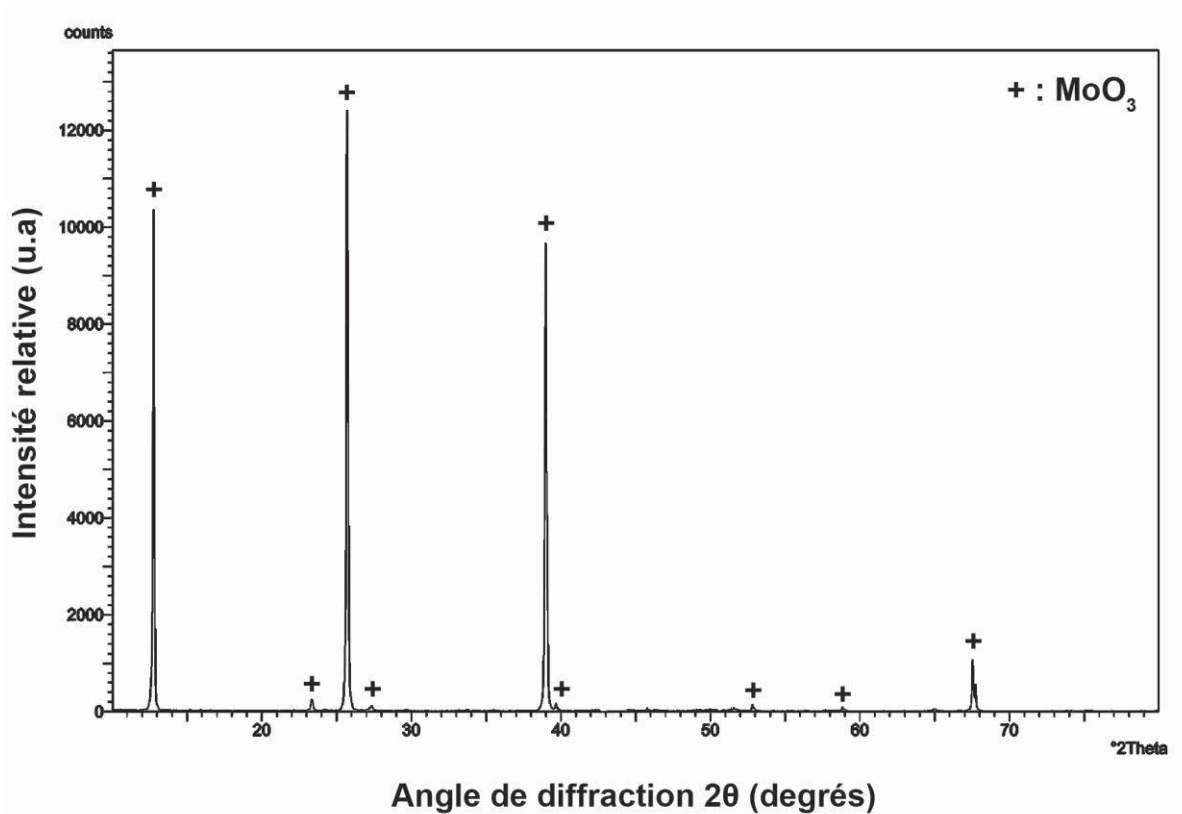


Figure IV.2 : Analyses DRX des condensats de sortie du four tubulaire du « montage vapeur d'eau » après oxydation du SY 625 48h à 1100°C sous air sec et humide en condition isotherme.

A 1100°C, les phases formées ne sont plus les mêmes que celles observées à 900 et 1000°C. En effet, on retrouve toujours la chromine Cr_2O_3 (JCPDS 38-1479) mais les pics de diffraction des intermétalliques n'apparaissent plus. On note alors la présence d'un oxyde mixte CrNbO_4 (JCPDS 34-0366) aussi bien présent sous air sec que sous air humide. Sous l'effet d'une température plus élevée, les composés intermétalliques ont été oxydés. Dans le cas où il resterait des composés intermétalliques à 1100°C, ils sont en faible proportion et masqués par les composés majoritaires, à savoir la chromine et l'oxyde mixte CrNbO_4 . Ni_3Mo a été oxydé et a donné l'oxyde MoO_3 qui est volatil, ce qui explique que l'on ne le détecte plus. Le niobium contenu dans NbNi_4 se retrouve oxydé dans le composé CrNbO_4 . Ce résultat a été conforté par l'analyse de cristallites récupérées sur la paroi du tube de quartz en sortie du montage vapeur d'eau (qui est un lieu de condensation d'espèces volatiles). On retrouve alors l'oxyde MoO_3 après analyse DRX comme le montre la figure IV.2.

La figure IV.3 montre les analyses effectuées sur l'alliage SY 625 oxydé à 900, 1000 et 1100°C sous air sec et sous air humide avec un taux de vapeur d'eau de 33%. Les analyses ont été réalisées après refroidissement au bout de 48 heures d'oxydation isotherme.

De même que pour les résultats obtenus sous 7,5% de vapeur d'eau, les analyses structurales mettent en évidence qu'à 900 et 1000°C, nous formons les mêmes composés que l'on soit sous air sec ou sous air humide avec 7,5 ou 33% de vapeur d'eau. On retrouve la chromine et les composés intermétalliques. On remarque, que la couche d'oxyde est plus épaisse à 1000 qu'à 900°C. Les pics du métal sont moins intenses à 1000°C parce qu'ils sont masqués par une couche d'oxyde plus épaisse.

A 1100°C, on ne détecte plus la présence des intermétalliques mais celle d'un oxyde mixte CrNbO_4 et la chromine.

Les résultats des analyses structurales sous air montrent que la présence de vapeur d'eau (7,5 ou 33% de vapeur d'eau) n'entraîne pas de changement de structure. Dans tous les cas à 900 et 1000°C on forme la chromine et les composés intermétalliques. A 1100°C on forme toujours la chromine mais les composés intermétalliques ne sont plus détectés au profit d'un oxyde mixte CrNbO_4 .

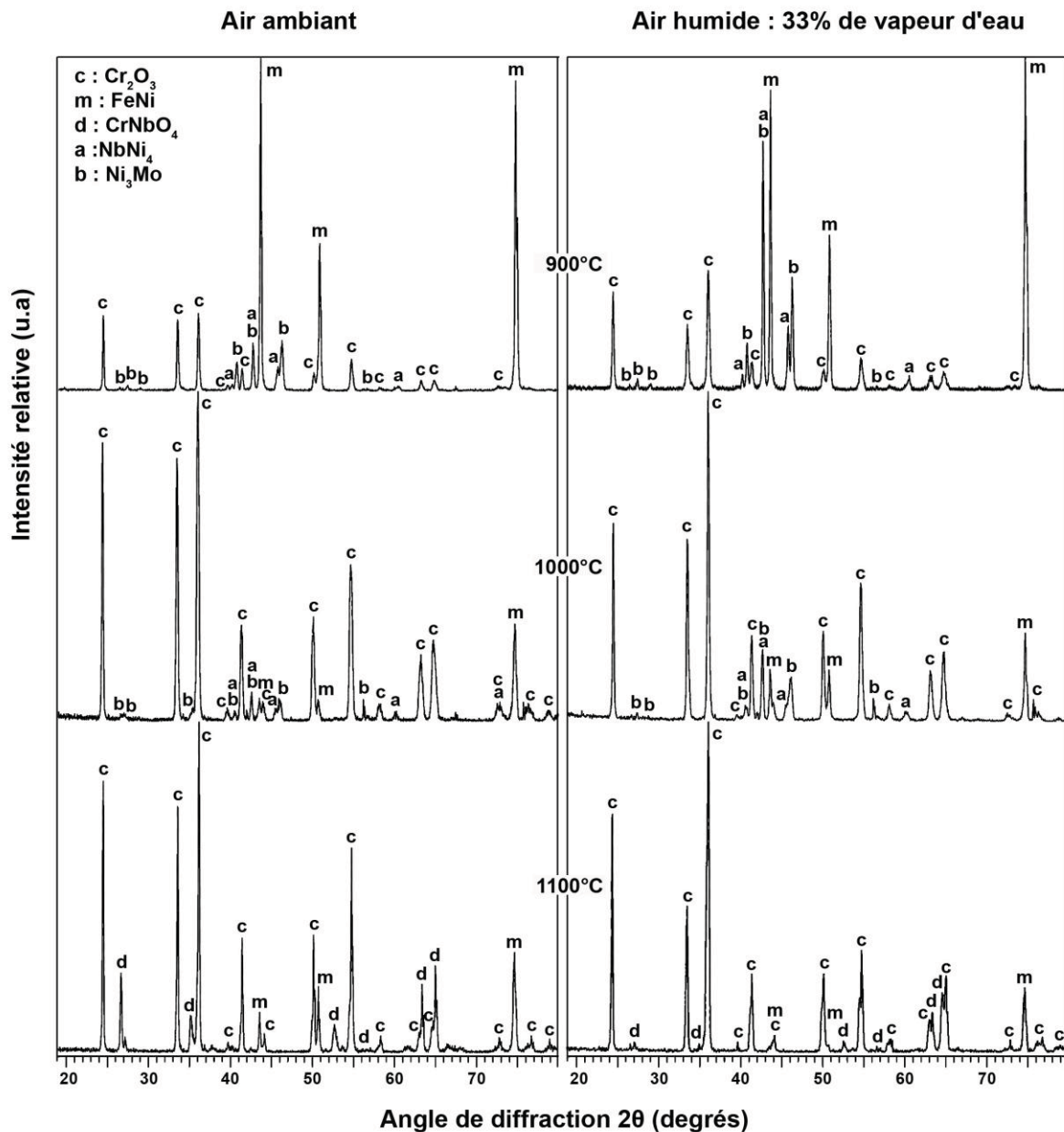


Figure IV.3 : Analyses DRX du SY 625 oxydé 48 heures à 900, 1000 et 1100°C, sous air sec et sous air humide avec 33% de vapeur d'eau en condition isotherme.

B.2 Analyses par DRX de l'alliage SY 625 oxydé sous oxygène sec et humide en condition isotherme

Cette partie présente les résultats des analyses par DRX des échantillons de SY 625 oxydés sous **oxygène**, avec et sans vapeur d'eau. Les résultats obtenus sous air montraient que l'on formait les mêmes composés à 900 et 1000°C et que nous formions de nouveaux oxydes à

1100°C. Nous avons donc choisi de réaliser des essais d'oxydation sous oxygène avec et sans vapeur d'eau seulement aux températures de 1000 et 1100°C.

La figure IV.4 présente les diffractogrammes obtenus après refroidissement des échantillons de SY 625 ayant subi une oxydation isotherme, sous O₂ et sous O₂ avec 7,5% de vapeur d'eau, pendant 48 heures, à 1000 et 1100°C.

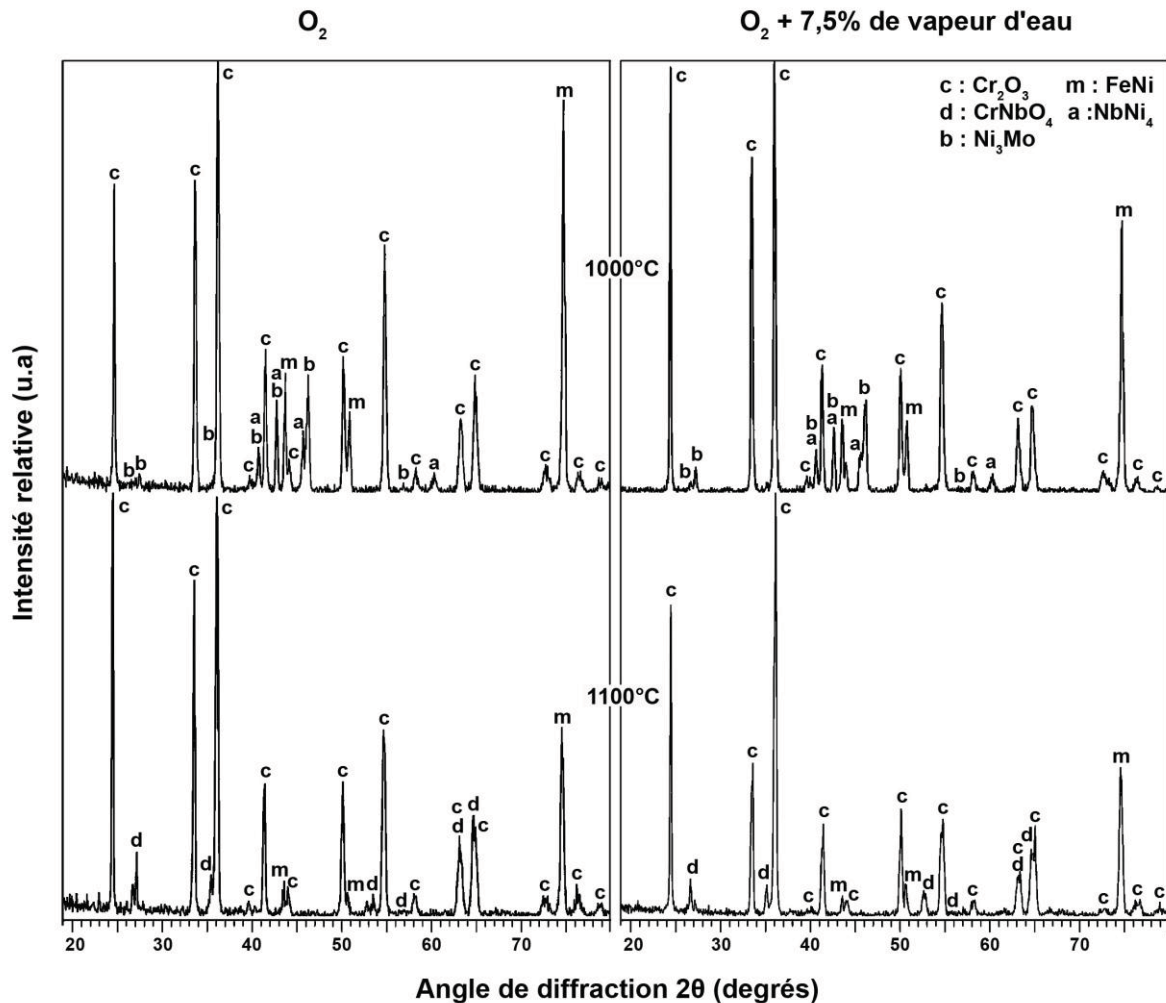


Figure IV.4 : Analyses DRX du SY 625 oxydé 48 heures à 1000 et 1100°C, sous oxygène et oxygène humide avec 7,5% de vapeur d'eau en condition isotherme.

Les résultats montrent que nous formons les mêmes composés à 1000°C que l'on soit sous oxygène avec ou sans vapeur d'eau. On retrouve la chromine Cr₂O₃ (JCPDS 38-1479) ainsi que deux composés intermétalliques NbNi₄ (JCPDS 20-0787) et Ni₃Mo (JCPDS 17-0572). On note également la présence des pics du métal de structure austénitique (JCPDS 03-1209).

A 1100°C, on remarque que les phases formées ne sont pas les mêmes que celles présentes à 1000°C. En effet, on retrouve toujours la formation de la chromine Cr_2O_3 mais les pics de diffraction des intermétalliques n'apparaissent plus. On note la présence d'un oxyde mixte CrNbO_4 (JCPDS 34-0366) aussi bien présent sous oxygène sec ou humide. On remarque également que les pics du métal ont une intensité plus faible à 1000°C par rapport à 1100°C. Ceci est dû au fait que la couche d'oxyde est plus épaisse à 1100°C et masque alors le métal bien que la couche d'oxyde ait subi des décollements relativement importants au cours du refroidissement.

On remarque que les résultats sont identiques sous air et sous oxygène et que la présence de vapeur d'eau n'apporte pas de changement. Seule la température influe sur la nature des phases : après oxydation à 1100°C les composés intermétalliques ne sont plus détectés. Ni_3Mo s'oxyde en MoO_3 qui est volatil et le niobium contenu dans NbNi_4 se retrouve dans le composé CrNbO_4 .

B.3 DRX du SY 625 oxydé sous azote sec et humide en condition isotherme

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats des analyses par DRX d'échantillons de SY 625 oxydés en condition isotherme sous azote, avec et sans vapeur d'eau. Suite aux résultats cinétiques, nous avons fait le choix de réaliser des essais d'oxydation sous azote avec et sans vapeur d'eau seulement à 1000 et 1100°C.

La figure IV.5 présente les diffractogrammes obtenus après refroidissement des échantillons de SY 625 ayant subi une oxydation isotherme, sous N_2 et sous N_2 avec 7,5% de vapeur d'eau, pendant 48 heures à 1000 et 1100°C.

Les résultats montrent que, sous azote, nous formons les mêmes composés à 1000°C que l'on soit avec ou sans vapeur d'eau. On forme toujours la chromine Cr_2O_3 ainsi que les deux composés intermétalliques NbNi_4 et Ni_3Mo . On note également la présence des pics du métal.

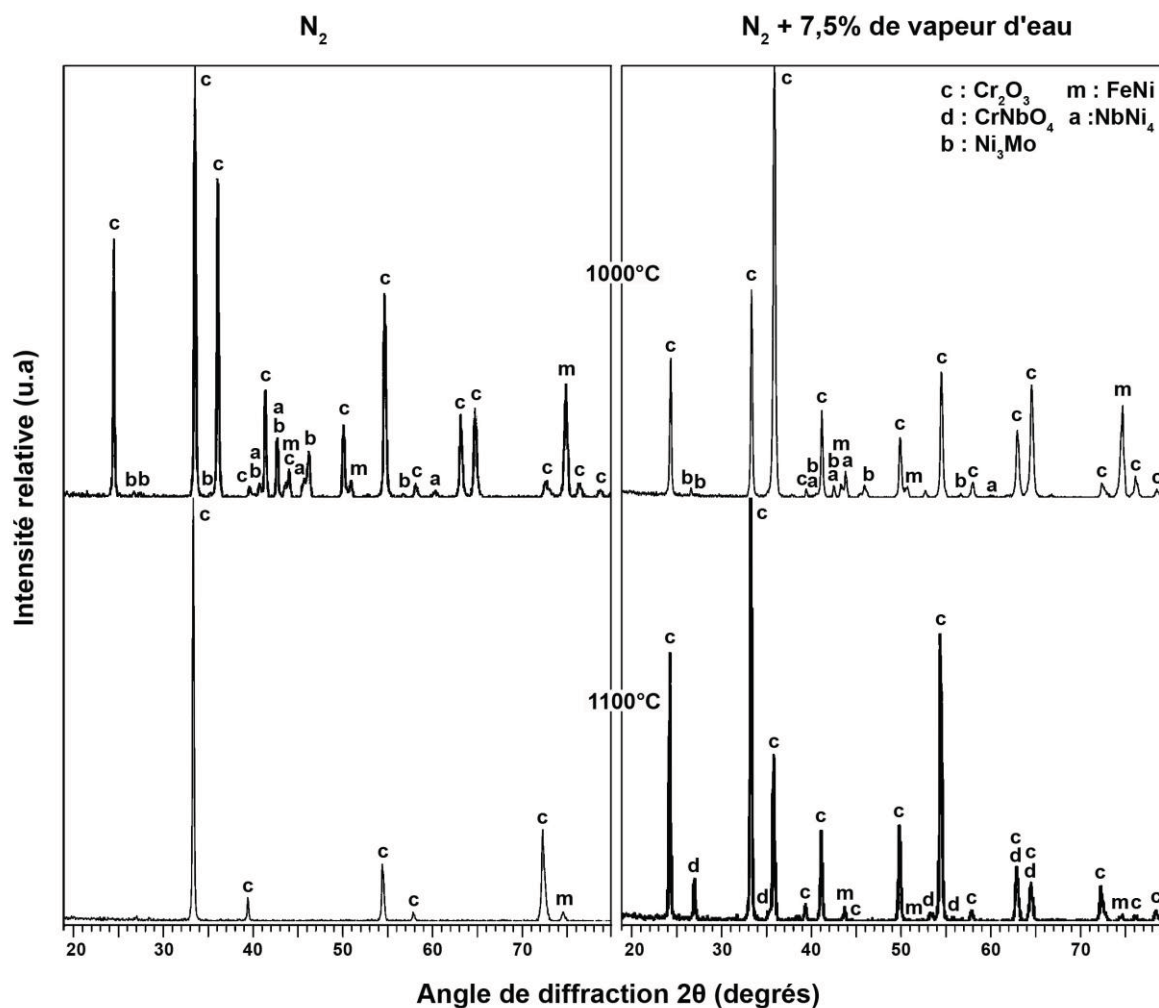


Figure IV.5 : Analyses DRX du SY 625 oxydé 48 heures à 1000 et 1100°C, sous azote et azote humide avec 7,5% de vapeur d'eau en condition isotherme.

A 1100°C, on remarque que les phases formées ne sont pas semblables à celles présentes à 1000°C. En effet on retrouve toujours la formation de la chromine Cr_2O_3 mais les pics de diffraction des intermétalliques n'apparaissent plus. On se retrouve avec des résultats similaires à ceux obtenus sous air ou sous oxygène avec la formation de l'oxyde mixte CrNbO_4 (JCPDS 34-0366). Lorsque l'on examine les résultats obtenus sous azote sec à 1100°C, on remarque que le seul composé bien détecté est la chromine. Il faut noter que cette chromine présente **une texture très prononcée**. On ne retrouve alors pas tout les pics de diffraction que l'on obtient pour une analyse de poudre. Cette analyse nous montre que la famille de plan (104) diffracte de façon très intense et masque la diffraction des autres composés présents tels que l'oxyde mixte CrNbO_4 (dont la présence est révélée par les analyses EDS voir chapitre V).

Cette texture est à relier à un mode de croissance particulier de la couche de chromine. Dans le cas de l'oxydation sous azote sec la couche de chromine croît par diffusion anionique

interne. Il est alors possible que les contraintes de compression dues à la croissance interne de la chromine soient relaxées par une orientation particulière de la chromine par rapport à l'interface réactionnelle. Une situation similaire a été rencontrée lors de l'oxydation de l'alliage FeCrAl-Y, à 1100°C, sous air [Nguyen 09]. Dans ce cas l'alumine croît par diffusion anionique interne et la couche montre une texture très prononcée avec un pic (104) particulièrement intense.

Il est important de noter que sous azote, contrairement aux essais réalisés en atmosphère riche en oxygène (air et O₂), nous n'avons pas de décollement de la couche d'oxyde, que l'on se trouve à 1000 ou 1100°C avec ou sans vapeur d'eau. Ceci n'était pas le cas pour les oxydations à sec ou en présence de vapeur d'eau avec l'air ambiant ou l'oxygène pour lesquelles nous avons un décollement peu important à 900°C, important à 1000°C et très important à 1100°C.

On peut aussi remarquer, que nous n'observons **pas la formation de nitrure** de chrome tels que les composés CrN (fiche JCPDS 03-1157) ou Cr₂N (fiche JCPDS 35-0803).

B.4 DRX du SY 625 oxydé sous argon sec et humide en condition isotherme

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats des analyses DRX effectuées sur des échantillons de SY 625 oxydés en condition isotherme sous argon, avec et sans vapeur d'eau. Tout comme les essais réalisés avec l'oxygène et l'azote, les essais sous argon ont été faits à 1000 et 1100°C.

La figure IV.6 présente les diffractogrammes obtenus après refroidissement des échantillons de SY 625 ayant subi une oxydation isotherme, sous Ar et sous Ar avec 7,5% de vapeur d'eau, pendant 48 heures à 1000 et 1100°C.

Les résultats des analyses par DRX montrent que nous formons les mêmes composés à 1000°C sous argon que l'on soit avec ou sans vapeur d'eau. On forme toujours la chromine Cr₂O₃ ainsi que les deux composés intermétalliques NbNi₄ et Ni₃Mo. On note également la présence des pics du métal. A 1100°C, de même que pour les autres gaz vecteurs, on remarque que les phases formées ne sont plus les mêmes que celles présentes à 1000°C. On retrouve la chromine Cr₂O₃ mais les pics de diffraction des intermétalliques n'apparaissent

plus. En revanche, on détecte l'oxyde mixte CrNbO_4 (JCPDS 34-0366) seulement sous argon humide alors qu'on ne le décèle pas sous argon sec car il est trop peu présent.

Lorsque l'on examine les résultats obtenus sous argon sec à 1100°C , on constate que les seuls composés qui diffractent sont la chromine et le métal avec deux pics de faibles intensités. De même que pour les essais réalisés sous azote sec à 1100°C , on voit clairement que la chromine présente une texture très prononcée et que l'on ne retrouve pas les pics avec les intensités référencées sur les diffractogrammes de poudres. Le pic (104) de la chromine est très intense et masque la présence des autres composés tels que l'oxyde mixte CrNbO_4 et le métal (dont la présence est révélée par les analyses EDS, voir chapitre V). Tout comme dans le cas de l'azote sec cette texture s'explique par un mode particulier de croissance de la couche de chromine. La couche se forme par diffusion anionique interne. Le mode de croissance sera abordé plus en détail dans la partie discussion dans le chapitre VI.

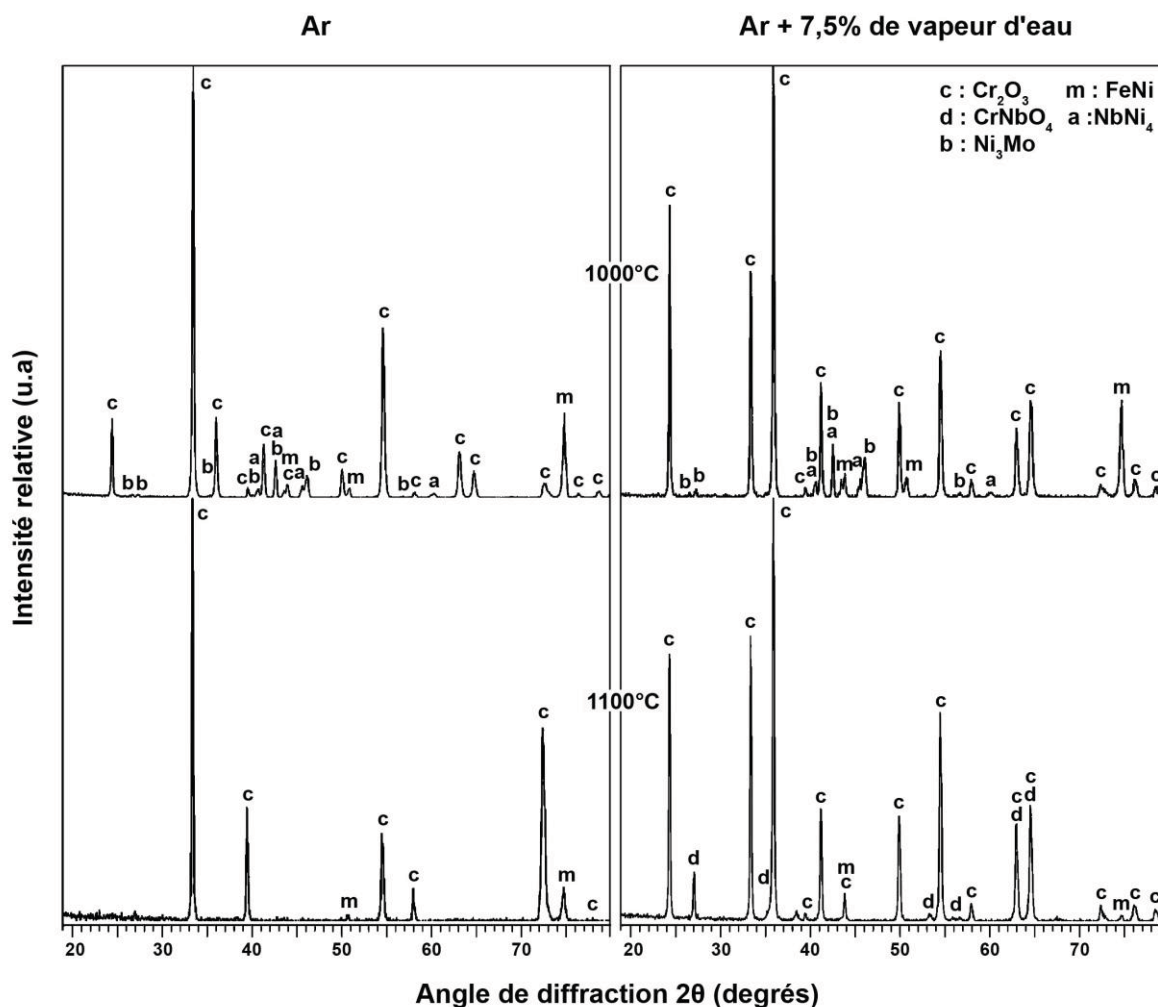


Figure IV.6 : Analyses DRX du SY 625 oxydé 48 heures à 1000 et 1100°C , sous argon sec et argon humide avec 7,5% de vapeur d'eau en condition isotherme.

Il est important de noter que pour les essais réalisés en atmosphère pauvre en oxygène (argon et azote) et contrairement aux tests effectués en atmosphère riche en oxygène (air et O₂), nous n'avons pas de décollement de la couche d'oxyde au cours du refroidissement. Que l'on se trouve à 1000 ou 1100°C, avec ou sans vapeur d'eau, nous avons une très bonne adhérence de la couche d'oxyde.

Pour résumer, à 1000°C on peut dire qu'il n'y a pas de différence concernant les produits d'oxydation formés suite à l'oxydation du SY 625 quel que soit le gaz vecteur employé, qu'il soit sec ou humide. Dans tous les cas on forme de la chromine et deux composés intermétalliques.

A 1100°C, on ne retrouve plus les composés intermétalliques mais un oxyde mixte CrNbO₄ et la chromine. L'oxyde de molybdène se retrouve condensé sur la paroi froide en sortie de tube. On constate surtout que le comportement diffère en fonction de la présence ou non de l'oxygène dans le gaz vecteur en atmosphère sèche. En effet, le fait d'oxyder sous gaz pauvre en oxygène, sans vapeur d'eau entraîne un mode de croissance particulier de la couche d'oxyde qui aboutit à une texture particulière de la chromine ; à un processus de diffusion anionique interne et à une excellente adhérence de la couche.

En présence de vapeur d'eau la couche de chromine ne présente pas de texture particulière. On retrouve alors une structure de couche comparable à celle des environnements riches en oxygène ; à une croissance par diffusion mixte et une adhérence un peu plus faible.

C. DRX *in situ* sous air sec

Afin de déterminer l'évolution des phases au cours du temps il a été choisi de réaliser les analyses par DRX *in situ* sous air. Les résultats précédents obtenus sous air sec, nous ont permis de sélectionner la durée ainsi que les températures d'analyse.

En effet nous avons remarqué, qu'à 900 ou 1000°C nous formions sous air sec les mêmes composés et ceci dès les premières heures d'oxydation. C'est pourquoi nous avons choisi de limiter nos analyses DRX *in situ* à 1000 et 1100°C. De plus, nous avons vu que nous ne formions pas de nouveaux composés entre 24 et 48 heures d'oxydation : ceci nous permet de limiter notre temps d'analyse à 24 heures.

Dans un souci de clarté, nous présentons pour les deux températures d'analyse, une superposition des spectres apportant le plus d'information. De plus, dans le but de ne pas surcharger les figures, les pics provenant du creuset en alumine supportant l'échantillon de

SY 625 (sur lequel une partie du faisceau de rayon X diffracte l'échantillon ne couvrant pas la totalité de la nacelle) ne seront pas référencés (ces pics sont identifiés avec la fiche JCPDS 43-1484). Les pics non annotés correspondent au support en alumine.

Les analyses par DRX *in situ* de l'évolution des phases formées au cours des 24 premières heures d'oxydation de l'alliage SY 625 à 1000°C sont données sur la figure IV.7. L'analyse des diffractogrammes permet de mettre en évidence la formation dès la première heure d'oxydation, de la chromine (JCPDS 03-1124) et des deux composés intermétalliques NbNi₄ (JCPDS 20-0787) et Ni₃Mo (JCPDS 17-0572).

Nous ne constatons aucun changement de composition au cours des 24 heures d'analyse, ni après refroidissement. Au cours du temps, on note que l'on a une augmentation de l'intensité relative des pics de chromine et des composés intermétalliques qui viennent masquer ceux du métal.

Après refroidissement, le diffractogramme, montre une augmentation de l'intensité des pics du métal (ou diminution des pics de chromine) car nous avons des décollements de la couche de chromine. On observe également un décalage des pics sur l'échelle angulaire. A haute température nous assistons à une dilatation des composés ce qui entraîne une modification du paramètre de maille et donc de l'angle de diffraction. Ceci est surtout visible sur le métal qui se dilate beaucoup alors que les composés intermétalliques et la chromine se dilatent moins.

L'étude par DRX *in situ* de l'évolution des phases formées au cours des 24 premières heures d'oxydation de l'alliage SY 625 à 1100°C est donnée sur la figure IV.8.

Dès la première heure, le diffractogramme met en évidence la formation de la chromine (JCPDS 03-1124) et d'un oxyde mixte le CrNbO₄ (JCPDS 34-0366).

Nous ne constatons aucun changement de composition au cours des 24 heures d'analyse, ni après refroidissement. On note que l'on a une augmentation de l'intensité relative des pics de chromine et des composés intermétalliques qui viennent masquer ceux du métal.

Après refroidissement, le diffractogramme montre une augmentation de l'intensité des pics du métal car nous avons un décollement important de la couche de chromine.

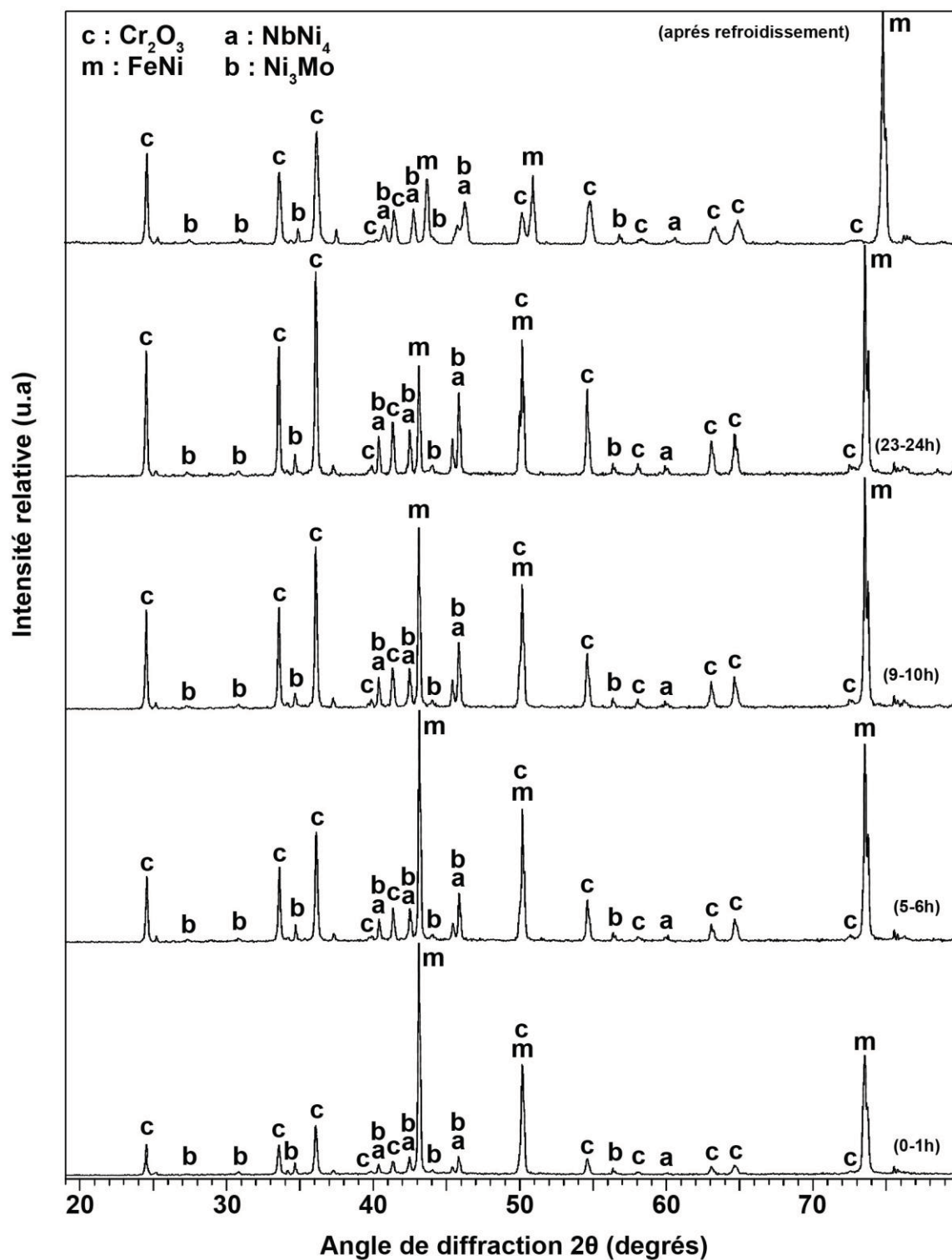


Figure IV.7 : Analyses par DRX in situ de l'oxydation sous air ambiant à 1000°C de l'alliage SY 625 : diffractogrammes après 1, 6, 10 et 24 heures d'oxydation et après refroidissement.

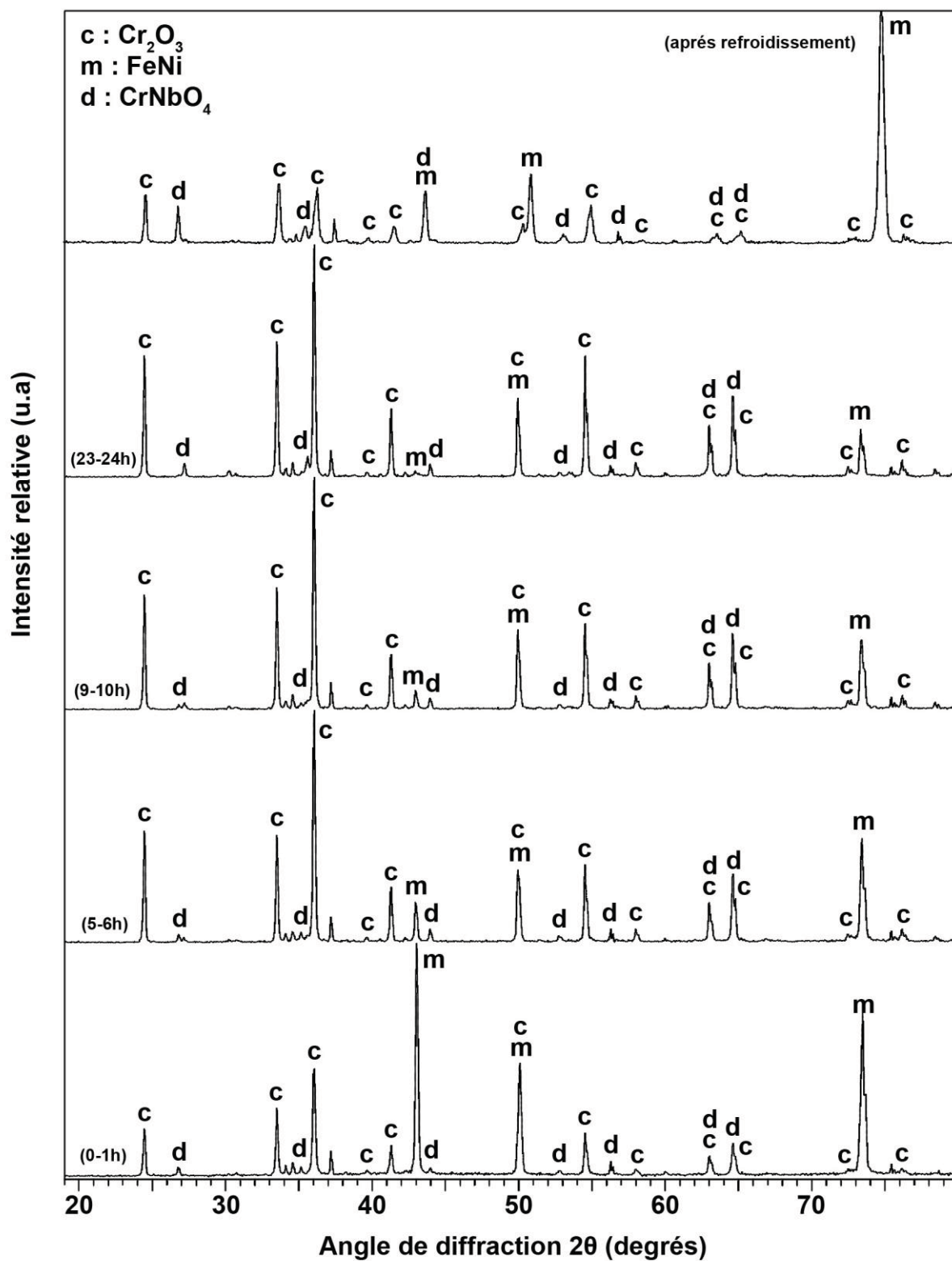


Figure IV.8 : Analyse par DRX in situ de l'oxydation sous air ambiant à 1100°C de l'alliage SY 625 : diffractogrammes après 1, 6, 10 et 24 heures d'oxydation et après refroidissement.

D. Analyses par DRX du SY 625 oxydé à 1100°C sous air sec et humide en condition cyclique

Après avoir été testé en condition isotherme, l'alliage SY 625 a également subi des tests d'oxydation cyclique. Le rôle de ces tests est d'estimer l'adhérence des couches d'oxyde formées, mais aussi de voir comment évolue les phases formées au cours du cyclage.

Afin de suivre l'évolution structurale des phases au cours de cette oxydation discontinue, nous avons réalisé des analyses par DRX après refroidissement avant tout nouveau cycle thermique.

Dans un souci de lisibilité, les figures IV.9 et IV.10 présentent seulement les résultats significatifs obtenus sur des échantillons de SY 625, oxydés sous air sec et sous air humide (7,5% de vapeur d'eau) à 1100°C.

La figure IV.9 présente les résultats de DRX obtenus sur un échantillon de SY 625 soumis à une oxydation cyclique sous air ambiant à 1100°C (cycle de 22 heures d'oxydation isotherme). Lors de ces analyses on remarque que de nouvelles phases sont formées au cours des cycles d'oxydation.

L'analyse DRX réalisée après le premier cycle nous montre la formation des mêmes composés qu'en oxydation isotherme. On forme la chromine Cr_2O_3 identifiée par la fiche (JCPDS 38-1479) ainsi qu'un oxyde mixte CrNbO_4 (JCPDS 34-0366). On note également la présence des pics du métal (JCPDS 03-1209).

Après le deuxième cycle d'oxydation, on remarque la présence de nouvelles phases : une phase spinelle NiCr_2O_4 identifiée par la fiche (JCPDS 23-0432) et une phase NiO identifiée par la fiche (JCPDS 22-1189). L'apparition de ces deux phases est liée au décollement important de la couche de chromine, suite au premier refroidissement. Elle ne peut alors plus jouer son rôle de barrière de protection face à l'oxydation.

L'analyse DRX après 10 cycles d'oxydation nous montre à nouveau la présence d'une nouvelle phase : un oxyde mixte NiMoO_4 (JCPDS 33-0948). Nous avons choisi de montrer le diffractogramme après 10 cycles d'oxydation du fait que ce nouvel oxyde mixte était bien visible, mais il est important de préciser que le NiMoO_4 apparaît dès 7 cycles d'oxydation.

Enfin, en ce qui concerne le diffractogramme correspondant au dernier cycle d'oxydation (après 20 cycles), on note que les phases présentes ne sont pas différentes de celles rencontrées après 10 cycles d'oxydation. On remarque que la proportion des phases spinelle et NiMoO_4 , est plus importante.

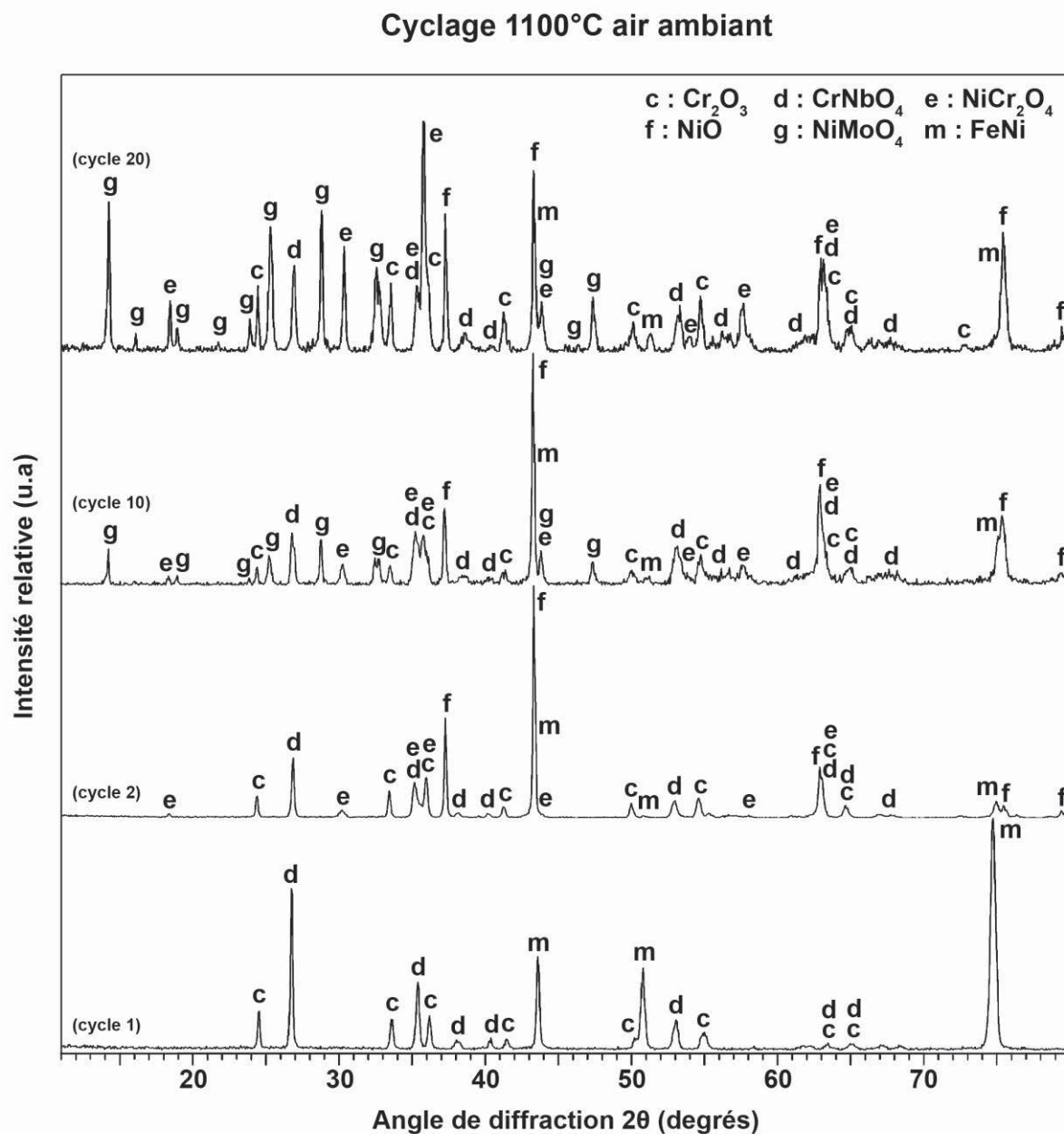


Figure IV.9 : Analyse par DRX de l'alliage SY 625 au cours de l'oxydation cyclique (22 heures d'oxydation par cycles) sous air ambiant à 1100°C : diffractogrammes après 1, 2, 10 et 20 cycles d'oxydation, après refroidissement.

La figure IV.10 présente les résultats de DRX obtenus sur un échantillon de SY 625 soumis à une oxydation cyclique sous air avec 7,5% de vapeur d'eau, à 1100°C (cycle de 22 heures d'oxydation isotherme). Grâce à ces analyses on remarque que de nouvelles phases sont formées aux cours des cycles d'oxydation.

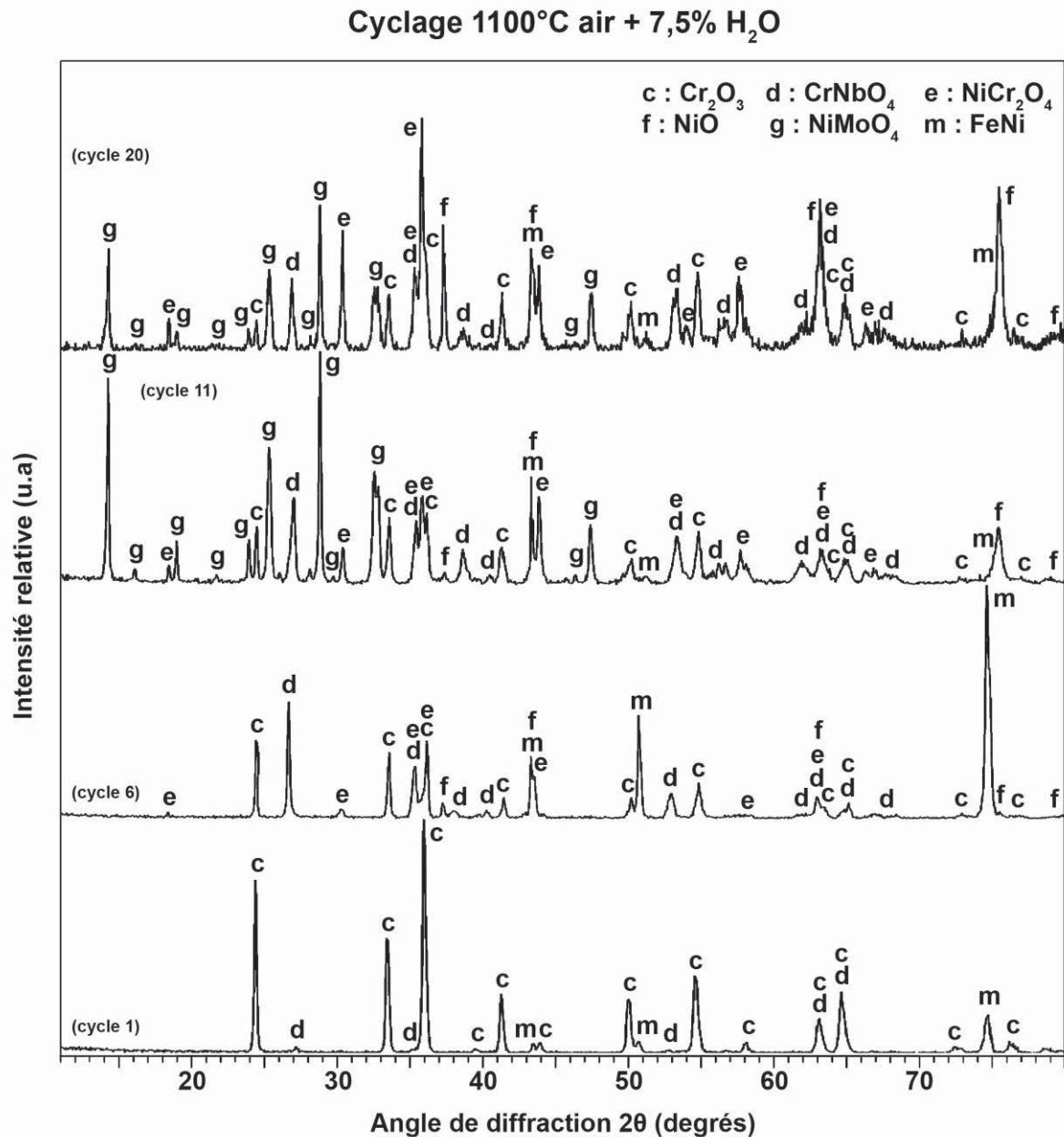


Figure IV.10 : Analyse par DRX de l'alliage SY 625 au cours de l'oxydation cyclique (22 heures d'oxydation par cycles) sous air avec 7,5% de vapeur d'eau à 1100°C : diffractogrammes après 1, 6, 11 et 20 cycles d'oxydation et après refroidissement.

Après le premier cycle, l'analyse DRX nous montre la formation des mêmes composés qu'en oxydation isotherme. On forme la chromine Cr_2O_3 ainsi que CrNbO_4 . On note également la présence des pics du métal (JCPDS 03-1209).

Au cours des 5 premiers cycles d'oxydation, la composition de la couche d'oxyde reste la même. Par contre, après le sixième cycle d'oxydation, on remarque la présence de nouvelles phases : une phase spinelle NiCr_2O_4 identifié par la fiche (JCPDS 23-0432) et l'oxyde NiO identifié par la fiche (JCPDS 22-1189), en faible quantité.

Après 11 cycles d'oxydation, l'analyse DRX nous montre la présence d'une nouvelle phase : un oxyde mixte NiMoO_4 identifié par la fiche JCPDS 33-0948. Il a été choisi de montrer le diffractogramme après 11 cycles d'oxydation car la nouvelle phase était bien détectable, mais il faut préciser que NiMoO_4 apparaît dès 7 cycles d'oxydation.

Enfin, en ce qui concerne le diffractogramme correspondant au dernier cycle d'oxydation (après 20 cycles), on note que les phases présentes ne sont pas différentes de celles observées après 11 cycles d'oxydation. On constate que la proportion des phases spinelle et NiMoO_4 est plus importante.

Pour résumer, lorsque l'on compare les résultats de DRX que l'on obtient pour les essais de cyclage thermique sur le SY 625 à 1100°C , sous air ambiant et sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau, on peut dire que des différences notables apparaissent.

Le fait de travailler en présence de vapeur d'eau modifie la vitesse d'apparition des différents oxydes sur la surface au cours du cyclage thermique

Dans les deux cas, dès le premier cycle d'oxydation, on forme de la chromine et l'oxyde mixte le CrNbO_4 . En revanche nous avons une différence dès le deuxième cycle d'oxydation. Sous air sec, nous constatons la présence d'une phase spinelle NiCr_2O_4 et de l'oxyde NiO . Lorsque l'on se trouve en présence de vapeur d'eau, l'apparition de ces nouvelles phases ne se fait pas avant le 6^{ème} cycle. Cela se traduit par le fait **qu'en présence de vapeur d'eau la couche de chromine conserve son rôle protecteur pendant 6 cycles** d'oxydation alors qu'en condition sèche, elle le perd après le premier refroidissement. Ensuite, dans les deux cas, on constate la présence de l'oxyde mixte NiMoO_4 .

Chapitre V : Morphologies et analyses élémentaires

A. Introduction

Cette partie va être consacrée à la présentation des observations macroscopiques et microscopiques, des échantillons de SY 625 et plus particulièrement de leurs couches d'oxyde, obtenues après oxydation dans diverses conditions.

Nous présenterons les résultats obtenus sur l'alliage SY 625 suite à des **oxydations isothermes** de 48 heures sous air sec et humide, avec 7,5 ou 33% de vapeur d'eau, à 900, 1000 et 1100°C. Nous montrerons les résultats obtenus après 48 heures d'oxydation isotherme sous oxygène, argon et azote, en condition sèche et humide (avec 7,5% de vapeur d'eau), à 1000 et 1100°C.

Dans ces différents cas, nous présenterons les résultats des observations macroscopiques et celles obtenues au MEB concernant la morphologie des surfaces et des coupes transversales. Pour compléter ces observations, nous avons réalisé des micro-analyses EDS et des cartographies X. Ainsi, les micrographies seront directement annotées des résultats concernant la nature des phases obtenues par micro-analyse EDS.

Pour terminer, une partie sera dédiée à la présentation des observations macroscopiques d'échantillons de SY 625, **oxydés en condition cyclique** (jusqu'à 20 cycles) à 1100°C en condition sèche ou humide avec 7,5% de vapeur d'eau.

B. Echantillons de SY 625 oxydés sous air sec et humide avec

7,5% H₂O

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus sur les échantillons oxydés à 900, 1000 et 1100°C sous air sec et sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau. L'ensemble des résultats a été obtenu après une oxydation isotherme de 48 heures.

B.1 Aspect macroscopique des échantillons et adhérence des couches d'oxyde

L'examen visuel de l'état de surface des échantillons après oxydation, permet aussi bien de confirmer la présence d'une couche d'oxyde que de juger qualitativement de son adhérence. Ainsi les figures V.1 et V.2, montrent respectivement l'aspect macroscopique des échantillons oxydés sous air sec et sous air humide contenant 7,5% de vapeur d'eau. Dans les deux cas, on montre les micrographies des échantillons suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à 900, 1000 et 1100°C.

En ce qui concerne les vues obtenues **sous air sec** (figure V.1), on note que dans tous les cas nous avons la présence d'une couche d'oxyde très fine à 900°C après 2 heures d'oxydation où on remarque que l'aspect métallique de l'échantillon de départ est encore visible. En ce qui concerne l'adhérence de cette couche, on remarque que l'on a un très léger écaillage à 1000°C après 48 heures d'oxydation. En revanche à 1100°C, on note que cet écaillage est bien plus prononcé après 24 ou 48 heures d'oxydation.

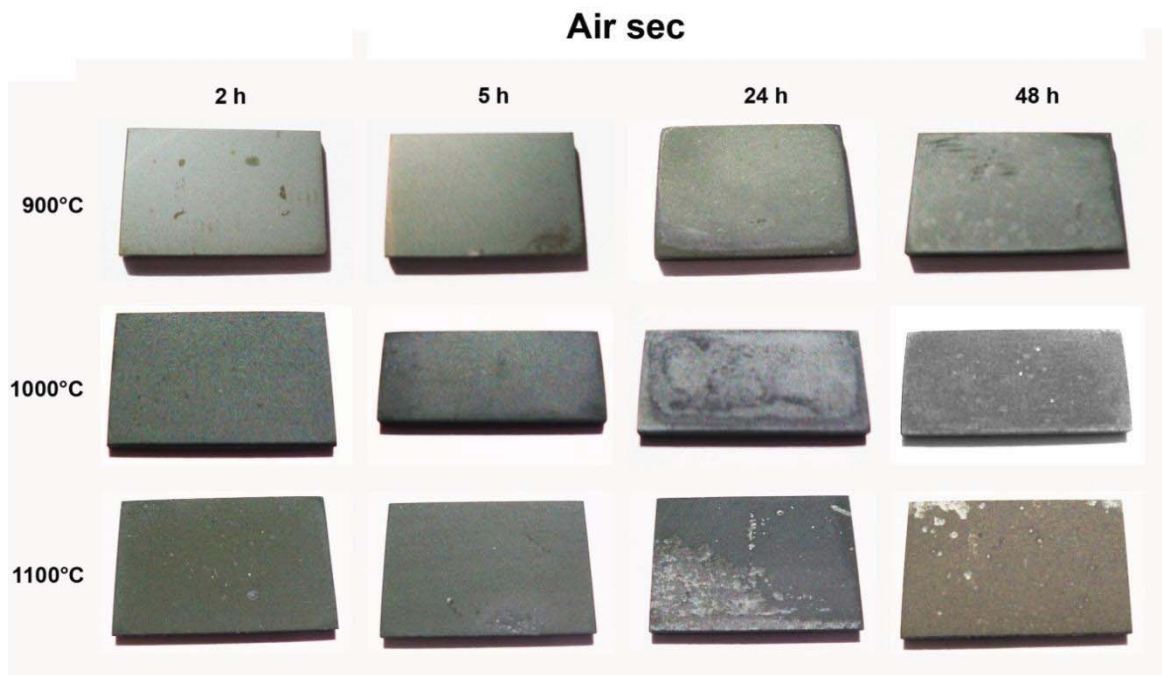


Figure V.1 : Vues de l'état de surface des échantillons d'alliage SY 625 suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à 900, 1000 et 1100°C sous air sec.

En ce qui concerne les vues obtenues **sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau** (figure V.2), on note de la même façon que pour les essais réalisés sous air sec que dans tous les cas nous avons la présence d'une couche d'oxyde à la surface du métal. On remarque que la couche d'oxyde est très fine (on retrouve l'aspect brillant de l'état de surface que l'on a avant oxydation) pour les durées d'oxydation courtes et les basses températures. Au niveau de l'adhérence de la couche d'oxyde on remarque que l'on a de l'écaillage seulement à 1100°C pour une durée d'oxydation de 48 heures.

En comparant les observations réalisées sous air sec et humide, on peut dire que **la présence de vapeur d'eau semble limiter l'écaillage de la couche d'oxyde**. En effet, pour les essais réalisés sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau, l'écaillage est seulement visible à 1100°C après 48 heures d'oxydation, alors que sous air sec on note la présence d'écaillage à 1000°C pour 48 heures d'oxydation et à 1100°C pour 24 et 48 heures d'oxydation.

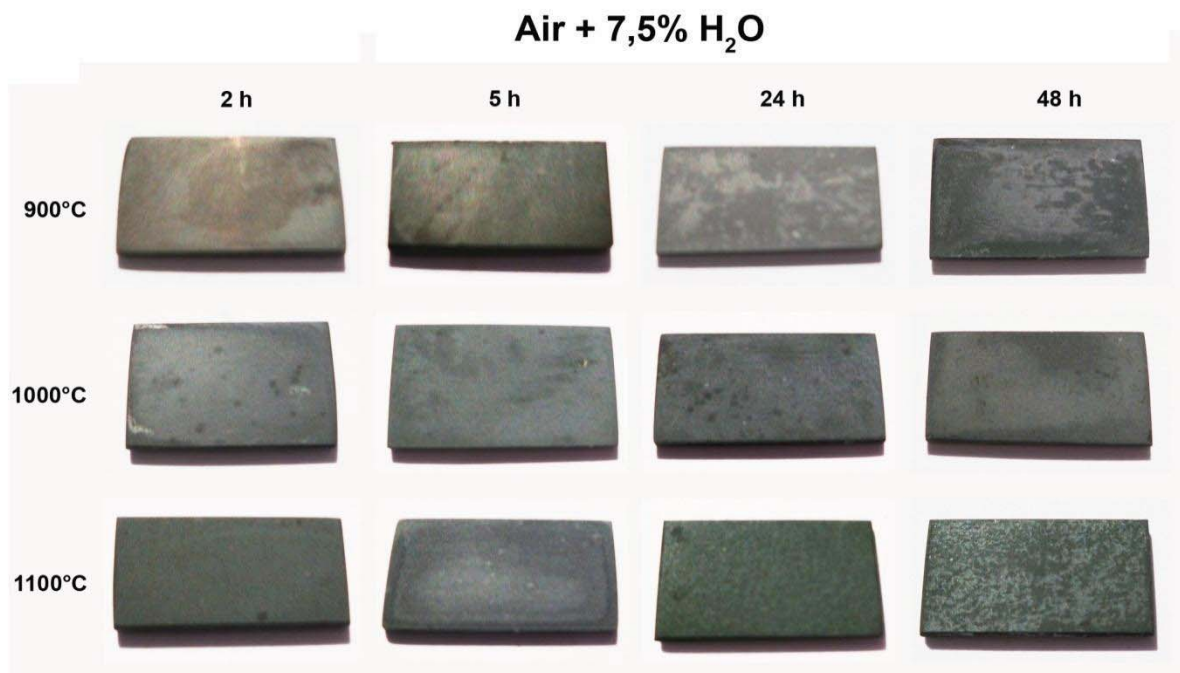


Figure V.2 : Vues de l'état de surface des échantillons d'alliage SY 625 suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à 900, 1000 et 1100°C sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau.

B.2 Morphologie et analyses EDS de la surface des couches d'oxyde

Les résultats des analyses MEB montrant la morphologie de surface des échantillons, sont présentés sur la figure V.3. Les analyses ont été réalisées après une oxydation isotherme de 48 heures, à 900, 1000 et 1100°C sous air et sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau. Les résultats des analyses EDS sont portés directement sur les micrographies.

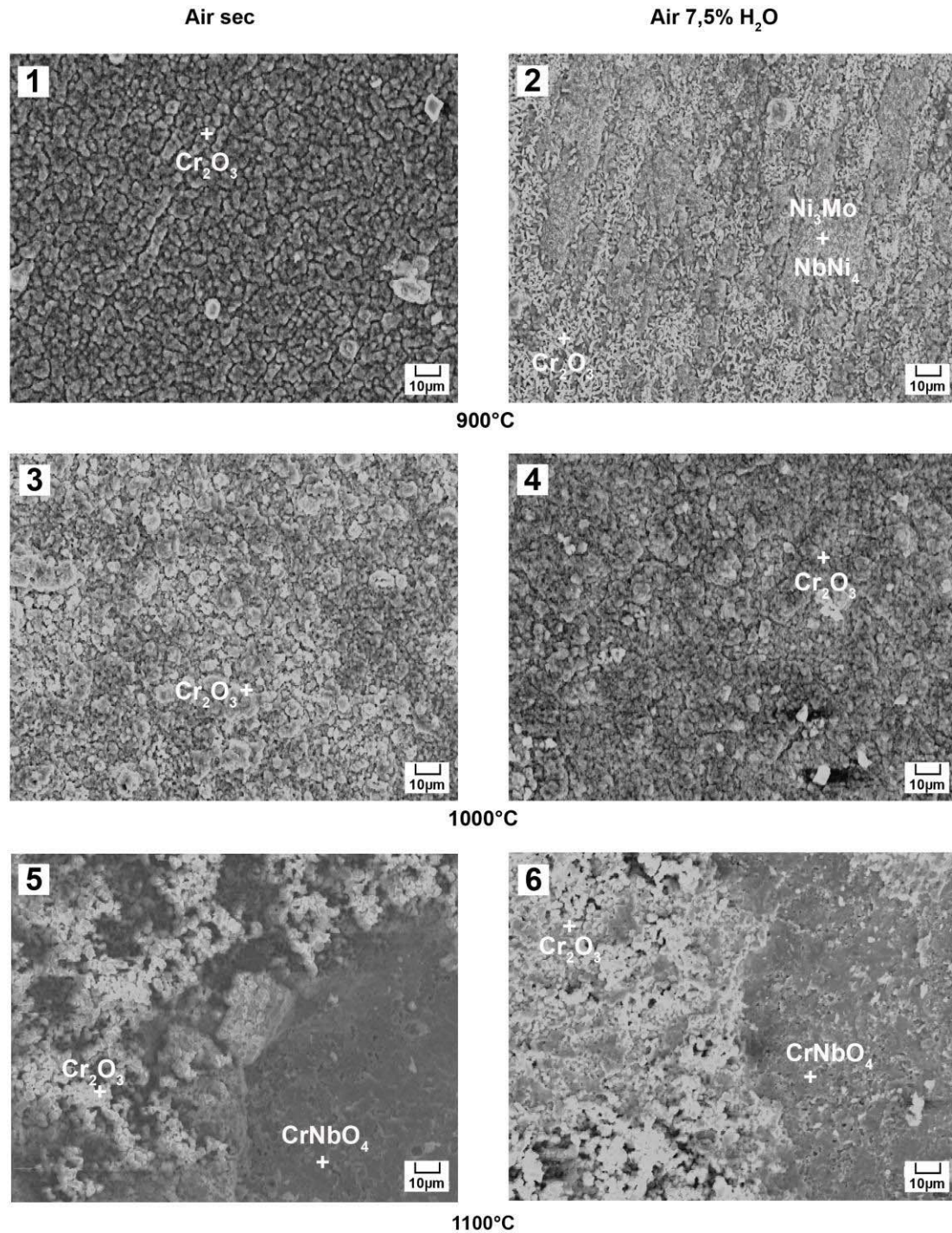


Figure V.3 : Micrographie MEB de la topographie (image en électrons secondaires) de la surface d'échantillons d'alliage SY 625 oxydés 48 heures, avec un grandissement de 800.

- 1) SY 625 oxydé à 900°C sous air sec
- 2) SY 625 oxydé à 900°C sous air avec 7,5% de vapeur d'eau
- 3) SY 625 oxydé à 1000°C sous air sec
- 4) SY 625 oxydé à 1000°C sous air avec 7,5% de vapeur d'eau
- 5) SY 625 oxydé à 1100°C sous air sec
- 6) SY 625 oxydé à 1100°C sous air avec 7,5% de vapeur d'eau

Sur cette figure, on remarque qu'à 900 et 1000°C, en atmosphère sèche, nous avons une couche de chromine en surface. En atmosphère humide cette couche n'est pas continue à 900°C. L'analyse EDS permet de montrer la présence des composés intermétalliques Ni_3Mo et $NbNi_4$ sur la surface et de les situer entre le métal et la couche de chromine. A 1000°C sous air humide, la couche de chromine recouvre la totalité de la surface de l'échantillon.

A 1100°C, la couche de chromine n'est pas continue à la surface de l'échantillon, elle a subi de **nombreux décollements sous air sec et très peu de décollements sous air humide**. Les analyses EDS à la surface d'une zone où il y a eu des décollements nous permettent de montrer la présence de l'oxyde mixte $CrNbO_4$.

En ce qui concerne la taille des grains à 900, 1000 et 1100°C, nous constatons que ceux de la chromine paraissent plus petits en présence de vapeur d'eau avec une **surface plus convolutive**, signe d'une couche plus plastique. Pour ce qui est des deux températures 1000 et 1100°C, on remarque que la couche de chromine paraît **plus poreuse** lorsque l'on se trouve **en atmosphère humide**.

B.3 Coupes transversales et analyses EDS des couches d'oxyde

Les résultats des analyses MEB sur les coupes des échantillons, sont présentés sur la figure V.4. Les analyses ont été réalisées sur l'alliage SY 625 oxydé pendant 48 heures à 900, 1000 et 1100°C sous air et sous air avec 7,5% de vapeur d'eau.

Les coupes des échantillons oxydés à 900°C sous air sec montrent la présence d'une couche continue de chromine qui surmonte une couche formée des composés intermétalliques ($NbNi_4$ et Ni_3Mo). En milieu humide la couche de chromine n'est pas continue. On remarque des taches foncées plus en profondeur dans le métal, qui correspondent à l'oxydation interne de l'aluminium.

Après oxydation à 1000°C, sous air sec, nous remarquons la présence d'une couche de chromine compacte et adhérente qui surmonte les composés intermétalliques. On observe aussi que cette couche présente **un « ancrage » très marqué** dans l'alliage.

Pour ce qui est de la micrographie réalisée sur l'échantillon oxydé à 1000°C en présence de vapeur d'eau, nous avons toujours la présence des deux composés intermétalliques Ni_3Mo et $NbNi_4$ ainsi que la couche de chromine à l'interface externe. Cette couche de **chromine est plus poreuse qu'en atmosphère sèche**. Dans les deux types d'oxydation, on note la présence de taches foncées plus en profondeur dans l'échantillon. Elles sont dues à **l'oxydation interne de l'aluminium**.

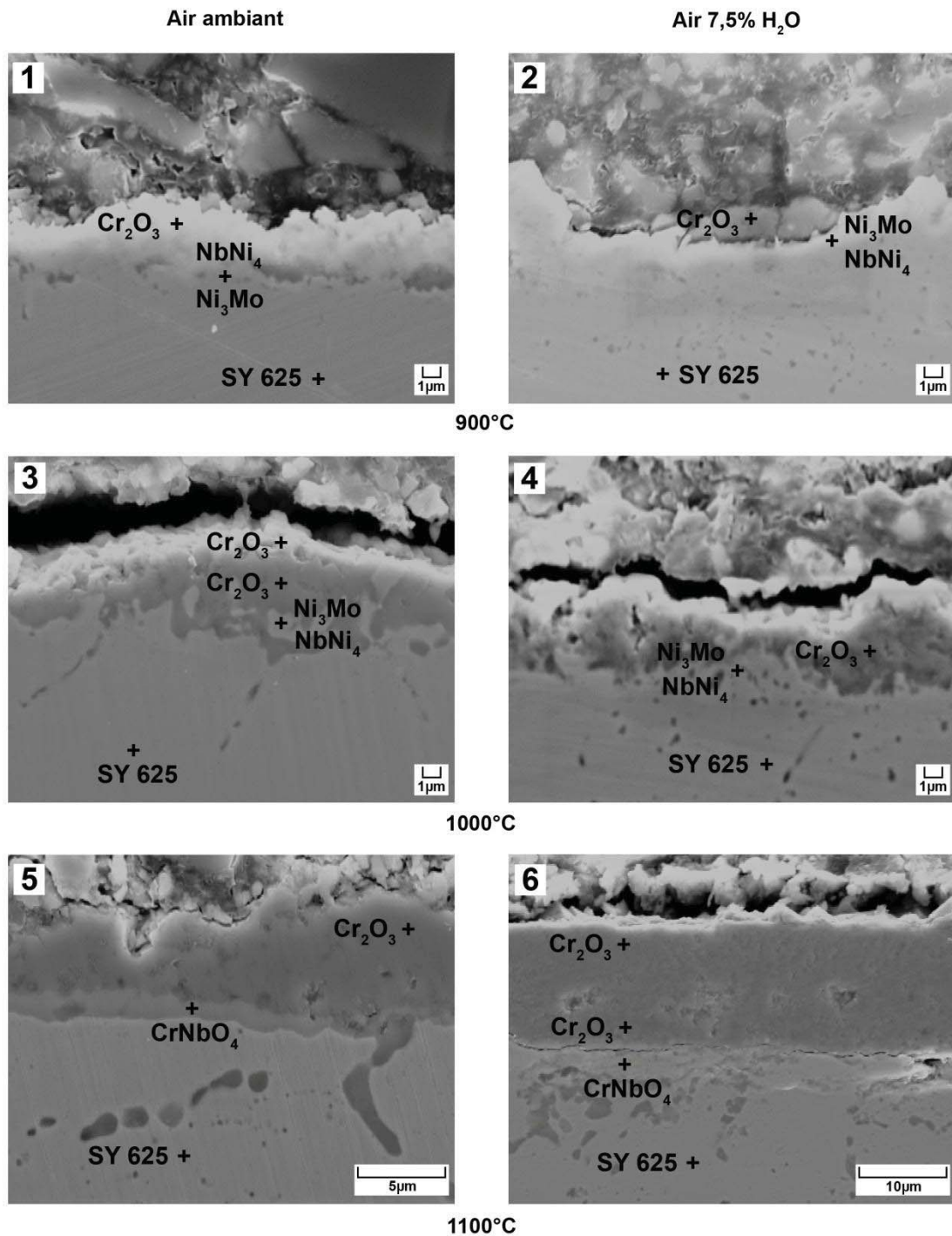


Figure V.4 : Micrographie MEB des coupes d'échantillons de SY 625 oxydés 48 heures, avec un grandissement de 2000 pour le cliché 6 et de 4000 pour les autres.

- 1) SY 625 oxydé à 900°C sous air sec
- 2) SY 625 oxydé à 900°C sous air avec 7,5% de vapeur d'eau
- 3) SY 625 oxydé à 1000°C sous air sec
- 4) SY 625 oxydé à 1000°C sous air avec 7,5% de vapeur d'eau
- 5) SY 625 oxydé à 1100°C sous air sec
- 6) SY 625 oxydé à 1100°C sous air avec 7,5% de vapeur d'eau

En atmosphère sèche, à **1100°C**, il est important de rappeler qu'une partie de la couche de chromine est tombée au cours du refroidissement. En effet à 1100°C la couche de chromine, se présente sous forme d'une double couche séparée par des cavités. Les cavités en question sont bien visibles sur la figure V.4-6 obtenue sur l'échantillon oxydé en présence de vapeur d'eau. Par contre, en **atmosphère sèche**, la présence de **ces cavités de manière plus continue** a provoqué l'écaillage de la moitié externe de la couche. En fait, la couche d'oxyde était aussi épaisse en présence de vapeur d'eau que sous air sec avant refroidissement des échantillons (les prises de masses sont aussi très semblables). On retrouve la présence d'un oxyde mixte CrNbO_4 sous la couche de chromine. Avec ou sans vapeur d'eau, on observe des zones foncées dans le métal, sur les coupes transversales. Il s'agit d'oxydation interne aux joints de grain du métal. Nous observons une oxydation interne du chrome proche de l'interface oxyde/métal. Plus en profondeur dans le métal, c'est l'aluminium qui est oxydé aux joints de grains.

Marquage à l'or.

Afin d'avoir plus d'informations sur le mode d'oxydation sous air sec et en présence de vapeur d'eau, nous avons réalisé des essais avec un **marquage à l'or** de la surface avant oxydation. Ces essais ont été réalisés à 1000°C sous air sec et sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau avec une durée d'oxydation de 48 heures. Les micrographies des coupes de ces deux essais sont présentées sur la figure V.5.

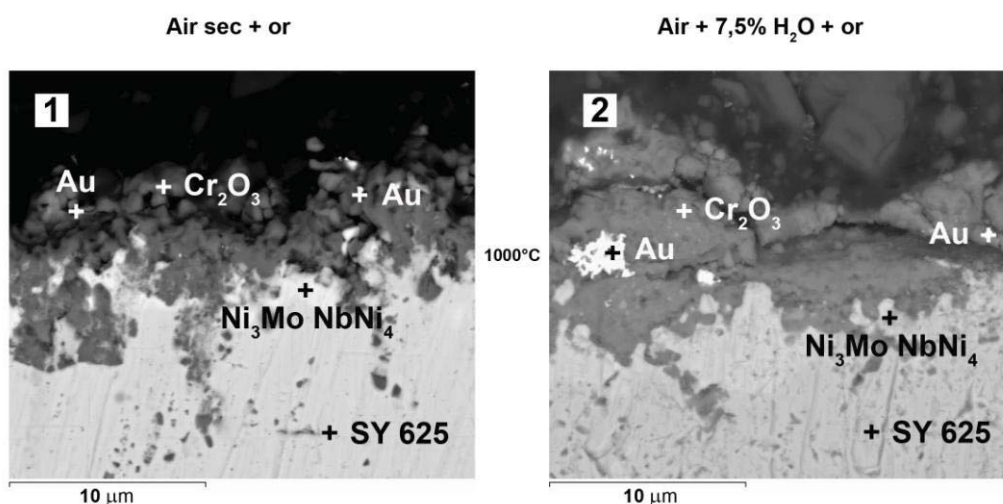


Figure V.5 : Micrographie MEB des coupes d'échantillons de SY 625 oxydés 48 heures, avec marquage à l'or de la surface d'origine, et avec un grandissement de 2000.

- 1) SY 625 oxydé à 1000°C sous air sec
- 2) SY 625 oxydé à 1000°C sous air, avec 7,5% de vapeur d'eau

La surface des échantillons oxydés sous air sec ou humide présente des reliefs accidentés, ce qui renforce la thèse de la diffusion mixte. Une diffusion interne serait caractérisée par une interface externe plane et l'on retrouverait les particules d'or à l'interface externe des échantillons. Une diffusion externe serait caractérisée par une interface externe avec du relief et on retrouverait les particules d'or à l'interface métal/oxyde. Ici nous sommes plutôt dans le cas d'un **régime de diffusion mixte** interne/externe qui se caractérise par une surface externe avec du relief alors que l'on retrouve les particules d'or matérialisant la surface d'origine, à l'intérieur de la couche d'oxyde.

B.4 Cartographies X

Les figures V.6 à V.7 présentent les cartographies X réalisées sur les coupes transversales après oxydation isotherme de 48 heures, sous air sec et air humide (avec 7,5% de vapeur d'eau) à 900, 1000 et 1100°C.

Ces cartographies X, réalisées avec la microsonde EDS, permettent de montrer la répartition des éléments dans l'échantillon. L'analyse élémentaire a porté sur l'oxygène, le chrome, le nickel, le molybdène, l'aluminium et le niobium.

La figure V.6 montre la cartographie X d'une coupe d'alliage SY 625 oxydé 48 heures sous air sec à 900°C. On constate que la partie externe de l'échantillon est une couche continue constituée de chrome et d'oxygène. Les analyses DRX, ont montré que c'est une couche de chromine. Il ressort nettement que cette couche de chromine a un très bon ancrage dans le substrat métallique.

Sous la couche continue de chromine, on note l'accumulation de molybdène et de niobium, dans le métal, sans la présence d'oxygène. Les analyses DRX, ont permis de montrer la présence de deux composés intermétalliques : Ni_3Mo et NbNi_4 . Il est important de considérer que ces deux composés ne forment pas une couche continue, comme c'est le cas pour la chromine. On peut voir, sur ces analyses, que le niobium et le molybdène, sont toujours associés. On retrouve également l'accumulation de ces deux éléments, plus en profondeur dans l'échantillon sous forme de nodules non oxydés. On note aussi la présence de quelques zones d'oxydation interne de l'aluminium aux joints de grains.

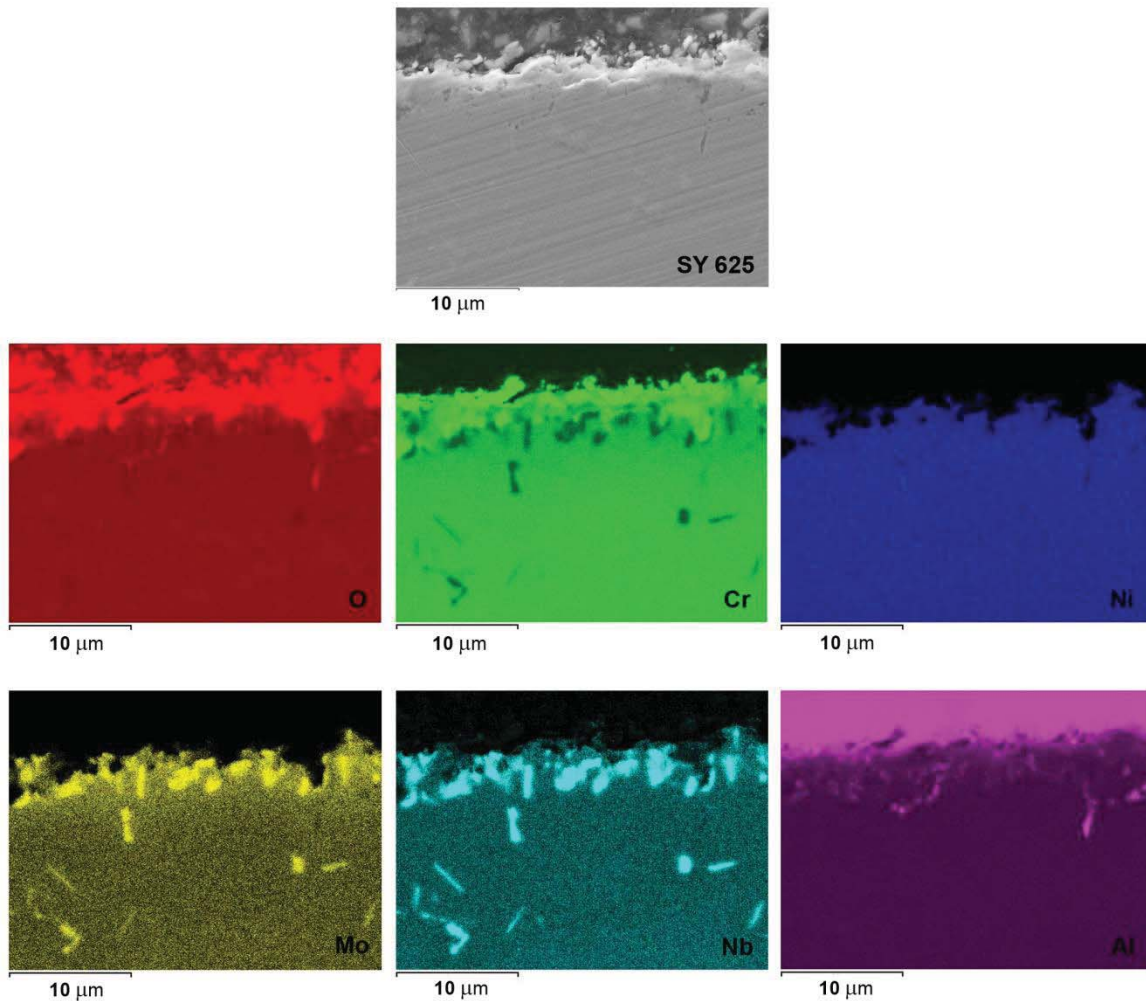


Figure V.6 : Cartographie X, réalisée sur une coupe de SY 625 oxydé 48 heures à 900°C sous air sec.

La figure V.7 expose la cartographie X d'une coupe d'alliage SY 625 oxydé 48 heures sous air contenant 7,5% de **vapeur d'eau** à 900°C.

On retrouve le chrome et l'oxygène dans la partie externe de l'échantillon. Il s'agit de chromine, mais qui contrairement à l'essai fait sous air sec, ne se présente pas sous la forme d'une couche continue. Le fait que cette couche soit discontinue, peut expliquer que l'oxygène diffuse facilement à l'intérieur de la matrice métallique. Ceci se traduit par la présence de taches foncées qui correspondent à des zones d'oxydation interne de l'aluminium.

Sous la chromine, nous avons une accumulation de niobium et de molybdène dans la matrice métallique. Il s'agit d'une couche composée des intermétalliques Ni_3Mo et $NbNi_4$. **Contrairement aux essais réalisés en atmosphère sèche, on remarque que la couche d'intermétalliques est quasiment continue.**

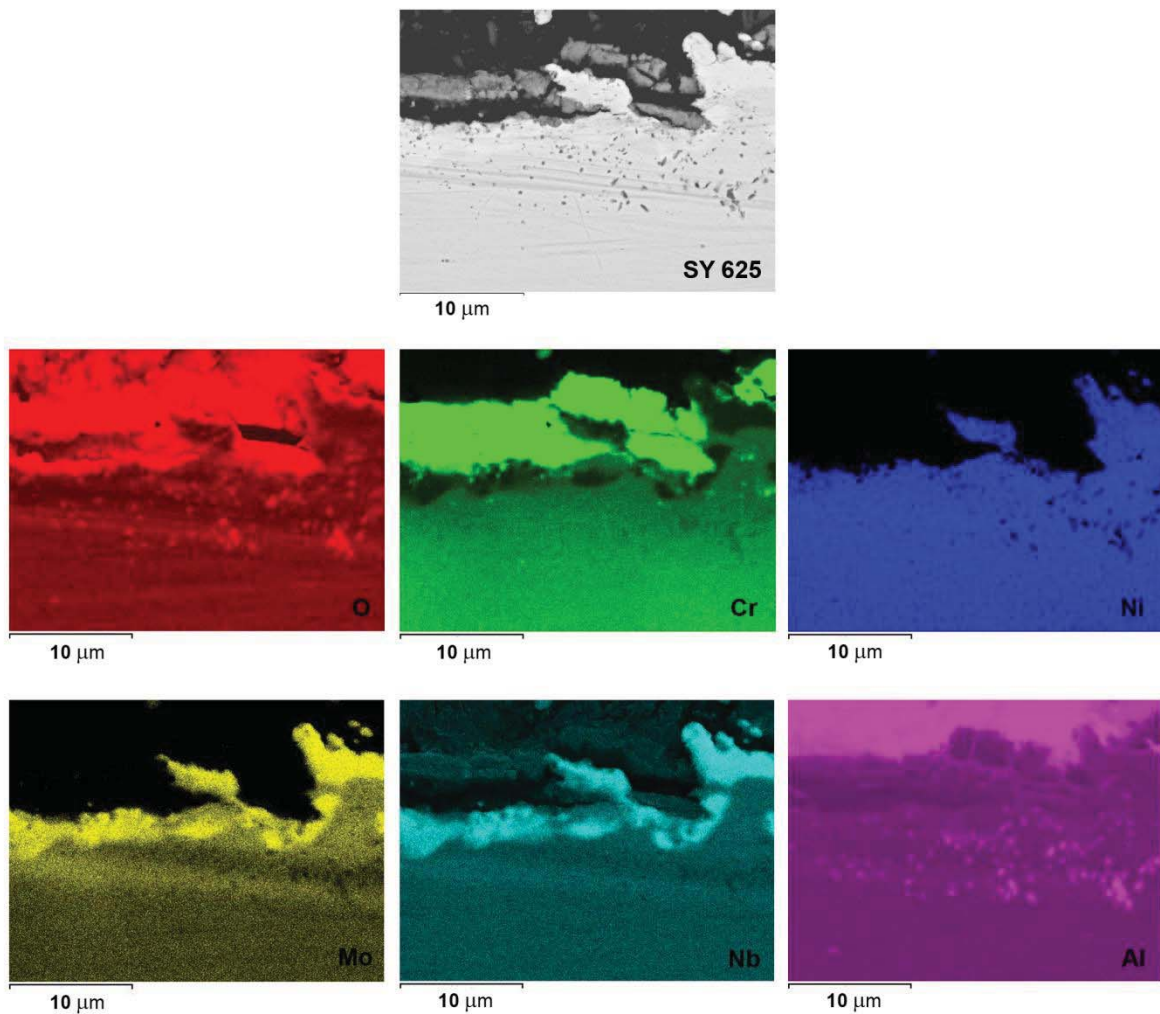


Figure V.7 : Cartographie X, réalisée sur une coupe de SY 625 oxydé 48 heures à 900°C sous air avec 7,5% de vapeur d'eau.

La figure V.8 présente la cartographie X d'une coupe d'alliage SY 625, oxydé 48 heures sous air sec, à 1000°C.

La couche de chromine est continue et épaisse, elle présente de **nombreuses porosités**. De même qu'en atmosphère sèche à 900°C, la couche de chromine a un bon ancrage dans la matrice métallique. On retrouve la présence des deux composés intermétalliques Ni_3Mo et $NbNi_4$ visible à travers l'accumulation du niobium et du molybdène sous la couche de chromine. Ces deux composés ne forment pas une couche continue à l'interface métal oxyde (de même que pour l'essai à 900°C sous air sec).

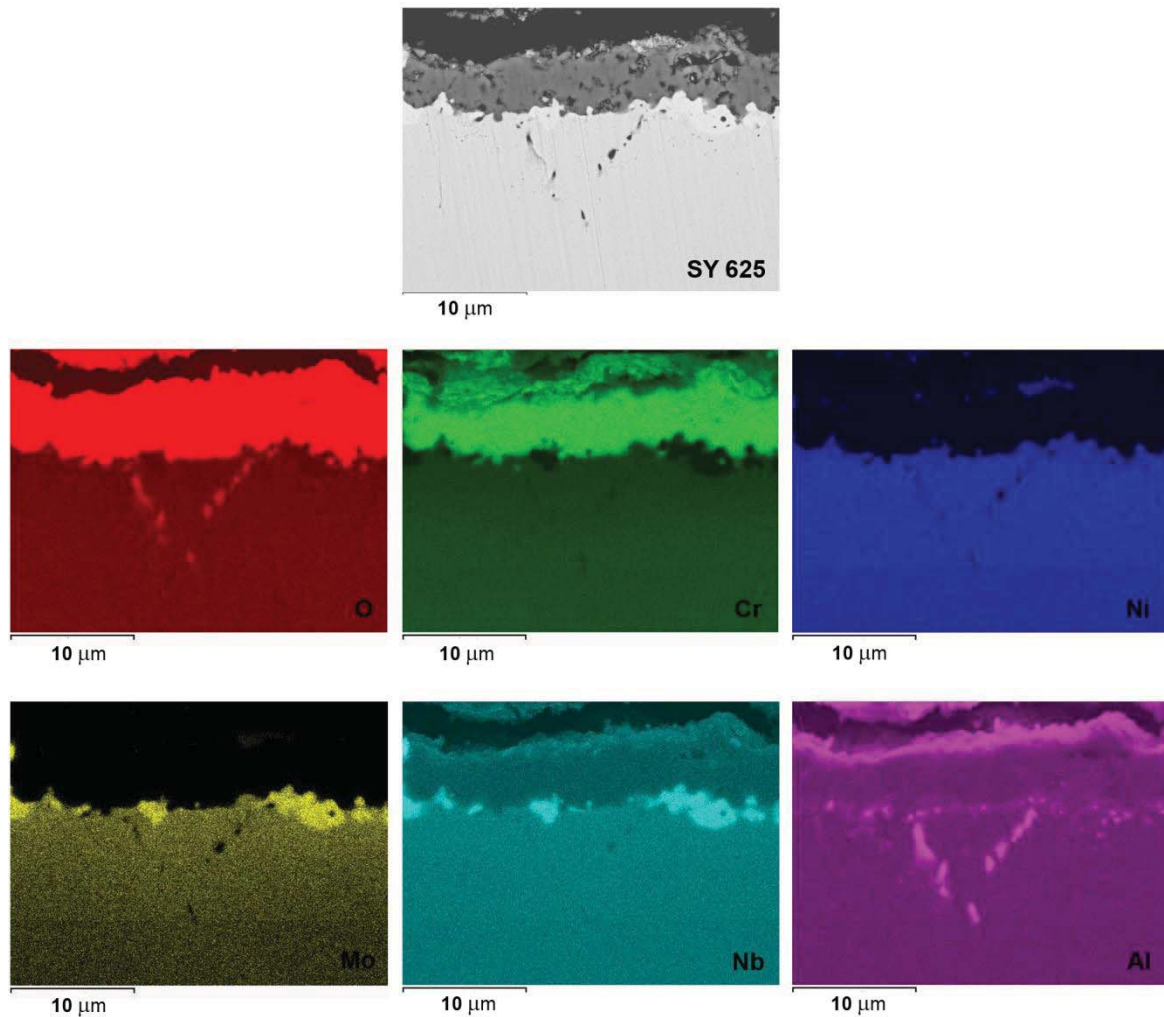


Figure V.8 : Cartographie X, réalisée sur une coupe de SY 625 oxydé 48 heures à 1000°C sous air sec.

La figure V.9 montre la cartographie X d'une coupe de l'alliage SY 625 oxydé 48 heures sous air contenant **7,5% de vapeur d'eau** à 1000°C.

Nous notons la présence d'une couche de chromine épaisse et continue. Cette couche présente des **porosités** qui sont **bien réparties** sur toute l'épaisseur de la chromine. Ceci contraste avec ce que nous avons observé pour l'essai à 1000°C **sous air sec**, pour lequel la chromine **présentait des porosités plus grosses qui ne sont pas réparties sur toute l'épaisseur de la couche**.

En ce qui concerne l'interface métal/oxyde, on retrouve toujours l'accumulation de niobium et de molybdène, signe de la présence des deux composés **intermétalliques** Ni_3Mo et NbNi_4 . Ces composés ne forment **pas une couche continue**. Comme pour l'essai réalisé en présence de vapeur d'eau à 900°C, on retrouve une oxydation interne de l'aluminium qui se caractérise par la présence de taches foncées sur l'image en électrons rétrodiffusés.

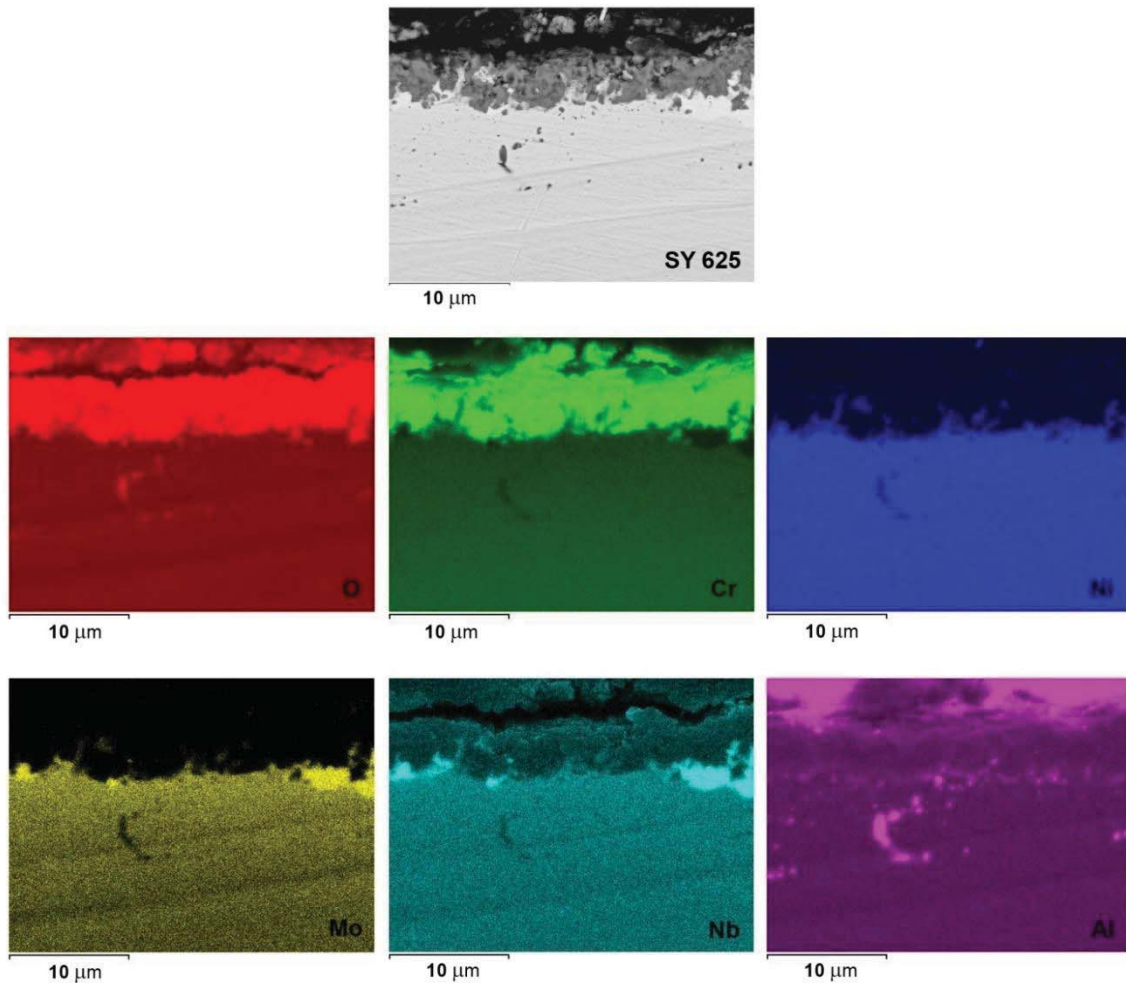


Figure V.9 : Cartographie X, réalisée sur une coupe de SY 625 oxydé 48 heures à 1000°C sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau.

La figure V.10 montre la cartographie X d'une coupe de SY 625 oxydé 48 heures sous air sec à 1100°C.

La couche de chromine est épaisse et continue. Elle présente quelques porosités. Comme pour les essais réalisés sous air sec à 900 et 1000°C, la couche de chromine présente un bon ancrage dans la matrice métallique.

A l'interface oxyde/métal, on note la présence d'un liseret qui correspond à une zone majoritairement riche en niobium, chrome, oxygène et en plus faible quantité de molybdène. L'analyse DRX nous a permis de mettre en évidence la présence d'un **oxyde mixte CrNbO₄**. On remarque que ce composé forme une **couche continue** à l'interface oxyde/métal. On observe également des zones foncées dans le métal, sur la coupe transversale. Il s'agit d'oxydation interne aux joints de grains du métal. Nous observons une oxydation interne du chrome proche de l'interface oxyde/métal. Plus en profondeur dans le métal, c'est l'aluminium qui est oxydé aux joints de grains.

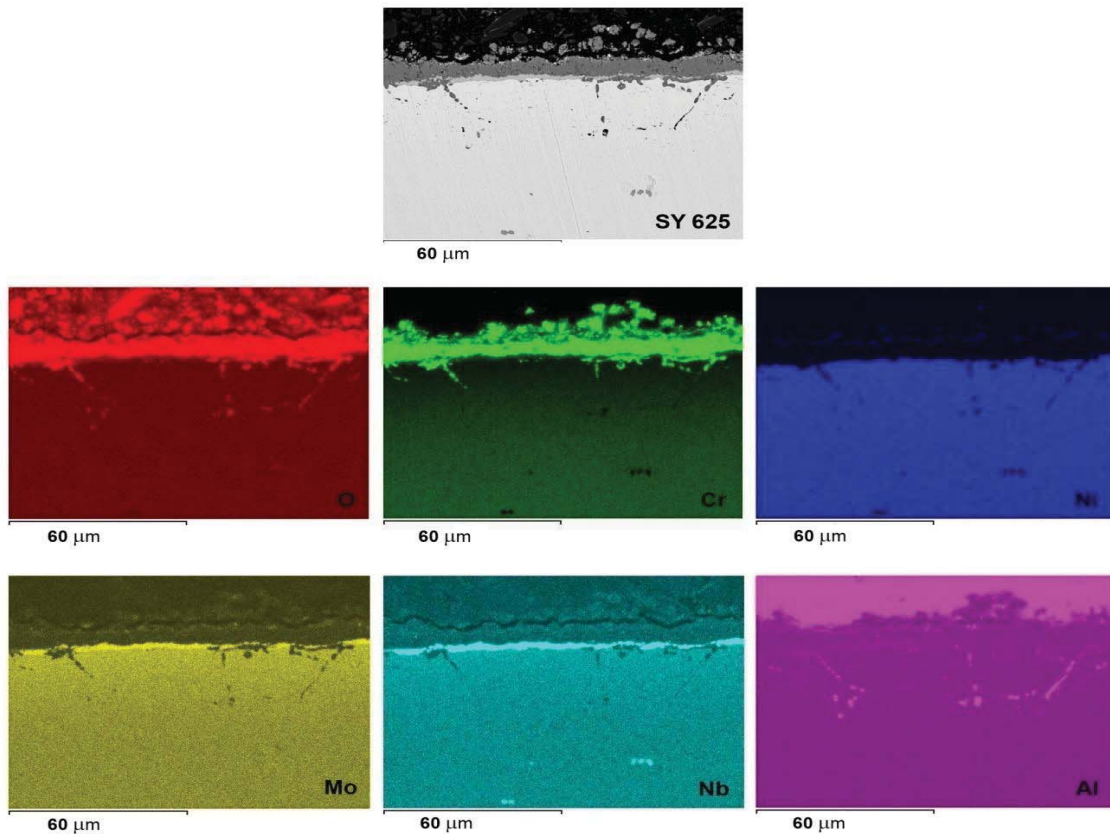


Figure V.10 : Cartographie X, réalisée sur une coupe de SY 625 oxydé 48 heures à 1100°C sous air sec.

Enfin, la figure V.11 nous montre la cartographie X d'une coupe de l'alliage SY 625 oxydé 48 heures sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau à 1100°C.

Comme pour tous les autres essais, la partie externe de l'échantillon est constituée de chromine. La couche est épaisse et continue. Elle présente des porosités, qui se révèlent être bien réparties sur toute son épaisseur.

De même que pour l'essai réalisé sous air sec à 1100°C, on note la présence d'une accumulation de niobium et de chrome avec la présence d'oxygène, à l'interface métal/oxyde. Cette couche, qui n'est pas continue, est constituée d'un oxyde mixte CrNbO_4 . On voit aussi que cette zone reste particulièrement riche en molybdène.

On peut noter la présence de nombreuses zones foncées, à l'intérieur de la matrice métallique sur l'image en électrons rétrodiffusés. Ceci est le signe de l'**oxydation interne du chrome** proche de l'interface oxyde/métal. Par contre c'est l'aluminium qui est oxydé aux joints de grains situés plus en profondeur dans le métal.

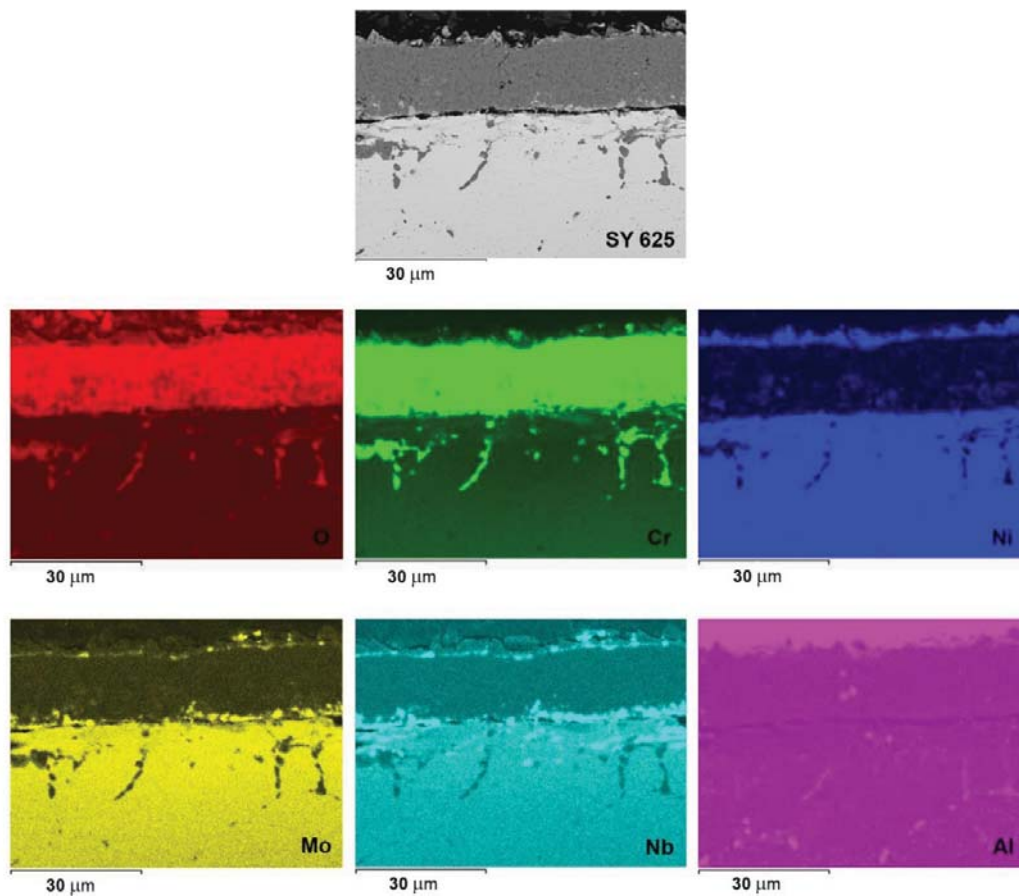


Figure V.11 : Cartographie X, réalisée sur une coupe de SY 625 oxydé 48 heures à 1100°C sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau.

C. Echantillons de SY 625 oxydés sous air sec et humide avec 33% H₂O

Afin de déterminer si une teneur en vapeur d'eau plus importante modifie la structure des couches d'oxyde formées, nous allons présenter les résultats obtenus sur les échantillons de SY 625 oxydés à 900, 1000 et 1100°C sous air contenant 33% de vapeur d'eau. Ces données seront comparées qualitativement aux résultats obtenus sur des échantillons de SY 625 oxydés sous air sec et sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau (partie V.B). L'ensemble des résultats est obtenu après une oxydation isotherme de 48 heures.

C.1 Aspect macroscopique des échantillons et adhérence des couches d'oxyde

La figure V.12 montre l'aspect macroscopique des échantillons de SY 625 oxydés sous air contenant 33% de vapeur d'eau. Les vues des échantillons correspondent à des oxydations isothermes de 2, 5, 24 et 48 heures à 900, 1000 et 1100°C.

En ce qui concerne les vues obtenues sous air humide contenant 33% de vapeur d'eau (figure V.12), on note que la couche d'oxyde est très fine (on retrouve l'aspect brillant de l'état de surface que l'on avait avant oxydation) pour les durées d'oxydation courtes et les basses températures. Au niveau de l'adhérence de la couche d'oxyde on remarque que l'on a de l'écaillage seulement à 1100°C pour une durée d'oxydation de 48 heures.

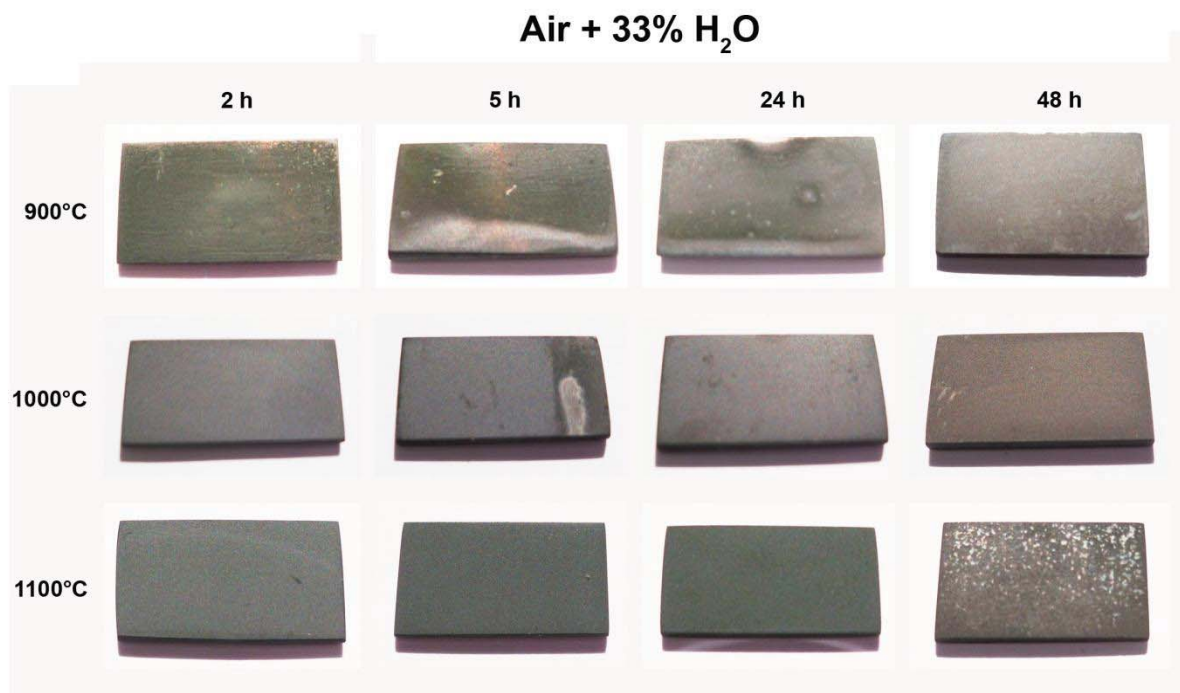


Figure V.12 : Micrographie de l'état de surface des échantillons de SY 625 suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à 900, 1000 et 1100°C sous air contenant 33% de vapeur d'eau.

En comparant les observations faites sous air humide contenant 7,5 (partie V.B) et 33% de vapeur d'eau, on peut dire que **le fait d'augmenter le taux de vapeur d'eau n'entraîne pas de modification**. En effet dans les deux cas, on a la présence d'une couche fine pour les durées d'oxydation faibles et des températures peu élevées. On remarque qu'avec 7,5 ou

33% de vapeur d'eau dans l'air, nous avons un **écaillage** de la couche d'oxyde **seulement à 1100°C** pour une durée d'oxydation de **48 heures**.

En comparant les observations réalisées sous air sec et humide (7,5 et 33% de vapeur d'eau), on retrouve les mêmes conclusions que celles déduites de la comparaison entre air sec et humide (7,5% de vapeur d'eau) dans la partie précédente. Ceci est dû aux faibles différences entre les résultats obtenus pour 7,5 et 33% de vapeur d'eau.

Ainsi, on peut noter que **la vapeur d'eau semble limiter l'écaillage de la couche d'oxyde**. En effet, pour les essais réalisés sous air contenant 7,5 et 33% de vapeur d'eau, l'écaillage est seulement visible à 1100°C après 48 heures d'oxydation, alors que sous air sec on note la présence d'écaillage à 1000°C pour 48 heures d'oxydation et à 1100°C pour 24 et 48 heures d'oxydation.

C.2 Morphologie et analyses EDS de la surface des couches d'oxyde

Les analyses MEB montrant la morphologie de surface des échantillons, sont présentées sur la figure V.13. Elles ont été réalisées sur le SY 625 suite à une oxydation isotherme de 48 heures, à 900, 1000 et 1100°C sous air sec et sous air contenant 33% de vapeur d'eau.

Sur cette figure, on remarque qu'à 900 et 1000°C, en atmosphère sèche ou humide nous avons une couche de chromine en surface. A 1100°C, cette couche n'est pas continue à la surface de l'échantillon, elle a subi de nombreux décollements sous air sec et **très peu de décollements sous air humide**. Les analyses EDS à la surface d'une zone où il y a eu du décollement, nous permet de montrer la présence de l'oxyde mixte CrNbO_4 .

Quelle que soit la température, **les grains de chromine** paraissent être **plus petits lorsque l'on se trouve en présence de vapeur d'eau**. On remarque également que quelle que soit la température, la surface paraît **plus convolutive** en présence de vapeur d'eau, signe que la couche est plus plastique. A 1100°C, on remarque que la couche de chromine paraît **plus poreuse** lorsque l'on se trouve en atmosphère humide.

Lorsque l'on compare les résultats de morphologie de surface du SY 625 oxydé avec 7,5% (partie B.2) et 33% de vapeur d'eau sous air, on remarque que le fait d'augmenter la teneur en vapeur d'eau n'entraîne pas de modifications importantes. En effet, dans les deux cas on détecte par analyse EDS les mêmes composés de surface. Dans tous les cas on forme une couche de chromine plus convolutive avec une petite taille de grain, et à 1100°C le décollement partiel de la chromine permet de détecter le CrNbO_4 .

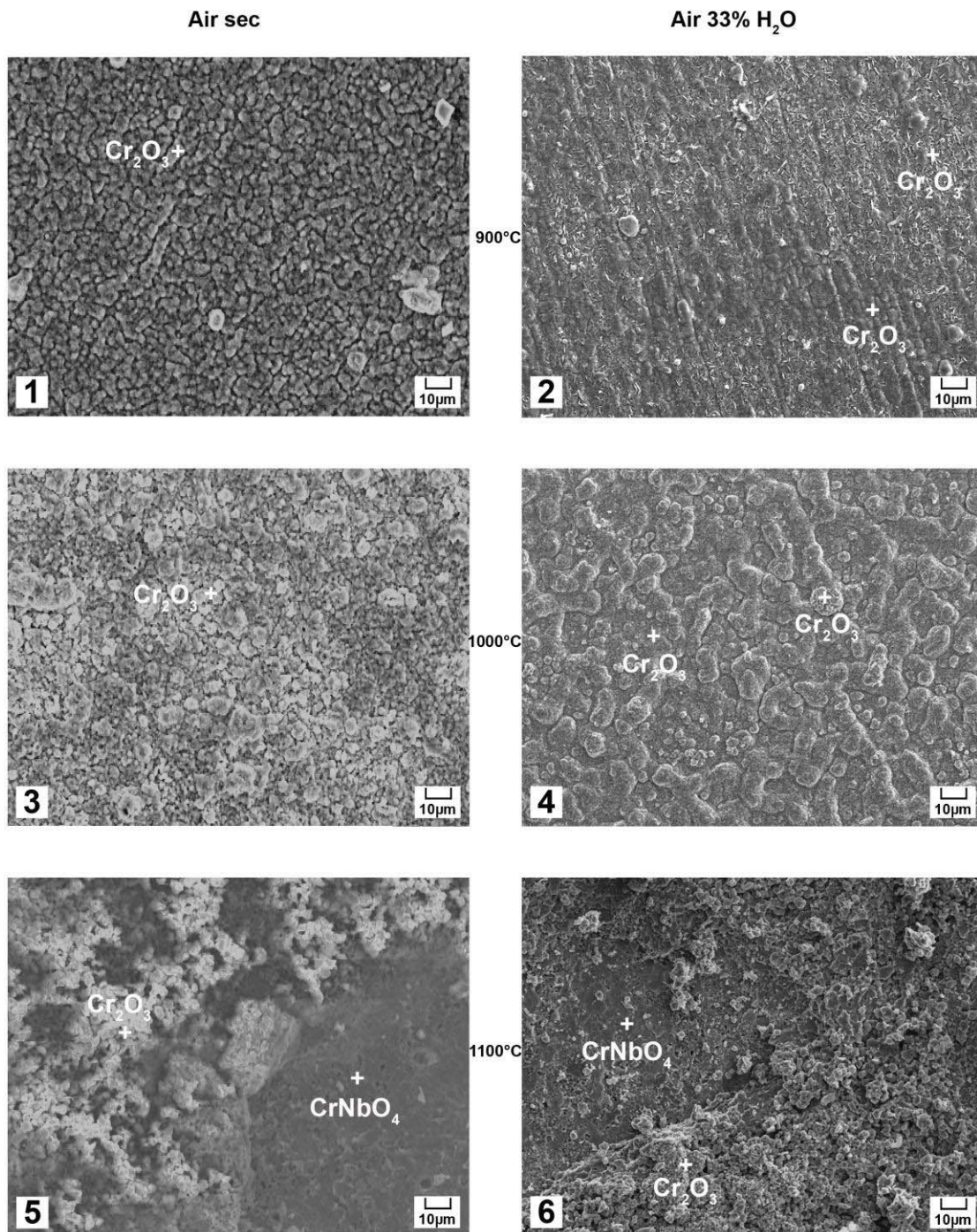


Figure V.13 : Micrographie (image en électrons secondaires) de la surface d'échantillons de SY 625 oxydés 48 heures, avec un grandissement de 800.

- 1) SY 625 oxydé à 900°C sous air sec
- 2) SY 625 oxydé à 900°C sous air avec 33% de vapeur d'eau
- 3) SY 625 oxydé à 1000°C sous air sec
- 4) SY 625 oxydé à 1000°C sous air avec 33% de vapeur d'eau
- 5) SY 625 oxydé à 1100°C sous air sec
- 6) SY 625 oxydé à 1100°C sous air avec 33% de vapeur d'eau

Une différence peut être notée concernant **la couche de chromine formée à 900°C**, qui **est continue avec 33% de vapeur d'eau alors qu'avec 7,5% de vapeur d'eau elle ne l'est pas**. En effet, dans ce dernier cas, il est possible de détecter les intermétalliques Ni_3Mo et $NbNi_4$ qui se situent à l'interface métal/chromine, signe que la couche de chromine n'est pas épaisse partout. L'oxydation semble avoir été plus uniforme lorsque la teneur en vapeur d'eau est de 33% à 900°C comparé aux résultats obtenus avec 7,5% de vapeur d'eau.

C.3 Coupes transversales et analyses EDS des couches d'oxyde

Les résultats des analyses MEB sur les coupes des échantillons, sont présentés sur la figure V.14. Les analyses ont été réalisées sur l'alliage SY 625 oxydé pendant 48 heures à 900, 1000 et 1100°C sous air sec et sous air avec 33% de vapeur d'eau.

Les analyses MEB et EDS effectuées sur les coupes des échantillons oxydés à 900°C sous air sec et humide montrent la présence d'une couche continue de chromine qui surmonte une zone riche en composés intermétalliques ($NbNi_4$ et Ni_3Mo). On remarque que la couche de chromine paraît bien plus compact et avec un bon ancrage dans le substrat métallique oxydé sous air sec. **En présence de vapeur d'eau**, la couche semble être plus poreuse et présente un **ancrage bien moins marqué**, ainsi qu'une surface plus convolutive signe d'une couche plus plastique. Pour l'essai réalisé **sous air humide** à 900°C, on remarque des taches foncées plus en profondeur dans le métal, qui correspondent à de l'**oxydation interne** de l'aluminium alors que sous air sec, aucune oxydation interne n'est détectée.

Après oxydation à 1000°C, sous air sec, nous remarquons la présence d'une couche de chromine compacte et adhérente qui surmonte les composés intermétalliques. On observe aussi que cette couche présente un « ancrage » très marqué dans l'alliage. Pour ce qui est de la micrographie réalisée sur l'échantillon oxydé à 1000°C en présence de vapeur d'eau, nous avons toujours la présence des deux composés intermétalliques Ni_3Mo et $NbNi_4$ sous la couche de chromine située à l'interface externe. Cette couche de chromine est plus poreuse qu'en atmosphère sèche avec un ancrage bien moins marqué. Elle est aussi plus convolutive, signe d'une plasticité plus importante. On note également un certain nombre de taches foncées plus en profondeur dans les échantillons, dues à l'oxydation interne de l'aluminium.

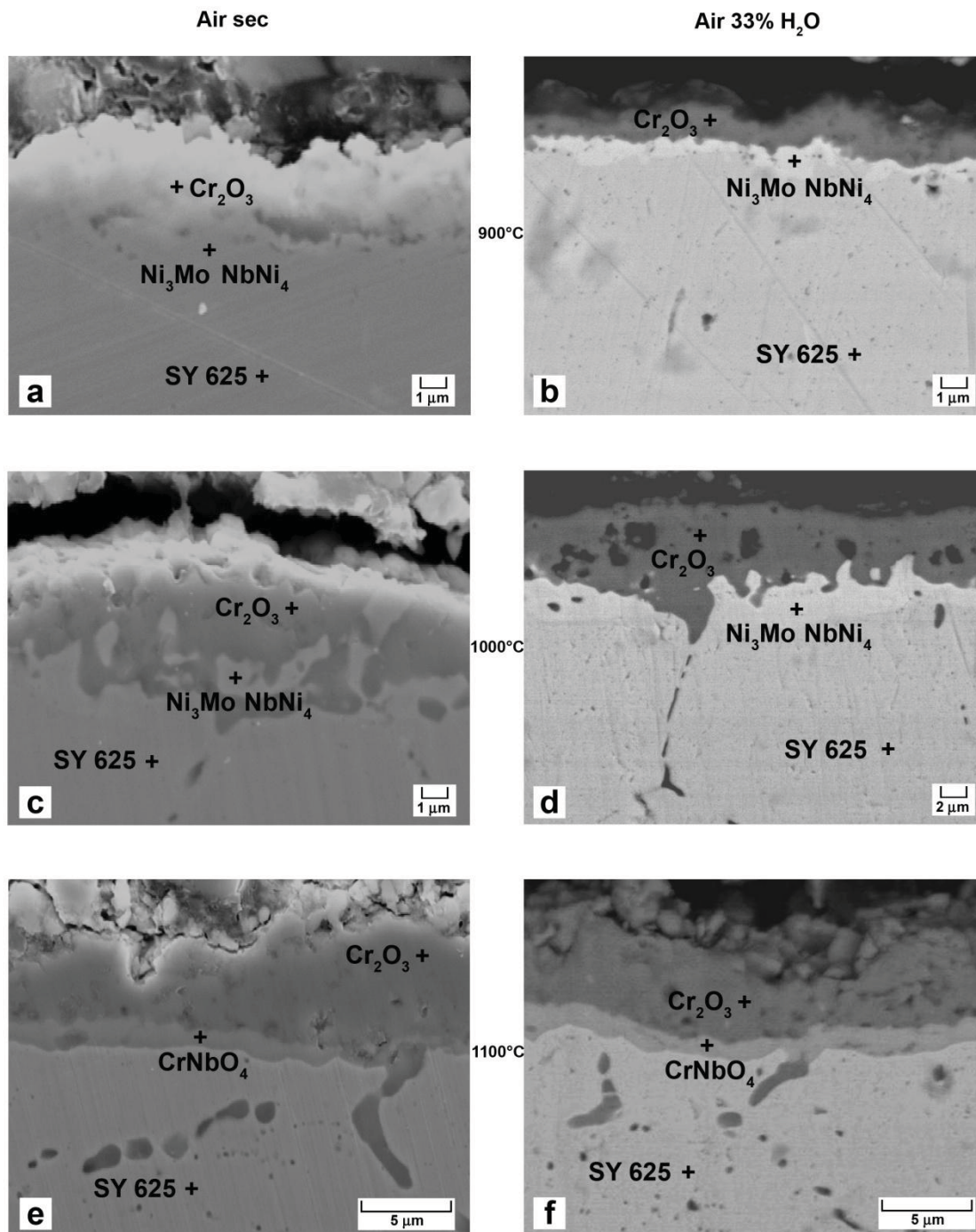


Figure V.14 : Micrographie MEB des coupes d'échantillons de SY 625 suite à une oxydation isotherme de 48 heures.

- 1) SY 625 oxydé à 900°C sous air sec
- 2) SY 625 oxydé à 900°C sous air avec 33% de vapeur d'eau
- 3) SY 625 oxydé à 1000°C sous air sec
- 4) SY 625 oxydé à 1000°C sous air avec 33% de vapeur d'eau
- 5) SY 625 oxydé à 1100°C sous air sec
- 6) SY 625 oxydé à 1100°C sous air avec 33% de vapeur d'eau

A 1100°C, une partie de la couche de chromine est tombée au cours du refroidissement. En effet, à cette température, la couche se présente sous forme d'une double couche séparée par des cavités. Ici, en atmosphère sèche et humide avec 33% de vapeur d'eau, la présence de ces cavités a provoqué l'écaillage de la moitié externe de la couche. On a ainsi des couches de chromine qui présentent apparemment des épaisseurs semblables. On retrouve la présence d'un oxyde mixte CrNbO_4 sous la couche de chromine. De même qu'à 900 et 1000°C, la couche de chromine paraît plus poreuse en atmosphère humide avec un ancrage bien moins marqué dans le substrat métallique, que lorsque l'on se trouve sous air sec. Dans tous les cas, les porosités sont bien réparties sur toute l'épaisseur de la couche de chromine après l'oxydation sous air humide. En revanche, sous air sec les porosités sont accumulées à certains endroits de la couche de chromine et non réparties sur toute l'épaisseur de cette couche.

A 1100°C l'écaillage de la couche de chromine est attribué à l'oxydation du molybdène présent dans la phase Ni_3Mo . En effet ce composé intermétallique, présent à 900 et 1000°C, n'est plus détecté à 1100°C, sachant qu'à cette température le molybdène s'oxyde en MoO_3 qui est volatil et entraîne l'écaillage de la couche de chromine.

Lorsque l'on compare les coupes transversales des échantillons après une oxydation sous air humide avec 7,5 et 33% de vapeur d'eau, on ne note pas de différence significative. Dans les deux cas, on forme des couches de chromine avec une porosité bien répartie contrairement à celles obtenues sous air sec. On obtient également des couches de chromine qui présentent un ancrage bien moins marqué dans le substrat métallique que les couches de chromine obtenues sous air sec, mais avec des surfaces très convolutées.

Conclusions :

On note quelques différences entre les oxydations sous air avec 7.5% ou 33% de vapeur d'eau. A 900°C, la **couche de chromine est continue après une oxydation avec 33%** de vapeur d'eau alors qu'elle ne l'est pas avec 7,5% de vapeur d'eau.

A 1100°C, suite à l'oxydation sous air humide contenant 7,5% de vapeur d'eau, la partie supérieure de la double **couche de chromine** est encore présente après le refroidissement, alors qu'elle s'est **décollée** suite à l'oxydation faite **avec 33%** de vapeur d'eau dans l'air.

D. Echantillons de SY 625 oxydés sous oxygène sec et humide

(7,5% H₂O)

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus sur les échantillons d'alliage SY 625 oxydés à 1000 et 1100°C sous oxygène sec et sous oxygène contenant 7,5% de vapeur d'eau. L'ensemble des résultats suivants est obtenu après une oxydation isotherme de 48 heures.

D.1 Aspect macroscopique des échantillons et adhérence des couches d'oxyde

L'état de surface des échantillons permet de juger qualitativement de l'adhérence des couches d'oxyde. Les figures V.15 et V.16, montrent respectivement l'aspect macroscopique des échantillons de SY 625 oxydés sous oxygène sec et sous oxygène humide contenant 7,5% de vapeur d'eau. Dans les deux cas, on montre les vues des échantillons suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à 1000 et 1100°C.

En ce qui concerne les vues obtenues sous oxygène sec (figure V.15), on note que l'on a un léger écaillage à 1000°C après 24 et 48 heures d'oxydation. En revanche à 1100°C, on note que cet écaillage est bien plus prononcé et qu'il est visible pour toutes les durées d'oxydation.

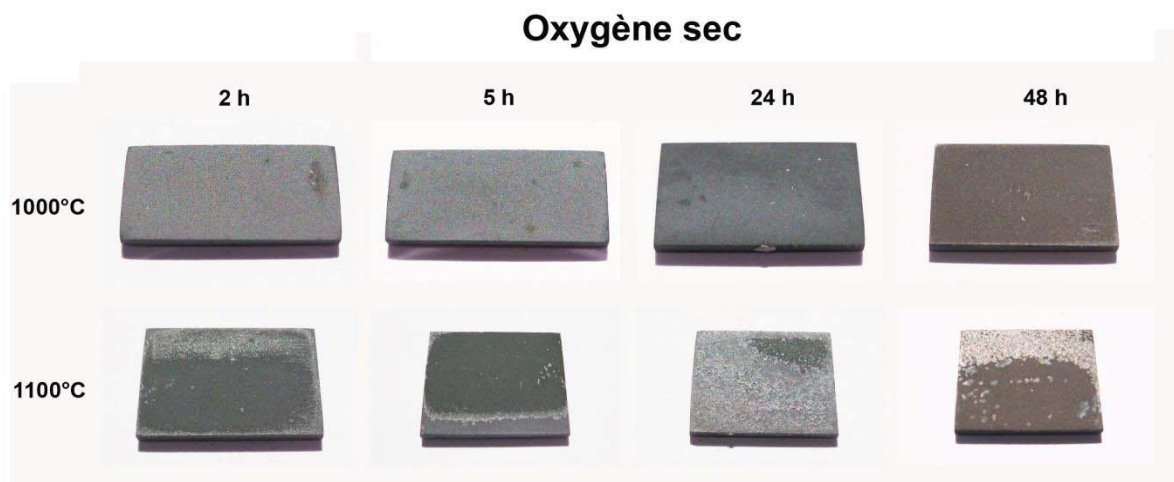


Figure V.15 : Vues de l'état de surface des échantillons de SY 625 suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à, 1000 et 1100°C sous oxygène sec.

En ce qui concerne les vues obtenues sous oxygène humide contenant 7,5% de vapeur d'eau (figure V.16), on remarque que l'on a de légers décollements à 1000°C pour 24 et 48 heures d'oxydation. A 1100°C, on observe un faible écaillage pour 24 heures d'oxydation, mais par contre un décollement important pour 48 heures.

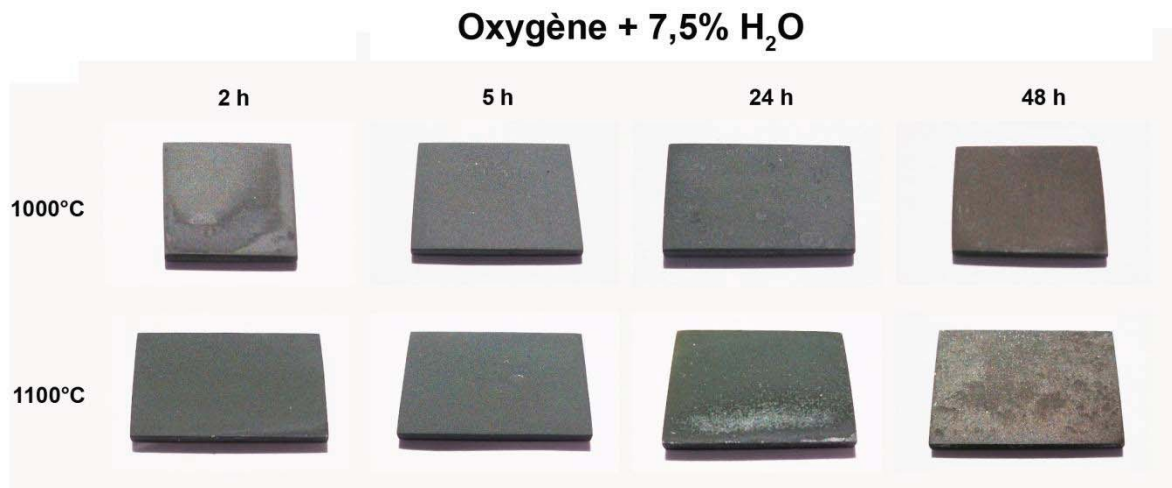


Figure V.16 : Vues de l'état de surface des échantillons de SY 625 suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à 1000 et 1100°C sous oxygène contenant 7,5% de vapeur d'eau.

En comparant les observations réalisées sous oxygène sec et humide, on peut dire que la présence de vapeur d'eau ne semble pas affecter l'écaillage de la couche d'oxyde à 1000°C. Dans les deux cas, on retrouve un très faible décollement de particules de couche d'oxyde suite à 24 et 48 heures d'oxydation. En revanche **à 1100°C, la présence de la vapeur d'eau limite l'écaillage de la couche** sur les échantillons. En effet, l'écaillage est seulement visible après 24 et 48 heures d'oxydation, alors que sous oxygène sec on note la présence d'écaillage pour toutes les durées d'oxydation (de 2 à 48 heures d'oxydation).

D.2 Morphologie et analyses EDS de la surface des couches d'oxyde

Les micrographies de la surface des échantillons sont présentées sur la figure V.17. Elles ont été réalisées sur le SY 625 suite à une oxydation isotherme de 48 heures, à 1000 et 1100°C sous oxygène sec et sous oxygène contenant 7,5% de vapeur d'eau.

La surface des échantillons est généralement recouverte d'une couche continue d'oxyde. L'analyse EDS permet de montrer que cette couche d'oxyde, est constituée de chromine. En ce qui concerne la topographie de la surface des échantillons, on remarque qu'à 1000 ou à 1100°C, la couche de chromine présente un relief très accidenté. Dans tous les cas nous avons des décollements qui sont d'autant plus importants que la température augmente. En présence de vapeur d'eau, le décollement est moins important qu'en atmosphère sèche.

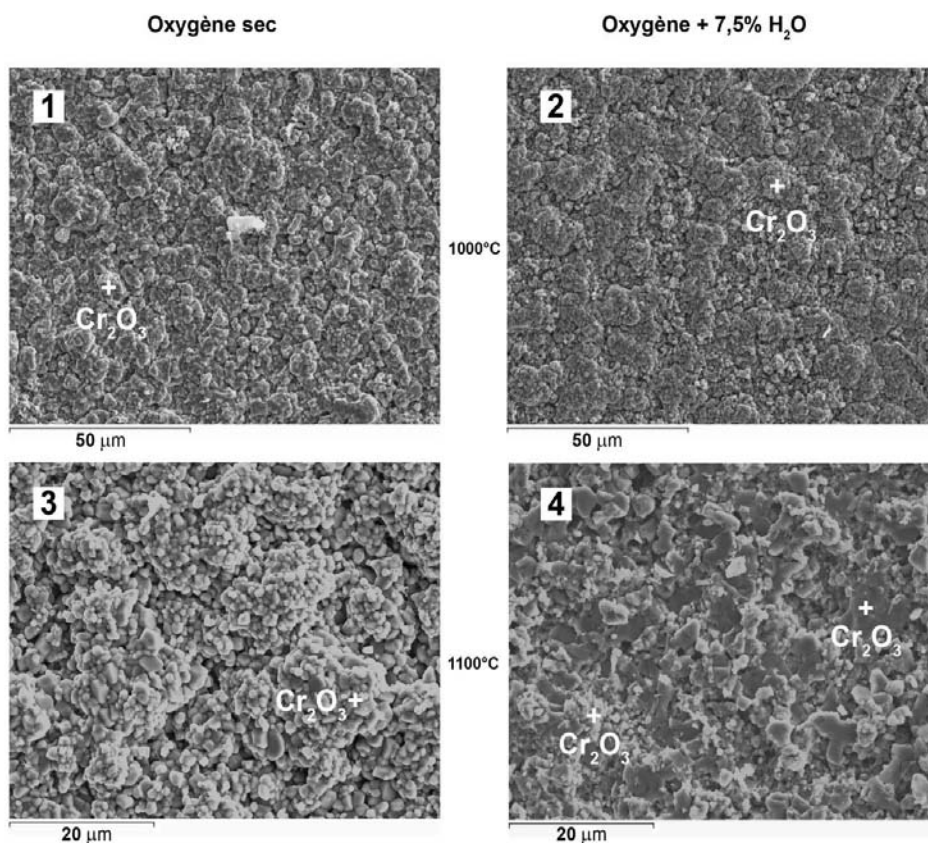


Figure V.17 : Micrographie (image en électrons secondaires) de la surface d'échantillons de SY 625 oxydés 48 heures, avec un grandissement de $\times 1000$ pour 1 et 2 et de $\times 2000$ pour 3 et 4.

- 1) SY 625 oxydé à 1000°C sous oxygène sec
- 2) SY 625 oxydé à 1000°C sous oxygène avec 7,5% de vapeur d'eau
- 3) SY 625 oxydé à 1100°C sous oxygène sec
- 4) SY 625 oxydé à 1100°C sous oxygène avec 7,5% de vapeur d'eau

D.3 Coupes transversales et analyses EDS des couches d'oxyde

Les résultats des analyses MEB sur les coupes des échantillons, sont présentés sur la figure V.18. Les analyses ont été réalisées après 48 heures d'oxydation à 1000 et 1100°C sous oxygène sec et sous oxygène avec 7,5% de vapeur d'eau.

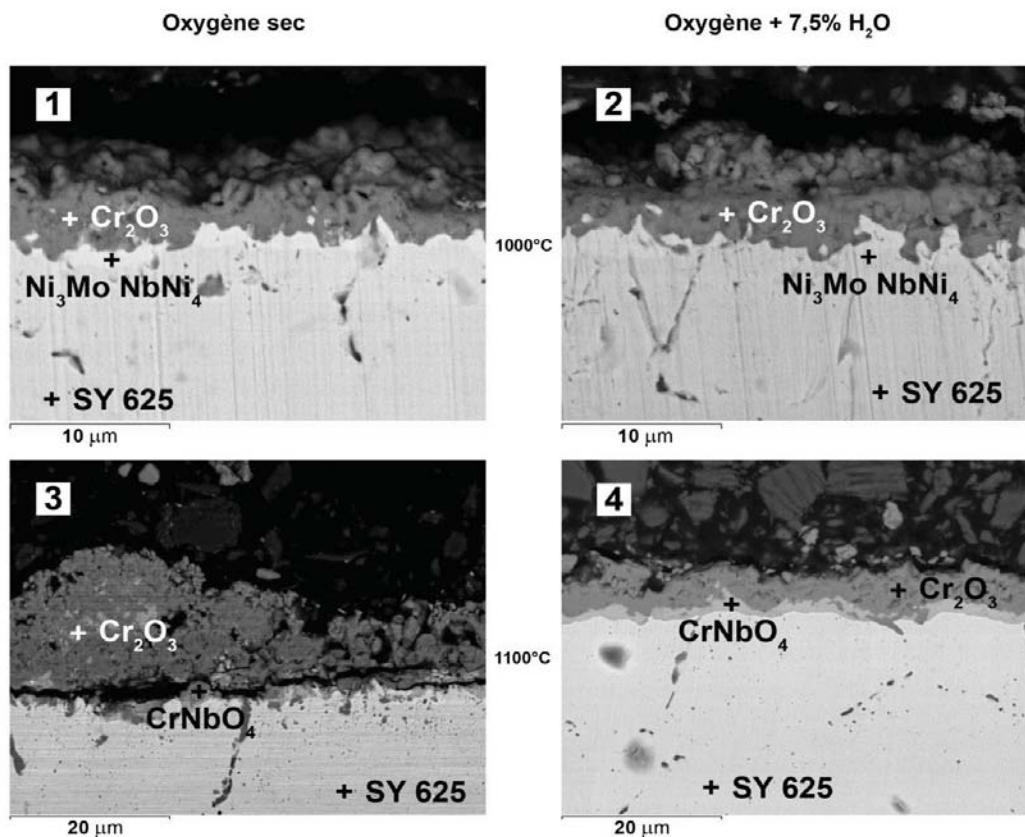


Figure V.18 : Micrographie MEB des coupes d'échantillons de SY 625 oxydés 48 heures, avec un grandissement de 4000 pour le cliché 1 et 2 et de 2000 pour les autres.

- 1) SY 625 oxydé à 1000°C sous oxygène sec
- 2) SY 625 oxydé à 1000°C sous oxygène avec 7,5% de vapeur d'eau
- 3) SY 625 oxydé à 1100°C sous oxygène sec
- 4) SY 625 oxydé à 1100°C sous oxygène avec 7,5% de vapeur d'eau

A 1000°C, **sous oxygène sec**, nous montrons la présence d'une couche continue de chromine qui surmonte une couche formée des composés intermétalliques NbNi₄ et Ni₃Mo. Il est important de rappeler qu'à cette température et sous cette atmosphère, nous avons des décollements après 48 heures d'oxydation. La coupe montre l'échantillon avec la couche qui subsiste après refroidissement. On peut noter que la couche de chromine est compacte et qu'elle présente un « ancrage » très marqué dans l'alliage.

Pour ce qui est de la micrographie réalisée sur l'échantillon oxydé à 1000°C en présence de **vapeur d'eau**, nous notons toujours la présence des deux composés intermétalliques Ni_3Mo et $NbNi_4$ ainsi que la couche de chromine à l'interface externe avec une **surface très convolutive**. Ici aussi nous avons des décollements, mais la couche restante présente un « ancrage » dans l'alliage. Que l'on soit sous oxygène sec ou humide, la couche d'oxyde qui subsiste après refroidissement, a une épaisseur semblable à 1000°C.

En atmosphère sèche, à 1100°C, la majorité de la couche d'oxyde est tombée au cours du refroidissement, le cliché MEB a été effectué sur une zone où subsiste une partie importante de cette couche. A cette température l'échantillon est recouvert d'une couche de chromine à l'interface externe qui surmonte une couche continue d'oxyde mixte $CrNbO_4$. Bien que la majeure partie de la couche de chromine soit tombée au cours du refroidissement, on peut noter que la partie de la couche qui subsiste présente un « ancrage » marqué dans l'alliage.

Sous **oxygène humide**, à 1100°C on retrouve les mêmes composés que sous oxygène sec. Nous obtenons une couche de chromine à l'interface externe et une couche de **$CrNbO_4$** à l'interface métal/oxyde. Cette **sous-couche est beaucoup plus continue que sous oxygène sec**. Dans ces conditions, nous avons également un décollement important de la couche d'oxyde de chrome au cours du refroidissement.

On observe seulement la couche qui n'est pas tombée au cours du refroidissement. La chromine visible sur le cliché 4 de la figure V.18 semble un peu plus adhérente qu'en atmosphère sèche. Ceci semble être lié à la présence de la couche continue de $CrNbO_4$ à l'interface métal/oxyde. Avec ou sans vapeur d'eau, on observe des zones foncées aux joints de grains du métal. Nous observons une **oxydation interne du chrome** proche de l'interface oxyde/métal. Plus en profondeur, c'est l'aluminium qui est oxydé aux joints de grains.

Conclusions :

Bien que dans cette partie aucun essai de marquage de l'interface avant oxydation n'ait été réalisé, on peut penser que le mode de diffusion repose également sur un mode d'oxydation mixte interne/externe. En effet, de la même façon que sous air sec, nous sommes dans une atmosphère riche en oxygène et l'on retrouve des interfaces externes avec du relief (quand la couche d'oxyde n'est pas tombée totalement).

E. Echantillons de SY 625 oxydés sous azote sec et humide (7,5%

H₂O)

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus sur les échantillons de SY 625 oxydés à 1000 et 1100°C sous **azote** sec et sous azote contenant 7,5% de vapeur d'eau. L'ensemble des résultats est obtenu après une oxydation isotherme de 48 heures.

E.1 Aspect macroscopique des échantillons et adhérence des couches d'oxyde

Les figures V.19 et V.20, montrent respectivement l'aspect macroscopique des échantillons de SY 625 oxydés sous azote sec et sous azote humide. Les figures exposent les vues des échantillons de SY 625 suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à 1000 et 1100°C.

En ce qui concerne les vues obtenues après oxydation **sous azote sec** (figure V.19), on note que dans tous les cas nous avons la présence d'une couche d'oxyde, parfois très fine pour les courtes durées. En effet, on remarque que l'aspect métallique de l'échantillon de départ est encore visible. En ce qui concerne l'adhérence de cette couche, **on ne note aucun écaillage** que l'on soit à 1000°C ou à 1100°C jusqu'à 48 heures d'oxydation. On peut aussi préciser, que chaque échantillon présente une **surface très lisse** sans aspérités.

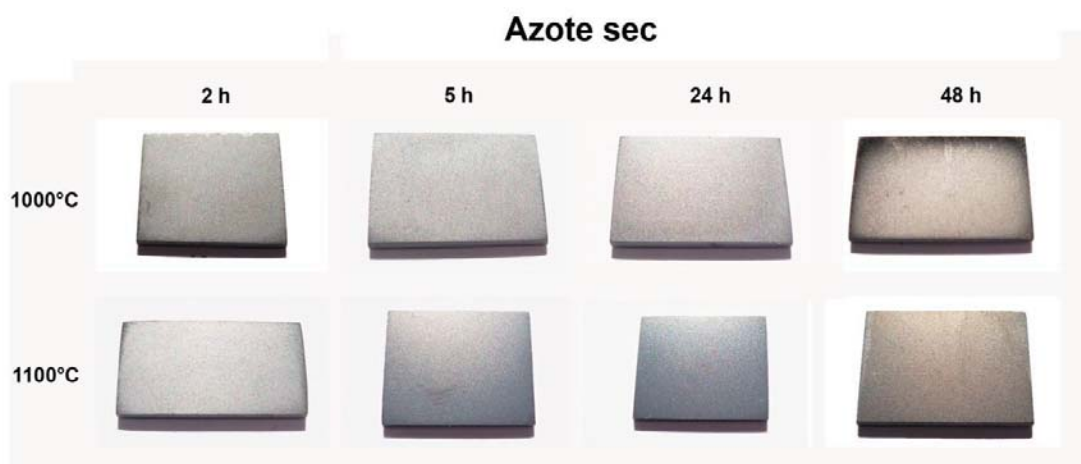


Figure V.19 : Micrographie de l'état de surface des échantillons de SY 625 suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à 1000 et 1100°C sous azote sec.

Les micrographies obtenues sous **azote humide** contenant 7,5% de vapeur d'eau (figure V.20), montrent que dans tous les cas nous avons la présence d'une couche d'oxyde adhérente. Il n'y a **pas d'écaillage** de la couche d'oxyde, que l'on soit à 1000°C ou à 1100°C et ceci jusqu'à 48 heures d'oxydation. Chaque échantillon montre une surface très lisse, sans aspérités.

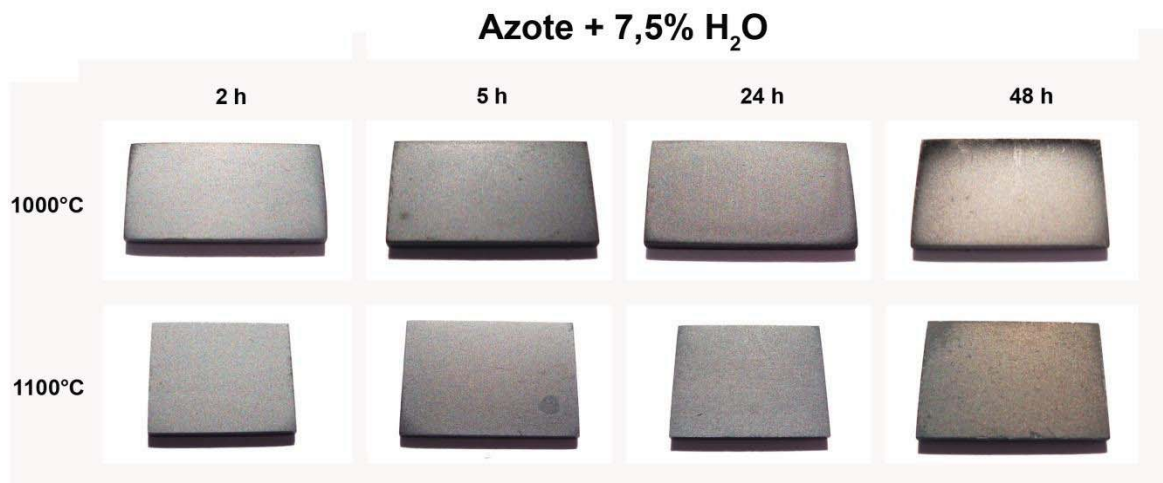


Figure V.20 : Micrographie de l'état de surface des échantillons de SY 625 suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à 1000 et 1100°C sous azote contenant 7,5% de vapeur d'eau.

En comparant les observations réalisées sous azote sec et humide, on peut dire que la présence de vapeur d'eau ne semble pas avoir d'influence sur l'oxydation et l'écaillage de la couche d'oxyde. En effet, pour les essais réalisés sous azote sec et sous azote contenant 7,5% de vapeur d'eau, nous avons des couches d'oxyde très fines et sans aspérités. Les couches d'oxyde ont une très bonne adhérence.

E.2 Morphologie et analyses EDS de la surface des couches d'oxyde

Les résultats des analyses MEB montrant la morphologie de surface des échantillons, sont présentés sur la figure V.21. Les analyses ont été réalisées sur le SY 625 suite à une oxydation isotherme de 48 heures, à 1000 et 1100°C sous azote sec et sous azote contenant 7,5% de vapeur d'eau. Les résultats des analyses EDS sont portés directement sur les micrographies.

coalescer et à former des nodules à la surface de l'échantillon (qui sembleraient pouvoir tendre à recouvrir totalement la surface de l'échantillon avec le temps). Ce phénomène est amplifié avec l'augmentation de la température.

La vapeur d'eau n'entraîne pas de différence significative de la taille des grains de chromine qui forment la couche d'oxyde sur l'échantillon. Il semble que la couche de chromine, formée en atmosphère sèche, soit due à une diffusion anionique interne que l'on soit à 1000 ou 1100°C avec une surface très plane. En revanche, en atmosphère humide, il semble que la vapeur d'eau induise une contribution plus importante de la diffusion cationique externe. Ceci pourrait expliquer le développement de la chromine à l'interface externe.

E.3 Coupes transversales et analyses EDS des couches d'oxyde

Les coupes transversales, sont présentées sur la figure V.22. Les analyses ont été réalisées sur le SY 625 oxydé pendant 48 heures à 1000 et 1100°C sous azote sec et sous azote humide (7,5% de vapeur d'eau).

Les micrographies réalisées sur les coupes des échantillons oxydés à 1000°C, confirment les observations faites sur les surfaces. En effet, on voit clairement que l'**interface externe est vraiment plane**, lisse et sans aspérités. Les analyses EDS nous prouvent que l'on a une couche de chromine qui surmonte une couche de composés intermétalliques (NbNi_4 et Ni_3Mo) qui se trouve à l'interface métal/oxyde. On s'aperçoit que la **couche de chromine est relativement poreuse**, que l'on soit en atmosphère sèche ou humide. On peut noter que cette couche d'oxyde a une **adhérence parfaite** dans l'alliage grâce à la présence de points d'ancrage bien marqués dans le substrat.

En revanche, on voit que cette couche de chromine est un peu **plus épaisse en atmosphère humide** à 1000°C. Tout ceci, laisse penser que l'on a une oxydation anionique interne en atmosphère sèche et qu'en présence de vapeur d'eau on aurait une diffusion mixte interne/externe avec une couche de chromine qui se développe au dessus de l'interface d'origine. Dans les deux environnements gazeux, on note la présence de taches foncées plus en profondeur dans l'échantillon dues à l'oxydation interne de l'aluminium.

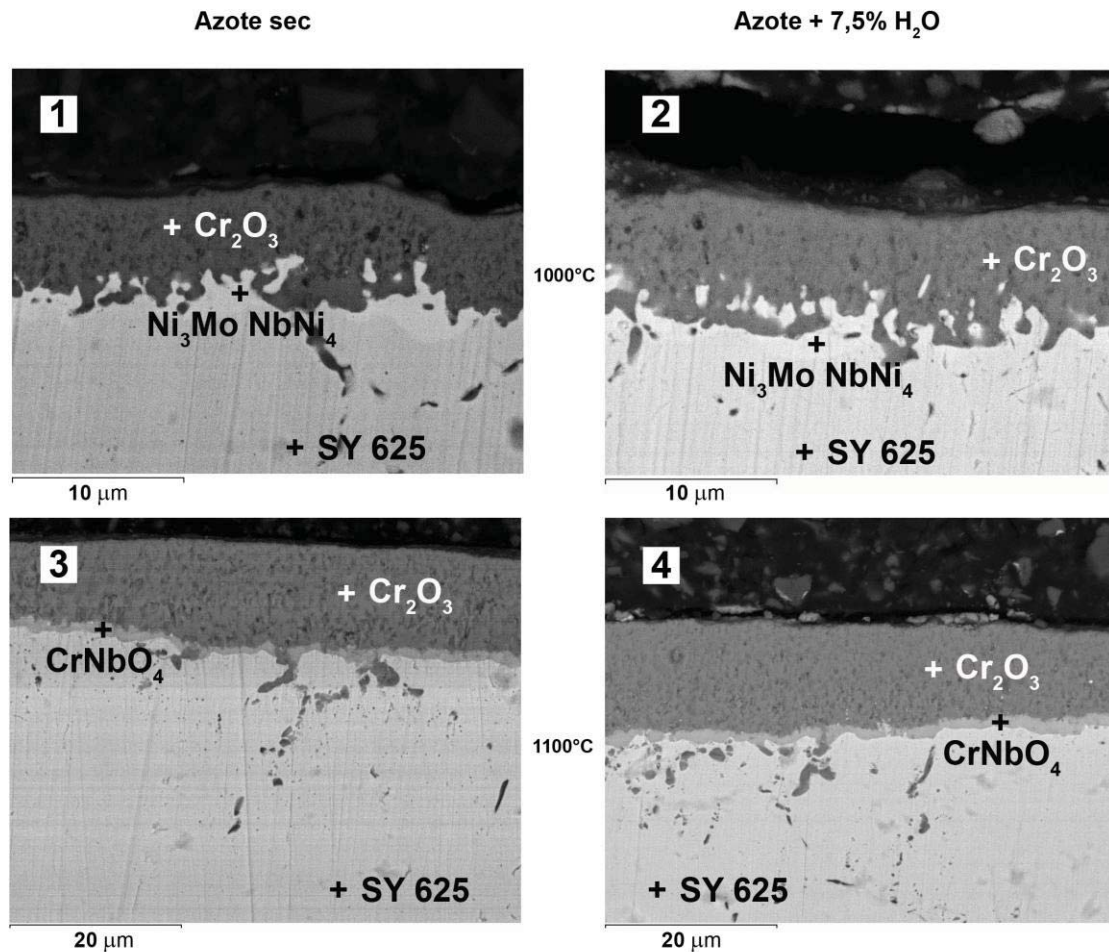


Figure V.22 : Micrographie (BSE) des coupes d'échantillons de SY 625 oxydés 48 heures, avec un grandissement de 4000 pour le cliché 1 et 2 et de 2000 pour les autres.

- 1) SY 625 oxydé à 1000°C sous azote sec
- 2) SY 625 oxydé à 1000°C sous azote avec 7,5% de vapeur d'eau
- 3) SY 625 oxydé à 1100°C sous azote sec
- 4) SY 625 oxydé à 1100°C sous azote avec 7,5% de vapeur d'eau

Les micrographies réalisées sur les coupes d'échantillons oxydés à **1100°C**, nous confirment que l'interface externe est **plane, lisse et sans aspérités**. Les analyses EDS nous montrent que la couche de chromine surmonte une couche continue d'oxyde mixte CrNbO₄ qui se trouve à l'interface métal/oxyde. Comme pour les observations faites à 1000°C, on s'aperçoit que la couche de chromine est relativement **poreuse**, que l'on soit en atmosphère sèche ou humide. On peut noter que cette couche d'oxyde a une **adhérence parfaite** sur l'alliage. On peut supposer que ceci est dû d'une part à la présence de quelques points d'ancrage de la couche d'oxyde dans le substrat métallique, mais aussi que cela est lié à la présence de cette sous-couche continue d'oxyde mixte.

En présence de **vapeur d'eau** à 1100°C, la couche de chromine est **un peu plus épaisse**. Tout comme à 1000°C, ceci laisse penser que l'on a une oxydation anionique interne en atmosphère sèche et qu'en présence de vapeur d'eau on aurait une diffusion mixte interne/externe avec une couche de chromine qui se développe au dessus de l'interface d'origine (ce qui a été vu sur la figure V.20 concernant les surfaces des échantillons).

On note aussi qu'en présence de vapeur d'eau, à 1100°C, **la sous couche d'oxyde mixte paraît un peu plus épaisse**. Avec ou sans vapeur d'eau, on observe des zones foncées dans le métal, sur les coupes transversales. Il s'agit d'oxydation interne aux joints de grains du métal. Nous observons une **oxydation interne du chrome** proche de l'interface oxyde/métal. Plus profondément dans le métal, c'est l'aluminium qui est oxydé aux joints de grains.

Conclusions :

On observe dans cette partie un changement important au niveau du mode d'oxydation. En effet on a vu que dans les atmosphères riches en oxygène l'oxydation semble être gouvernée par un mode de diffusion mixte interne/externe avec une interface externe très accidentée. Ceci a été mis en évidence notamment par le marquage à l'or sur des échantillons de SY 625 oxydés 48 heures à 1000°C sous air sec et sous air sec contenant 7,5% de vapeur d'eau (voir figure V.5 dans la partie B.3).

Sous azote, en atmosphère pauvre en oxygène, nous sommes dans une autre situation. Nous avons pu mettre en évidence que l'oxydation est plutôt limitée par une **diffusion anionique** interne avec entre autre des interfaces externes très planes. Ceci a été mis en évidence par des essais d'oxydation sur des échantillons de SY 625 oxydés sous azote sec et humide avec 7,5% de vapeur d'eau avec un marquage à l'or de la surface d'origine. Les micrographies qui correspondent à ces essais sont présentées sur la figure V.23. On remarque bien qu'après une oxydation de 48 heures on retrouve les **particules d'or à l'interface externe** pour l'essai réalisé sous azote sec. Ceci montre bien que l'on a un mode d'oxydation par diffusion anionique interne. En revanche pour l'essai réalisé **sous azote humide**, on retrouve les **particules d'or au milieu de la couche de chromine**, ce qui prouve bien la présence d'un phénomène d'oxydation mixte interne/externe.

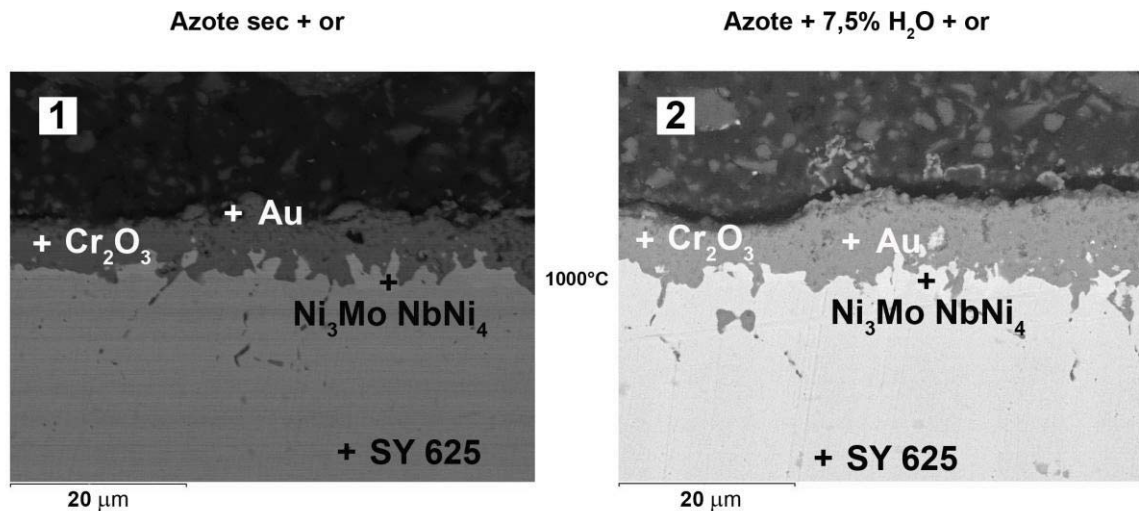


Figure V.23 : Micrographie MEB des coupes d'échantillons de SY 625 oxydés 48 heures, avec marquage à l'or de la surface d'origine, et avec un grandissement de 2000.

- 1) SY 625 oxydé à 1000°C sous azote sec
- 2) SY 625 oxydé à 1000°C sous azote avec 7,5% de vapeur d'eau

F. Echantillons de SY 625 oxydés sous argon sec et humide (7,5% H₂O)

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus sur les échantillons de SY 625 oxydés à 1000 et 1100°C sous argon sec et sous argon contenant 7,5% de vapeur d'eau. L'ensemble des résultats est obtenu après une oxydation isotherme de 48 heures.

F.1 Aspect macroscopique des échantillons et adhérence des couches d'oxyde

L'examen de la surface des échantillons permet d'estimer qualitativement l'adhérence des couches d'oxyde. Ainsi les figures V.24 et V.25, montrent respectivement l'aspect macroscopique des échantillons de SY 625 oxydés sous argon sec et sous argon humide contenant 7,5% de vapeur d'eau. Dans les deux cas on montre les micrographies des échantillons de SY 625 suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à 1000 et 1100°C.

En ce qui concerne les micrographies obtenues sous argon sec (figure V.24), on note que dans tous les cas nous avons la présence d'une couche d'oxyde très fine pour les oxydations de courtes durées. En ce qui concerne l'adhérence de cette couche, on ne note **aucun écaillage** que l'on soit à 1000°C ou à 1100°C jusqu'à 48 heures d'oxydation. On peut aussi préciser, que chaque échantillon présente une **surface très lisse sans aspérités**.

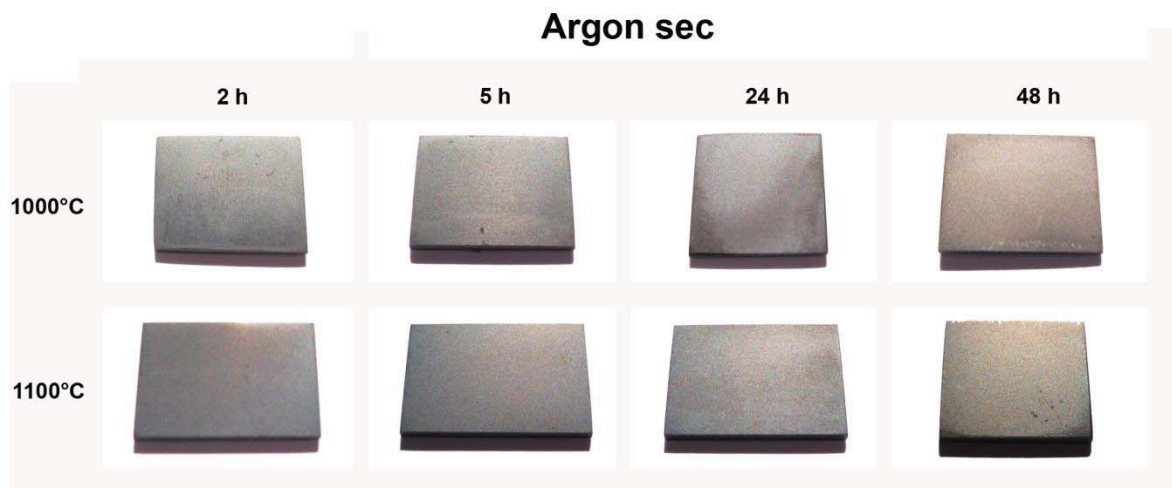


Figure V.24 : Micrographie de l'état de surface des échantillons de SY 625 suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à, 1000 et 1100°C sous argon sec.

Les micrographies obtenues après oxydation sous argon humide, contenant 7,5% de vapeur d'eau (figure V.25), montrent que dans tous les cas nous avons la présence d'une couche d'oxyde adhérente. Il n'y a pas d'écaillage de la couche d'oxyde, que l'on soit à 1000°C ou à 1100°C et ceci jusqu'à 48 heures d'oxydation. Chaque échantillon montre une surface externe très lisse.

En comparant les observations réalisées sous argon sec et humide, on peut dire que la présence de vapeur d'eau ne semble pas avoir d'influence sur l'écaillage de la couche d'oxyde. En effet, pour les essais réalisés **sous argon sec et sous argon humide**, nous avons des couches d'oxyde très fines et sans aspérités. **Les couches d'oxyde sont très adhérentes**. On remarque que les observations que l'on vient de faire pour les essais réalisés sous argon, sont les mêmes que celles effectuées sous azote (partie E). Dans ces deux cas, l'atmosphère est pauvre en oxygène. On observe alors des échantillons avec des couches d'oxyde fines présentant une adhérence parfaite jusqu'à 48 heures d'oxydation. **Ces résultats sont différents de ceux observés pour les essais réalisés sous atmosphère riche en oxygène**

(sous air et sous oxygène). En effet, nous avons alors, des couches d'oxyde qui s'écaillaient suite au refroidissement après 24 et 48 heures d'oxydation.

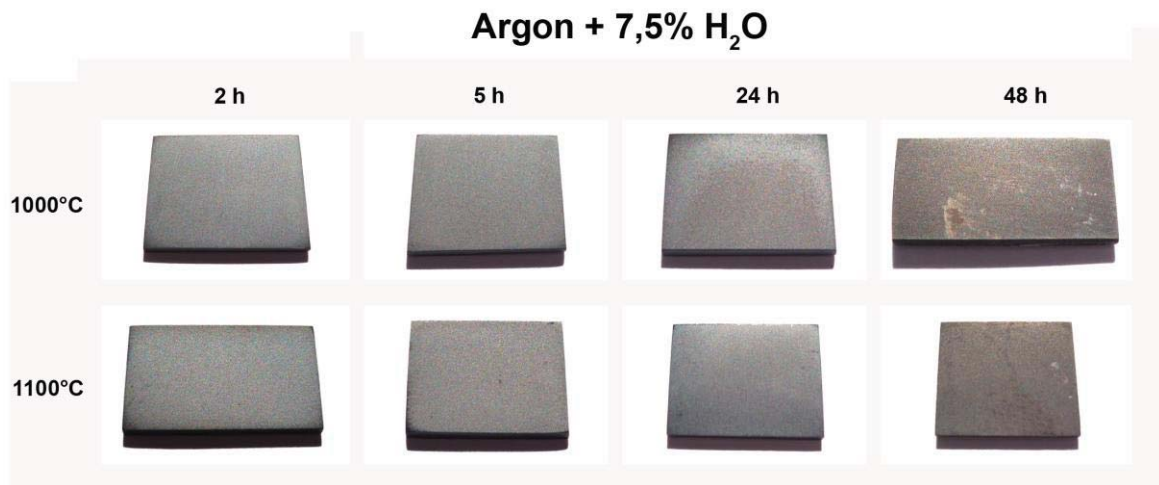


Figure V.25 : Micrographie de l'état de surface des échantillons de SY 625 suite à une oxydation isotherme de 2, 5, 24 et 48 heures à 1000 et 1100°C sous argon contenant 7,5% de vapeur d'eau.

F.2 Morphologie et analyses EDS de la surface des couches d'oxyde

Les résultats des analyses MEB montrant la morphologie de surface des échantillons, sont présentés sur la figure V.26. Les analyses ont été réalisées sur le SY 625 suite à une oxydation isotherme de 48 heures, à 1000 et 1100°C sous argon sec et sous argon contenant 7,5% de vapeur d'eau. Les résultats des analyses EDS sont portés directement sur les micrographies.

Sur cette figure, on remarque que dans tous les cas les échantillons présentent une couche d'oxyde adhérente. Les analyses EDS montrent que la couche d'oxyde correspond à une couche de chromine.

A 1000°C, on remarque que la surface des échantillons est relativement plane, on note néanmoins le développement de **nodules de chromine** en surface qui semblent être issus de la coalescence des grains plus petits de chromine. Lorsque l'on est en présence de vapeur d'eau, on note la présence de petites aiguilles de chromine (wiskers) qui se développent à la surface de l'échantillon.

A 1100°C, sous argon sec, on remarque que la surface des échantillons reste très plane et lisse, et qu'elle est constituée de petits grains de chromine. Ici on ne voit pas de coalescence de grains pour former des plaques de chromine en surface des échantillons comme à 1000°C. Lorsque l'on se trouve **sous argon humide** à 1100°C, on voit le développement en surface, de **nodules de chromine**, qui se forment au dessus de la couche principale.

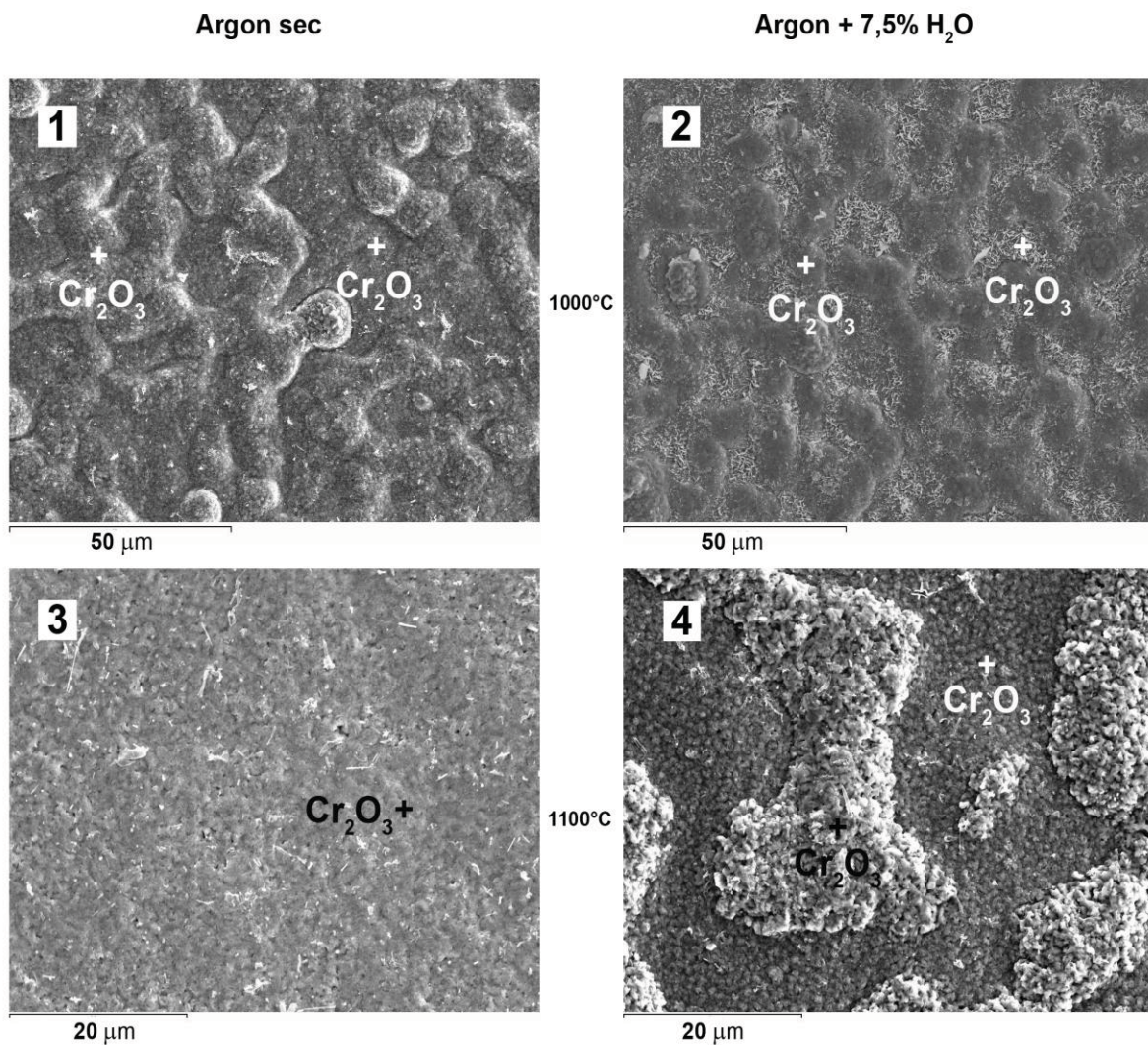


Figure V.26 : Micrographie MEB de la topographie (image en électrons secondaires) de la surface d'échantillons de SY 625 oxydés 48 heures, avec un grossissement de 1000 pour les clichés 1 et 2 et de 2000 pour les clichés 3 et 4.

- 1) SY 625 oxydé à 1000°C sous argon sec
- 2) SY 625 oxydé à 1000°C sous argon avec 7,5% de vapeur d'eau
- 3) SY 625 oxydé à 1100°C sous argon sec
- 4) SY 625 oxydé à 1100°C sous argon avec 7,5% de vapeur d'eau

Conclusions :

Sous argon, de même que sous azote, qui est aussi une atmosphère pauvre en oxygène, il semble que la couche de chromine, formée en **atmosphère sèche**, soit le résultat d'un processus de diffusion anionique interne à 1000 ou 1100°C. En revanche, **en atmosphère humide**, il semble que la vapeur d'eau induise une contribution plus importante de la diffusion cationique externe. Ceci pourrait expliquer le développement de « **wiskers** » à 1000°C et de **nodules de chromine** au dessus de l'interface externe à 1100°C. En ce qui concerne les grains de chromine, la vapeur d'eau ne semble pas entraîner de modification significative de leur taille.

F.3 Coupes transversales et analyses EDS des couches d'oxyde

Les micrographies des coupes transversales, sont présentées sur la figure V.27. Les analyses ont été réalisées sur le SY 625 oxydé pendant 48 heures à 1000 et 1100°C sous argon sec et sous argon avec 7,5% de vapeur d'eau.

Les analyses EDS des coupes des échantillons oxydés à 1000°C nous indiquent que l'on a une couche de chromine qui surmonte une couche de composés d'intermétalliques (NbNi_4 et Ni_3Mo) qui se trouvent à l'interface métal/oxyde. On s'aperçoit que la couche de chromine est relativement poreuse, que l'on soit en atmosphère sèche ou humide. On peut noter que cette couche d'oxyde a une adhérence parfaite sur l'alliage grâce à la présence de points d'ancrage bien marqués dans le substrat.

A 1000°C, pour l'essai réalisé sous atmosphère sèche, on remarque que l'interface externe est ondulée mais bien lisse. Ceci laisse penser que la couche d'oxyde s'est formée par diffusion anionique interne. En ce qui concerne la surface ondulée, ceci peut provenir du fait que la croissance de la couche d'oxyde par diffusion anionique interne, entraîne des contraintes de compression. En effet, l'insertion d'atomes d'oxygène dans le réseau engendre l'apparition de contraintes de compression.

A 1000°C, sous argon humide, on voit que l'interface externe est plane. En revanche, on remarque que cette couche de chromine est un peu plus épaisse. Tous ceci, laisse penser qu'en présence de vapeur d'eau, on a une diffusion mixte interne/externe avec une couche de chromine qui se développe au dessus de l'interface d'origine.

Dans tous les cas, on note la présence de taches foncées dues à l'oxydation interne de l'aluminium dans l'échantillon.

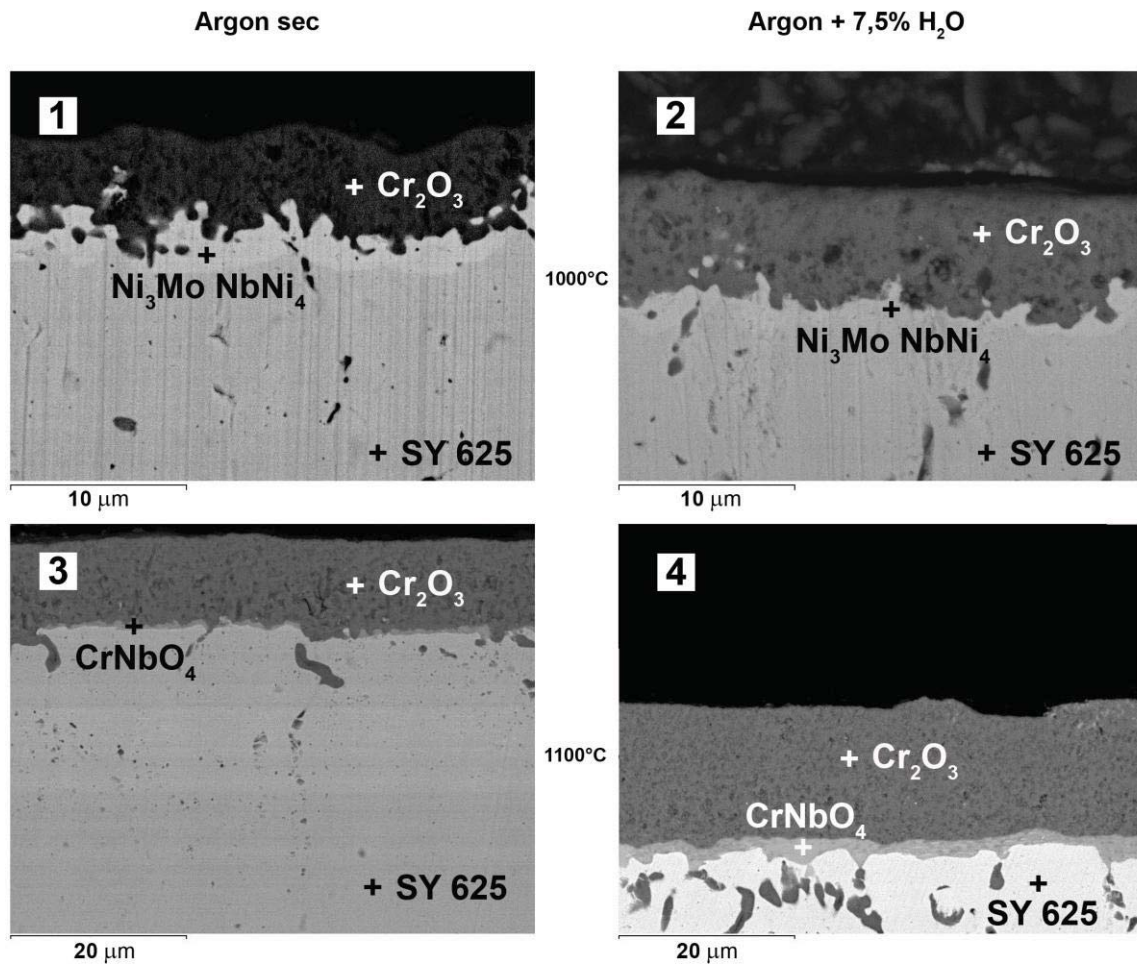


Figure V.27 : Micrographie MEB des coupes d'échantillons de SY 625 oxydés 48 heures, avec un grandissement de $\times 4000$ pour les clichés 1 et 2 et de $\times 2000$ pour les autres.

- 1) SY 625 oxydé à 1000°C sous argon sec
- 2) SY 625 oxydé à 1000°C sous argon avec 7,5% de vapeur d'eau
- 3) SY 625 oxydé à 1100°C sous argon sec
- 4) SY 625 oxydé à 1100°C sous argon avec 7,5% de vapeur d'eau

Les micrographies réalisées sur les coupes des échantillons oxydés à 1100°C , montrent que l'interface externe est plane. Les analyses EDS révèlent que la couche de chromine surmonte une couche continue d'oxyde mixte CrNbO_4 qui se trouve à l'interface métal/oxyde. La couche de chromine est poreuse, que l'on soit en atmosphère sèche ou humide. On peut noter que cette couche d'oxyde est adhérente. On peut penser que ceci est dû d'une part à la

présence de quelques points d'ancrage de la couche d'oxyde dans le substrat métallique, mais aussi que cela est lié à la présence de la sous-couche continue de CrNbO_4 .

En présence de vapeur d'eau, à 1100°C , la couche de chromine est un peu plus épaisse. Ceci laisse penser que l'on a une oxydation anionique interne en atmosphère sèche et qu'en présence de vapeur d'eau on aurait une diffusion mixte interne/externe avec une couche de chromine qui se développe au dessus de l'interface d'origine (ce qui a été vu sur la figure V.26 concernant les surfaces des échantillons). On note aussi qu'en présence de vapeur d'eau, à 1100°C , la **sous-couche d'oxyde mixte CrNbO_4 est plus épaisse**. Avec ou sans vapeur d'eau, on observe des zones foncées dans le métal. Il s'agit d'oxydation interne aux joints de grains du métal. Nous observons une **oxydation interne du chrome** proche de l'interface oxyde/métal. Plus à l'intérieur du métal, l'aluminium est oxydé aux joints de grains.

Conclusions :

Dans cette partie nous avons fait les mêmes constatations que lors des oxydations sous azote. Dans ces deux cas nous avons réalisé des oxydations sous atmosphères pauvres en oxygène. Les résultats qui en découlent présentent des **différences significatives par rapport à ce que l'on a obtenu en atmosphère riche en oxygène (air et O_2)**.

En effet on a vu que dans les atmosphères riches en oxygène, l'oxydation semble être gouvernée par un mode de diffusion mixte interne/externe avec des reliefs d'interface externe très accidentés. Ceci a été mis en évidence notamment par le marquage à l'or sur des échantillons de SY 625 sous air sec et sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau (voir figure V.5). Dans les atmosphères **pauvres en oxygène et sèches**, nous avons pu mettre en évidence que l'oxydation est plutôt limitée par **une diffusion anionique interne** avec des interfaces externes très lisses. Ceci a pu être mis en évidence par des essais d'oxydation sur des échantillons de SY 625 oxydés sous azote sec et humide avec 7,5% de vapeur d'eau avec un marquage à l'or de la surface d'origine (voir partie V.B.3). Lorsque l'on se trouve **en présence de vapeur d'eau** sous atmosphère pauvre en oxygène, on semble plutôt avoir un régime d'oxydation contrôlé par un régime de **diffusion mixte** interne et externe.

G. Echantillons d'alliage SY 625 oxydés en conditions cycliques

Si précédemment nous nous sommes intéressés aux résultats en conditions isothermes, nous allons maintenant commenter les observations morphologiques des surfaces des échantillons de SY 625 ayant subi une oxydation cyclique visant à tester l'adhérence des couches d'oxydes.

Ces oxydations ont été réalisées sous air sec ou sous air humide contenant 7,5% de vapeur d'eau à 1100°C, sachant que nous avons réalisé jusqu'à 20 cycles d'oxydation de 22 heures suivis d'un refroidissement de 2 heures. Bien que des vues aient été réalisées après chaque cycle d'oxydation nous allons seulement présenter celles apportant les informations essentielles.

La figure V.28 montre la surface d'un échantillon de SY 625 oxydé en condition cyclique, à 1100°C sous air sec. Sur cette figure nous observons la surface de l'échantillon ayant subi 1, 2, 5, 6, 8 et 20 cycles d'oxydation.

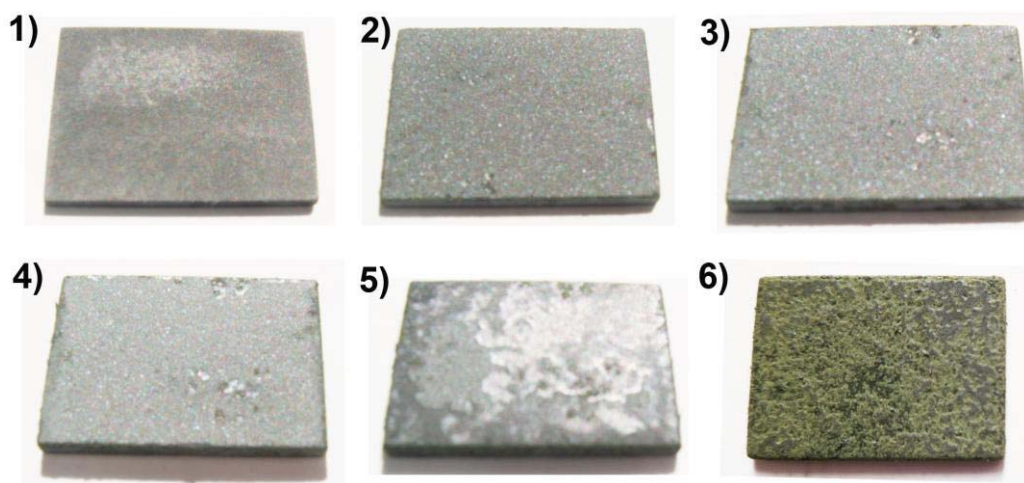


Figure V.28 : Vues des surfaces d'échantillons de SY 625 ayant subi une oxydation cyclique (22 heures à 1100°C suivies d'un retour à température ambiante de 2 heures) sous air sec.

- 1) *Vue après le 1^{er} cycle thermique*
- 2) *Vue après le 2^{ème} cycle thermique*
- 3) *Vue après le 5^{ème} cycle thermique*
- 4) *Vue après le 6^{ème} cycle thermique*
- 5) *Vue après le 8^{ème} cycle thermique*
- 6) *Vue après le 20^{ème} cycle thermique*

Le cliché 1 correspond au premier cycle. On remarque que la surface a subi un léger écaillage. On observe donc la même chose que dans la partie consacrée à l'oxydation isotherme sous air sec à 1100°C après 24 heures d'oxydation (partie B.1), à savoir, un léger écaillage de la surface.

En revanche, sur le cliché 2 correspondant à 2 cycles d'oxydation, la surface a subi un écaillage bien plus important. Une partie importante de la couche de chromine est tombée (phase déterminée par DRX voir chapitre IV). On remarque que la surface est beaucoup plus accidentée avec des endroits où la couche est entièrement partie. Ceci vient confirmer les résultats cinétiques (chapitre III) qui ont montré qu'en condition cyclique, sous air sec, à 1100°C, la couche d'oxyde perd son caractère protecteur dès le deuxième cycle d'oxydation. Ceci se traduit par une perte de masse de l'échantillon sur la courbe cinétique. Les résultats des analyses DRX, on également montré qu'à partir du second cycle deux nouvelles phases apparaissent : une phase spinelle NiCr_2O_4 et NiO . Ceci confirme bien la perte du rôle protecteur de la couche de chromine, qui ne peut plus empêcher l'oxydation du nickel.

Sur le cliché 3, l'échantillon de SY 625 a subi 5 cycles d'oxydation. On ne constate pas d'évolution par rapport au cliché 3. Les analyses DRX confirment également que nous avons des phases identiques à celles obtenues après le second cycle thermique. En revanche, nous enregistrons toujours des pertes de masse dues au décollement de la couche d'oxyde après chaque refroidissement.

En ce qui concerne le cliché 4 montrant l'alliage SY 625 après 6 cycles d'oxydation, on remarque que l'on a un écaillage plus important de la couche d'oxyde en profondeur. En effet, la couche d'oxyde constituée de chromine, d'oxyde de nickel et de spinelle a subi un décollement en profondeur qui permet l'apparition d'une nouvelle phase NiMoO_4 . On remarque qu'à partir du 6^{ème} cycle, cette nouvelle phase conduit à des pertes de masse qui sont plus importantes (voir courbes de cinétique (chapitre III.D)).

Les clichés 5 et 6 correspondent respectivement à 8 et 20 cycles d'oxydation. Ils montrent l'évolution de l'échantillon subissant des pertes importantes de masses après chaque refroidissement et une oxydation importante au cours du cycle suivant. On peut dire qu'à partir du sixième cycle d'oxydation nous avons une oxydation catastrophique à chaque cycle. La chromine ne joue plus son rôle de barrière de protection car elle ne forme plus une couche continue. A chaque cycle on observe des pertes de masse très importantes. Ceci est

dû au fait que le métal non oxydé se retrouve directement exposé à l'atmosphère oxydante suite à l'écaillage de la couche d'oxyde.

La figure V.29 montre la surface d'un échantillon de SY 625 oxydé en condition cyclique, à 1100°C sous air contenant **7,5% de vapeur d'eau**. Sur cette figure nous observons la surface de l'échantillon ayant subi 1, 2, 5, 6, 8 et 20 cycles d'oxydation.

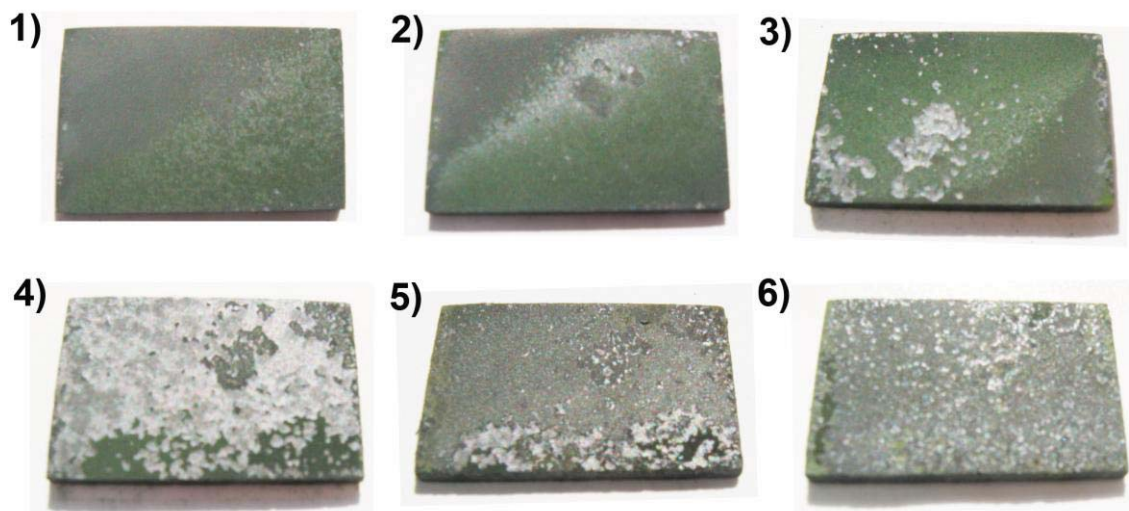


Figure V.29 : Vue des surfaces d'échantillons de SY 625 ayant subi une oxydation cyclique (22 heures à 1100°C suivies d'un retour à température ambiante de 2 heures), sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau.

- 1) Vue après le 1^{er} cycle thermique
- 2) Vue après le 4^{ème} cycle thermique
- 3) Vue après le 5^{ème} cycle thermique
- 4) Vue après le 6^{ème} cycle thermique
- 5) Vue après le 7^{ème} cycle thermique
- 6) Vue après le 20^{ème} cycle thermique

Le cliché 1 correspond au premier cycle et ne montre pas d'écaillage.

Le cliché 2 correspond à 4 cycles d'oxydation. On ne note toujours **pas d'écaillage**. La couche d'oxyde est constituée de chromine (voir DRX chapitre IV.D). Ces observations confirment les résultats cinétiques (chapitre III.D) qui ont montré qu'en condition cyclique sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau à 1100°C, nous enregistrons encore des gains de masse. Les résultats des analyses DRX, ont également montré que l'on détecte uniquement la chromine sur la surface. Cette couche conserve jusqu'ici son rôle protecteur.

Sur le cliché 3, représentant l'échantillon de SY 625 après 5 cycles d'oxydation on voit un léger écaillage de la couche d'oxyde. Ceci est en accord avec les résultats cinétiques, pour lesquels on commence à enregistrer une perte de masse à partir du 5^{ème} cycle d'oxydation. Les analyses DRX montrent que la couche d'oxyde est toujours constituée de chromine.

Le cliché 4 se rapporte au 6^{ème} cycle d'oxydation. On assiste à un écaillage important de la couche d'oxyde. La couche d'oxyde présente des dommages importants et perd son rôle de couche barrière. L'écaillage concerne la quasi-totalité de la surface. La couche de chromine n'est alors plus continue, ce qui entraîne une exposition directe du métal non oxydé à l'atmosphère oxydante. Ceci entraîne l'apparition de nouvelles phases : une phase spinelle NiCr_2O_4 et l'oxyde de nickel NiO .

Le cliché 5, correspondant au 7^{ème} cycle d'oxydation, montre que l'échantillon a fait l'objet d'une oxydation catastrophique. La chromine ne joue plus son rôle protecteur. On enregistre alors des pertes de masse très importantes sur la courbe cinétique. L'échantillon montre une surface très abîmée avec un relief très important, signe d'un écaillage très important. Les résultats DRX ont montré qu'à partir de ce 7^{ème} cycle d'oxydation, NiMoO_4 apparaît sur la surface.

Le cliché 6 correspond au 20^{ème} cycle d'oxydation. Il montre l'évolution de l'échantillon ayant subi des pertes de masse importantes après chaque refroidissement. Les résultats cinétiques montrent qu'une fois l'oxydation catastrophique instaurée, les pertes de masses en présence de vapeur d'eau semblent être plus importantes que celles enregistrées sous air sec.

Conclusions sur les résultats obtenus après oxydation cyclique :

Les résultats montrent que des différences apparaissent entre les cyclages réalisés sous air sec et sous air contenant 7,5% de vapeur d'eau à 1100°C.

Dans les deux cas, dès le premier cycle d'oxydation, on forme de la chromine mais on a un léger écaillage sous air sec alors que la couche reste intacte en présence de vapeur d'eau. En revanche une plus grande différence apparaît dès le deuxième cycle d'oxydation. Sous air sec, nous constatons un écaillage important associé à des pertes de masse, avec la présence d'une phase spinelle NiCr_2O_4 et de l'oxyde NiO . Lorsque l'on se trouve en présence de

vapeur d'eau, l'écaillage apparaît seulement au 5^{ème} cycle et devient notable à partir du 6^{ème}. Nous observons alors l'apparition des nouvelles phases (NiCr_2O_4 et NiO). Ceci se traduit par le fait **qu'en présence de vapeur d'eau la couche de chromine conserve son rôle protecteur pendant 6 cycles** d'oxydation alors qu'en condition sèche, elle le perd après le premier refroidissement. Ensuite, dans les deux cas, l'apparition d'un écaillage important est associée au début de l'**oxydation catastrophique du nickel et du molybdène** ce qui conduit à la formation de NiMoO_4 .

Chapitre VI : Discussion

A. Introduction

Cette partie va être consacrée à la discussion des résultats présentés dans les chapitres précédents (chapitre III, IV et V). Nos interprétations seront alors confrontées aux données disponibles dans la bibliographie afin de les comparer avec les théories avancées.

Au vue des résultats présentés dans les chapitres précédents, la suite de l'exposé va être composée de 4 parties. La première va être consacrée à l'influence de la température, la seconde à l'effet de la vapeur d'eau, ensuite nous discuterons l'influence de la nature du gaz vecteur. Nous terminerons par le comportement de l'alliage en condition de cyclage thermique et sur l'adhérence des couches d'oxyde.

B. Influence de la température

L'ensemble des résultats montre clairement, que dans la gamme de température 900 - 1100°C, l'alliage SY 625 se comporte différemment en fonction de la température. Il est possible de déterminer deux gammes de températures à savoir, 900, 1000°C d'une part et 1100°C d'autre part. En effet, quand on se trouve dans l'une ou l'autre de ces gammes de températures, on observe aussi bien des différences concernant : la nature des phases, la morphologie et l'adhérence des couches. Ceci est valable quelle que soit la nature de l'atmosphère oxydante.

B.1 Nature des phases

Comme nous l'avons montré dans le chapitre IV consacré aux analyses par DRX et dans le chapitre V donnant les analyses élémentaires des couches d'oxyde, les échantillons de SY 625 ne présentent pas les mêmes oxydes en fonction de la température. A 900 et 1000°C, on retrouve une couche de chromine Cr_2O_3 et deux composés intermétalliques Ni_3Mo et NbNi_4 à l'interface métal/oxyde. En revanche à 1100°C, on retrouve la chromine Cr_2O_3 en surface mais les intermétalliques sont remplacés par une couche d'oxyde mixte CrNbO_4 à l'interface métal/oxyde.

Les analyses par DRX *in situ* ont montré que les différentes espèces se forment au cours de la première heure d'oxydation. Les analyses par DRX *in situ* ont également permis de constater que l'ensemble des phases présentes à hautes températures le sont également après retour à la température ambiante et que nous ne formons pas de nouvelles espèces au cours du refroidissement.

Les résultats montrent que lors de l'oxydation de l'alliage SY 625 on ne forme pas d'oxyde contenant du nickel. Ce résultat est différent de ce qui est observé sur d'autres substrats à base de nickel et montre la bonne tenue de l'alliage SY625 à haute température en atmosphère oxydante [Essuman 08, Qiang 09, Tan 08, Ying 07, Zhou 02]. Selon Zhou [Zhou 02] l'oxydation à 1050°C d'un NiCrAlY dans un mélange O_2 -5% H_2O conduit à la formation de NiCr_2O_4 , de NiO, Cr_2O_3 et Al_2O_3 . Essuman [Essuman 08] a montré que lors de l'oxydation des alliages Ni-10Cr à 1050°C on retrouve une couche externe de NiO et un oxyde interne NiCr_2O_4 dans les mélanges argon- O_2 sec ou contenant 7% de vapeur d'eau. Qiang [Qiang 09] a étudié le comportement de l'Hastelloy C-276 dans l'eau supercritique 500-600°C/25MPa. Après 1000 h d'exposition la couche d'oxyde est constituée de NiCr_2O_4 , NiO et Cr_2O_3 . Ying [Ying 07] indique que l'oxydation d'un superalliage base nickel TMS82+, à 900°C, pendant 200 h, avec 15% de vapeur d'eau dans l'air, accélère la vitesse d'oxydation et la formation de NiCr_2O_4 , NiO, Cr_2O_3 et $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}$. La composition de la couche d'oxyde que nous avons observé n'est pas non plus totalement en accord avec les travaux de Khalid [Khalid 00] qui montre la présence de Cr_2O_3 mais aussi de MoO_2 après une oxydation à 1000°C d'un échantillon d'Inconel 625.

Lorsque l'on augmente la température de 1000 à 1100°C la disparition des intermétalliques et l'apparition de CrNbO_4 peut s'expliquer par le fait que Ni_3Mo s'oxyde aux températures les plus élevées pour donner l'oxyde MoO_3 qui est un oxyde dont la volatilité a été montrée

par différents auteurs [Buscaïl 08, Engel 00, Hussain 95, Indacochea 01, Perez 98, Wang 06]. Ceci permet d'expliquer que l'on ne détecte plus le composé Ni_3Mo à l'interface interne à $1100^\circ C$ par DRX et EDS. Pour ce qui est de $NbNi_4$, le niobium qu'il contient se retrouve oxydé dans le composé $CrNbO_4$ ce qui explique que l'on ne retrouve plus le composé intermétallique $NbNi_4$ à $1100^\circ C$. Ces interprétations sont confortées par l'analyse DRX des cristallites de MoO_3 récupérées sur la paroi du tube de quartz en sortie du montage expérimental (qui est un lieu de condensation des espèces volatiles).

B.2 Cinétique

Lorsque l'on se rapporte au chapitre III, consacré à la présentation des résultats cinétiques, on voit clairement que la température joue un rôle. En effet, quelle que soit la nature du gaz vecteur, sec ou humide, la cinétique d'oxydation augmente avec la température. Dans la gamme de température $900-1100^\circ C$, nous avons dans tous les cas des cinétiques d'oxydation paraboliques dont les constantes paraboliques d'oxydation k_p augmentent avec la température. Ceci indique que l'oxydation de l'alliage SY 625 entraîne la formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur croissante qui conduit à un ralentissement de l'oxydation avec le temps.

En comparant les courbes de prise de masse obtenues sous air ambiant en atmosphère sèche et humide, on s'aperçoit que, pour des températures identiques, les prises de masse du SY 625 sont les mêmes sous air sec et humide. Ceci nous permet de dire que la vapeur d'eau n'a quasiment pas d'influence sur la cinétique d'oxydation du SY 625 à des températures comprises entre 900 et $1100^\circ C$.

A partir des constantes paraboliques d'oxydation k_p (voir tableau III.1) obtenus à 900 , 1000 et $1100^\circ C$, après 48 heures d'oxydation, sous air sec ou humide (avec 7,5% de vapeur d'eau), il est possible de tracer les diagrammes d'Arrhenius (figure VI.1).

Ceci nous permet de déterminer que l'énergie d'activation est identique dans les deux environnements gazeux, à savoir, $E_a = 340 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. England et Virkar [England 99, England 01] ont étudié l'oxydation d'alliages base nickel en plaques minces (Inconel 625, Inconel 718, Hastelloy X et Haynes 230) sous air [England 01] et hydrogène humide [England 99] ($p(O_2) 10^{-21}-10^{-16} \text{ atm}$, $p(H_2O) 0,07 \text{ atm}$ à $700-1100^\circ C$). A $800^\circ C$, la vitesse d'oxydation est augmentée sous hydrogène humide, d'un facteur allant de 8 à 30. En revanche à $1100^\circ C$, l'hydrogène humide entraîne la diminution de la vitesse d'oxydation

d'un facteur allant de 1,5 à 13, comparé à une oxydation sous air. L'énergie d'activation calculée après oxydation sous hydrogène humide est approximativement deux fois plus faible que celle obtenue sous air ($\approx 340 \text{ kJ.mol}^{-1}$ comparé à $\approx 180 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

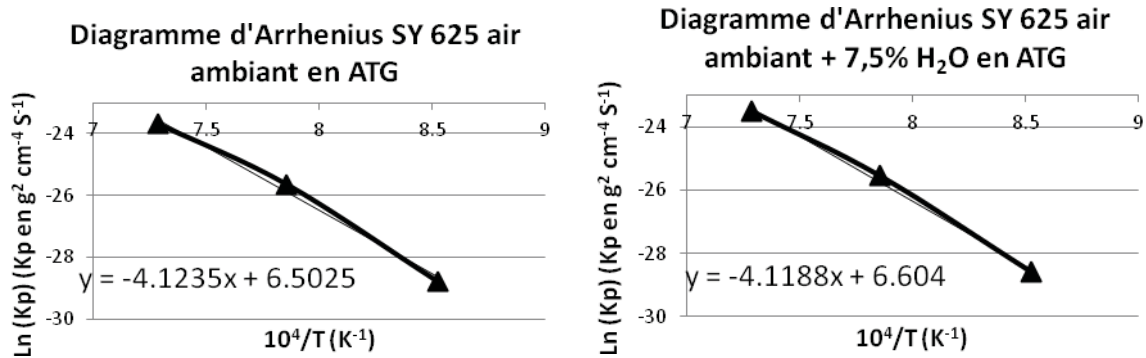


Figure VI.1 : Diagrammes d'Arrhenius obtenus suite aux essais d'oxydation de 48 heures en ATG avec l'alliage SY 625 à 900, 1000 et 1100°C sous air sec ou contenant 7,5% de vapeur d'eau.

Dans notre travail, la valeur de l'énergie d'activation que nous avons calculée est identique sous air sec et humide. Elle est plus élevée que celle généralement rencontrée dans la littérature (entre 250 et 290 kJ.mol^{-1}) lorsque l'on forme de la chromine sur un alliage dans cette gamme de température [Jacob 02, Zurek 08]. On peut attribuer la plus forte valeur de l'énergie d'activation au fait que la couche d'oxyde n'est pas toujours uniquement constituée de chromine. A 900 et 1000°C les coupes transversales réalisées au MEB ainsi que les analyses DRX, nous ont montré la présence d'une couche externe de Cr_2O_3 et de nodules de NbNi_4 et de Ni_3Mo situés à l'interface interne. Ces composés jouent certainement un rôle sur le processus d'oxydation. A 1100°C, l'oxydation a conduit à la formation d'une couche externe de chromine et une couche interne de CrNbO_4 . Ceci indique que dans la gamme de température étudiée (900-1100°C), bien que l'on trouve à chaque fois un comportement parabolique, la structure de la couche d'oxyde est différente et le processus d'oxydation est probablement modifié quand la couche de chromine ne joue pas à elle seule le rôle de barrière de diffusion.

B.3 Morphologie

Le chapitre III a permis de rendre compte de l'influence de la température sur la morphologie des couches d'oxyde formées sur l'alliage SY625. L'étude de la morphologie

de la surface des échantillons montre que suite à une oxydation sous air sec ou humide, les couches d'oxyde sont très fines pour les faibles durées d'oxydation et ceci est d'autant plus vrai que la température est faible. Plus la température d'oxydation est importante plus on forme une couche d'oxyde épaisse. En revanche, au niveau de l'aspect superficiel, on ne note pas de différence significative concernant la taille des grains de la chromine à l'interface externe. Après retour à température ambiante, seuls les échantillons oxydés à 1100°C montrent quelques décollements de la couche de chromine alors que la couche de CrNbO_4 reste adhérente.

Pour ce qui est de la morphologie des coupes transversales, on remarque que quand la température augmente dans la gamme 900 - 1000°C l'épaisseur de la couche d'intermétallique augmente. De même, entre 900 et 1100°C, plus la température augmente, plus l'épaisseur de la couche de chromine augmente. En revanche à 1100°C, on retrouve une couche de chromine Cr_2O_3 en surface et une couche continue de CrNbO_4 à l'interface métal/oxyde.

B.4 Comportement mécanique après un test d'oxydation isotherme

Lorsque l'on se rapporte au chapitre III, concernant notamment la morphologie des échantillons de SY 625 oxydés sous air sec ou humide, on remarque que la température a une influence sur l'adhérence de la couche d'oxyde.

Dans la gamme de températures 900 - 1000°C, on forme des couches d'oxyde plutôt fines et adhérentes. En revanche à 1100°C, on forme des couches d'oxyde assez épaisses qui présentent un écaillage après refroidissement.

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsque nous sommes dans la gamme de températures 900 - 1000°C nous formons de la chromine à l'interface externe mais aussi des composés intermétalliques à l'interface métal/oxyde. A 1100°C, nous formons toujours de la chromine en surface mais les intermétalliques sont remplacés par un oxyde mixte CrNbO_4 .

Une des raisons que l'on peut avancer pour expliquer la dégradation de l'adhérence de la couche d'oxyde à 1100°C, est que l'oxyde mixte CrNbO_4 n'apporte pas une tenue mécanique aussi bonne que les composés intermétalliques Ni_3Mo et NbNi_4 . A 900 et 1000°C, la meilleure adhérence de la couche d'oxyde peut surtout être attribuée à la présence du molybdène dans l'alliage. Ce phénomène a déjà été observé sur un alliage AISI 316L contenant du molybdène et oxydé à 900°C sous air [Buscail 08]. Nos résultats ont

montré qu'à 900 et 1000°C le molybdène est détecté à l'interface interne dans le composé Ni₃Mo. Or, la faible température permet d'éviter l'oxydation du molybdène et la volatilisation de MoO₃ comme l'a proposé Wang [Wang 06]. Les coupes transversales montrent aussi que la bonne adhérence de la couche est due au fait que le molybdène favorise l'oxydation interne du chrome ce qui entraîne un effet d'ancrage de la chromine dans l'alliage. A 1100°C, Ni₃Mo n'est plus présent à l'interface interne. L'augmentation de la température entraîne l'oxydation du molybdène et l'évaporation de MoO₃ ce qui provoque la décohésion de la couche d'oxyde due à l'accumulation de vide à l'interface interne et un ancrage moindre de la chromine dans le métal sous-jacent.

C. Effet de la vapeur d'eau

Suite à la présentation des résultats, nous avons pu remarquer que la vapeur d'eau joue un rôle différent en fonction du paramètre considéré. Ainsi, l'ajout de vapeur d'eau en quantité différente dans l'atmosphère oxydante n'apporte pas de modification sur la cinétique d'oxydation, sur la composition de la couche d'oxyde ou sur l'évaporation des phases volatiles. En revanche, nous avons pu remarquer que la vapeur d'eau avait une influence, sur l'organisation structurale de la couche d'oxyde et sur la porosité de la couche d'oxyde. Pour terminer cette partie consacrée à l'influence de la vapeur d'eau, nous discuterons le mécanisme d'action de la vapeur d'eau sur l'oxydation de l'alliage SY 625.

C.1 Cinétique d'oxydation

Lorsque l'on se reporte au chapitre III, concernant les résultats de la cinétique d'oxydation du SY 625 oxydé sous différents gaz, on remarque que la cinétique d'oxydation n'est pas influencée par la présence de vapeur d'eau. En effet, que l'on soit en atmosphère sèche ou humide contenant 7,5 ou 33% de vapeur d'eau, les cinétiques d'oxydation du SY 625 réalisées pendant 48 heures à 900, 1000 et 1100°C, ne présentent pas de différences significatives. Dans tous les cas nous obtenons des courbes cinétiques paraboliques avec des valeurs de k_p très proches pour une même température d'oxydation.

C.1.1 Les alliages bases nickel

La bibliographie fait état de travaux pour lesquels la vapeur d'eau n'entraîne pas de modification de comportement cinétique comme c'est le cas pour le SY 625, alors que d'autres travaux nous présentent au contraire des changements de comportement.

Comme pour nos essais sur l'alliage SY 625, il existe des travaux pour lesquels la vapeur d'eau n'entraîne pas de modification de comportement sur des alliages base nickel. Ceci est le cas des travaux de Rahmel [Rahmel 65 (1)] qui montrent que le Nimonic 75 n'est pas affecté par la présence dans l'atmosphère de 50% et 100% de vapeur d'eau, à 1100°C. De même, Wood et Wright [Wood 70] n'observent pas de différence entre l'oxydation sous argon contenant 10% de vapeur d'eau et celle réalisée sous oxygène.

En revanche, certains travaux réalisés sur des **alliages base nickel** indiquent que la vapeur d'eau apporte des différences de comportement. England et Virkar [England 99, England 01] ont étudié l'oxydation d'alliages base nickel en plaques minces (Inconel 625, Inconel718, Hastelloy X et Haynes 230) sous air [England 01] et hydrogène humide [England 99] ($p(\text{O}_2)$ 10^{-21} - 10^{-16} atm, $p(\text{H}_2\text{O})$ 0,07 atm à 700-1100°C). A 800°C, la vitesse d'oxydation est augmentée sous hydrogène humide, d'un facteur allant de 8 à 30. En revanche à 1100°C, l'hydrogène humide entraîne la diminution de la vitesse d'oxydation d'un facteur allant de 1,5 à 13.

C.1.2 Les alliages à base de fer : « breakaway ».

Douglass [Douglass 96], a montré que la vapeur d'eau a un effet majeur sur la vitesse d'oxydation des alliages chromino-formeurs et que ce phénomène est plus marqué pour les **alliages à base de fer**.

En général, pour les alliages contenant du Cr et du Fe, il a été montré que la vitesse d'oxydation augmente lorsque l'on est en présence de vapeur d'eau [Cheng 06, Ehlers 06, Fujii 64, Galerie 05, Jianian 97, Larring 03, Mikkelsen 03, Monteiro 06, Nakagawa 03, Peng 05, Pieraggi 05, Schütze 05, Yang 04, Yang 05, Zeng 94, Zurek 05]. La vitesse d'oxydation augmente de plus d'un ordre de grandeur après une période initiale de protection : c'est le « breakaway » ou oxydation catastrophique. Il est la conséquence de la fissuration de la couche protectrice qui entraîne une augmentation de la vitesse d'oxydation en fonction de la nature de l'alliage. Dans de nombreux cas, la fissuration de la couche de chromine est attribuable à la formation d'hydroxydes volatils $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [Asteman 00, Asteman 02 (1), Asteman 02 (2), Halvarsson 06, Opila 04, Peng 05, Schütze 05, Segerdahl 05, Yamauchi 03]. **Cependant, il faut noter que cette explication est seulement valable pour une pression partielle en oxygène relativement élevée dans le mélange gazeux (et il faut que l'alliage contienne du fer).**

Plus récemment, pour les aciers contenant 9% de Cr, Ehlers [Ehlers 06], a suggéré que l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ volatil se forme à faible pression partielle d'oxygène à l'intérieur de la couche et qu'il se transforme ensuite en hématite et magnétite à l'extérieur de la couche, ce qui entraîne l'augmentation de la vitesse d'oxydation.

Galerie [Galerie 05] a montré que le premier stade du « breakaway », pour un alliage à base de fer avec 15% de Cr oxydé entre 800-1000°C, dans un mélange d'argon avec 15% de vapeur d'eau, correspond à la séparation de la couche de chromine avec l'alliage, ce qui a pour conséquence la formation d'hématite à l'interface métal/oxyde. Ensuite, la croissance rapide de l'hématite à cette interface provoque le décollement de la couche de chromine et le « breakaway » est alors observé. Il propose aussi que l'hématite plus acide que la chromine, favorise une dissociation plus rapide de l'eau et entraîne ainsi une croissance continue de l'hématite, alors qu'en absence de vapeur d'eau la chromine peut continuer à jouer son rôle de couche protectrice.

Fujii et Meussner [Fujii 64], ont montré que l'oxydation d'un alliage Fe-Cr avec un taux de Cr supérieur à 25% entre 700 et 1100°C dans une atmosphère d'argon avec 10% de vapeur d'eau entraîne la présence d'une période d'oxydation protectrice. Selon eux, quand la vitesse d'oxydation augmente, ceci est dû à la dissociation de l'eau dans le mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ présent dans les pores de la couche de wüstite.

Mikkelsen et Linderot [Mikkelsen 03] expliquent, quant à eux, que le « breakaway » sur l'alliage à base de fer avec 22% de Cr à 800°C dans un mélange gazeux H_2/Ar (7/93) avec 12% de vapeur d'eau, est la conséquence de la croissance rapide de la wüstite stable alors qu'avec 1% de vapeur d'eau la wüstite n'est pas stable.

Cheng et Kuan [Cheng 06] ont étudié l'oxydation du 316L sous air avec 10% de vapeur d'eau à 1030°C. Ils proposent, que les particules de nickel trouvées dans la fine couche d'oxyde catalysent la décomposition de l'eau et expliquent ainsi l'augmentation de la vitesse d'oxydation et le « breakaway ».

Yang [Yang 05] et Nakagawa [Nakagawa 03] considèrent le cas où différents processus d'oxydation sont utilisés sur les deux côtés d'un alliage Fe-Cr utilisé comme interconnecteur métallique dans une cellule de pile à combustible (SOFC) ou comme matériaux entrant dans la confection de tubes dans les centrales de production d'énergie. Il est proposé que l'hydrogène généré sur un côté de l'alliage, diffuse de l'autre côté du tube où règne une pression partielle d'oxygène élevée. L'apport en hydrogène entraînerait alors des

changements dans les mécanismes de transport de la chromine, provoquant ainsi une diffusion plus rapide du fer et une accélération de l'attaque.

Peng et Yan [Peng 05] ont attribué le « breakaway » sur le 304L oxydé à une température supérieure à 900°C, sous air avec de la vapeur d'eau (2-40% de vapeur d'eau), à la perte de la chromine par formation de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Jianian [Jianian 97] propose, que la couche de chromine n'est pas protectrice sur les alliages Fe-15% Cr et Fe-20% Cr à 900-1000°C sous air et au dessus de 20% de vapeur d'eau. Ceci serait dû à la fissuration de la couche qui permet à la vapeur d'eau de parvenir à l'interface couche/alliage, où elle réagit avec l'alliage pour former Fe_2O_3 et H_2 . En revanche, la volatilisation n'est plus envisageable dans le mécanisme d'oxydation, du moment que la surface est recouverte de cérine. Ce type de dépôt peut être suffisant pour empêcher l'oxydation catastrophique dans le mélange gazeux air/vapeur d'eau. Dans de nombreux cas cités précédemment, la diffusion de l'hydrogène dans le métal est observée, ce qui est un signe de la réaction direct de la vapeur d'eau dans le processus d'oxydation.

Conclusion :

En ce qui concerne les travaux réalisés sur les alliages à base fer, la bibliographie indique que la vapeur d'eau apporte des changements de comportement cinétique.

Dans le cas du SY 625 nous ne nous trouvons pas dans ce cas de figure car le taux de fer présent dans l'alliage est très faible. Ceci peut expliquer que la présence de vapeur d'eau n'a pas conduit au phénomène de breakaway au cours des tests d'oxydation isothermes.

L'alliage SY625 ne contenant pas non plus de manganèse (<0,006%) il ne faut pas non plus attendre la formation d'une couche d'oxyde composée d'un spinelle au manganèse MnCr_2O_4 , qui réduirait fortement la volatilisation de la chromine [Holcomb 06].

Notre alliage étant à base de nickel, nos résultats semblent aussi démentir l'hypothèse de Cheng [Cheng 06] qui proposait que les particules de nickel trouvées dans la fine couche d'oxyde catalysent la décomposition de l'eau et expliquent ainsi l'augmentation de la vitesse d'oxydation et le « breakaway » lors de l'oxydation du 316L sous air avec 10% de vapeur d'eau à 1030°C.

C.1.3 Effet de la concentration en vapeur d'eau sur la cinétique

Dans notre étude, que l'on soit en atmosphère sèche ou humide contenant 7,5 ou 33% de vapeur d'eau, les cinétiques d'oxydation du SY 625 réalisées pendant 48 heures à 900, 1000 et 1100°C, ne présentent pas de différences significatives.

L'effet de la concentration en vapeur d'eau sur la cinétique a été étudié par de nombreux auteurs [Cheng 06, Fujii 64, Jianian 97, Mikkelsen 03, Monteiro 06, Pieraggi 05, Zurek 05]. En général, avec l'augmentation de la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère, la durée d'oxydation qui précède l'apparition du « breakaway » est diminuée. Toutefois, la vitesse d'oxydation enregistrée pendant la phase qui précède l'oxydation catastrophique est approximativement indépendante du taux de vapeur d'eau dans l'atmosphère (exemple figure II.1). Quand une très faible quantité de vapeur d'eau est présente (0,09% par exemple) [Pieraggi 05] ou quand l'expérience est faite sur des durées assez courtes [Monteiro 06], alors la vitesse d'oxydation dépend du taux de vapeur d'eau présent dans l'atmosphère.

En ce qui concerne l'effet de la vapeur d'eau sur le chrome pur, la bibliographie apporte des résultats montrant que pendant l'oxydation, la vapeur d'eau modifie légèrement le comportement du chrome pur.

La vitesse de croissance de la chromine sur le chrome pur semble être légèrement augmentée par la présence de la vapeur d'eau et l'on obtient une couche qui présente une meilleure adhérence [Hänsel 03, Henry 00, Hultquist 00, Jacob 02].

Selon Jacob [Jacob 02], la vitesse d'oxydation à 800 et 1000°C est plus grande de 15% lorsque l'on ajoute 1% de vapeur d'eau (1000 Pa) à un mélange Ar/O₂, mais cette vitesse diminue de 60% pour un mélange N₂/O₂ avec 1% de H₂O. Cet auteur propose, que N₂ en tant que gaz vecteur, est responsable d'une adsorption compétitive réduisant l'effet de la vapeur d'eau. En revanche dans le mélange Ar/O₂ avec 1% de H₂O, l'oxygène présent dans l'oxyde provient pour les deux tiers de la vapeur d'eau. Toutefois, ce taux de vapeur d'eau entraîne un effet relativement faible sur la vitesse d'oxydation et le processus de transport est peu affecté. En ce qui concerne l'adhérence de la couche, pour le mélange N₂/O₂, il est observé une fissuration de la couche pour les expériences en atmosphère sèche. En revanche, en présence de vapeur d'eau, on forme une couche plus plastique, plus adhérente et qui ne présente pas de fissure. Jacob explique ceci par la présence d'une taille des grains d'oxyde plus faible en milieu humide, comparé à la taille des grains d'oxyde plus grands en condition sèche.

Hulquist [Hultquist 00] a montré qu'à 900°C, la vitesse de croissance de la chromine est doublée avec 2% de H₂O (20 mbar) mais aussi avec le mélange 1% O₂/1% H₂O (10 mbar/10 mbar), par rapport à la vitesse de croissance sous oxygène sec à la même pression totale. Il a aussi montré que l'adhérence de la couche est améliorée lorsque la croissance se fait en atmosphère humide. L'explication avancée, est que l'on a une plus grande fraction de la couche qui croît à l'interface métal/oxyde. Enfin, il a montré qu'un taux élevé de H₂ entraîne une légère augmentation de la vitesse de croissance de la couche d'oxyde en présence de vapeur d'eau.

Henry [Henry 00] a montré qu'avec de forts taux de vapeur d'eau (Ar avec 15% H₂O), la vitesse d'oxydation à 900°C est supérieure à celle observée dans un mélange Ar/15% O₂. L'augmentation de la vitesse de croissance est due au plus faible rayon ionique de l'ion OH⁻ (95 pm) comparé à celui de l'ion O²⁻ (140 pm). Cet auteur a aussi montré, en accord avec les travaux de Hulquist [Hultquist 00], que l'adhérence de la couche est améliorée en présence de vapeur d'eau.

Hänsel [Hänsel 03] a montré, que pour le chrome pur oxydé à 1000°C avec une pression d'oxygène élevée, il n'y avait plus d'effet pour un taux de vapeur d'eau supérieur à 8%. En revanche, toujours sous une pression d'oxygène élevée, quand la vapeur d'eau est présente dans un environnement réducteur (mélange Ar/4% H₂) la vitesse de croissance est augmentée de 50%, par rapport à celle obtenue lors d'une oxydation dans un mélange Ar/4% O₂. On observe alors la formation de whiskers. Il propose un modèle, dans lequel la croissance de l'oxyde est assurée par la diffusion des lacunes de chrome et des hydroxyles formés par l'adsorption de H₂O sur l'oxyde quand il est exposé à une faible activité en oxygène. Avec une forte activité en oxygène, les molécules d'oxygène sont adsorbées préférentiellement sur toute la surface. Ceci empêche l'adsorption des molécules d'eau qui ne peuvent alors plus subir de dissociation. Ceci explique aussi l'absence de whiskers en présence d'atmosphères riches en oxygène.

Conclusion :

On notera, que dans nos travaux, à 7.5 ou 33% de vapeur d'eau, l'effet de l'évaporation de CrO₂(OH)₂, qui est un composé volatil, ne semble pas avoir d'effets significatifs concernant la vitesse de croissance de l'oxyde. Ceci est dû au fait que les réserves en chrome de

l'alliage ne deviennent pas suffisamment faibles pour que les autres éléments métalliques s'oxydent et que le phénomène de breakaway apparaisse.

C.1.4 Formation d'oxyhydroxydes volatils

Un fait souvent abordé dans la bibliographie concernant l'oxydation d'alliages à haute température en présence de vapeur d'eau, concerne la formation d'oxyhydroxydes volatils qui peut conduire à un appauvrissement en chrome de la surface de l'alliage. Or si la formation de ces espèces ne fait aucun doute, il faut examiner si leur vitesse d'évaporation peut perturber les résultats cinétiques.

Dans notre cas, plusieurs tests ont été réalisés afin de déterminer les pertes de masses dues à l'évaporation. Sachant que nous formons la chromine dans les tests d'oxydation (voir chapitre III.B.4), nous avons placé de la chromine dans des creusets que nous avons mis dans le montage « vapeur d'eau ». Nous avons réalisé des expériences à 1000 et 1100°C pendant 4 semaines à sec et en présence de vapeur d'eau (33%). Ceci nous a permis de mettre en évidence le fait que **l'on a une perte de masse par évaporation de la chromine plus importante en atmosphère humide.**

La bibliographie rapporte un certain nombre d'autres expériences. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, la volatilisation de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ n'a pas été mise en évidence, notamment pour l'alliage Ni 25%Cr 0,01%Y lorsqu'il est oxydé sous air avec 5% de vapeur d'eau à 950°C pendant une durée minimum de 4000 h [Holcomb 06]. Les résultats montrent, que si une **couche externe de MnCr_2O_4** est présente, la volatilisation peut être largement réduite [Holcomb 06]. La même constatation peut être faite pour les systèmes Fe-Cr. Il semble que sur un alliage Ni-25Cr%-0.01%Y oxydé sous air + 5% H_2O , la volatilisation de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ n'ait pas été observée.

Peng et Yan [Peng 05] ont attribué le « breakaway » sur l'alliage 304L oxydé à une température supérieure à 900°C, sous air avec de la vapeur d'eau (2-40% de vapeur d'eau), à la perte de la chromine par formation de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Lorsque ce même matériau est revêtu par du 304L ayant une structure de grains colonnaires de diamètre 12 nm, il n'y a pas de « breakaway » jusqu'à 25 heures d'oxydation à 900°C. L'apport rapide en chrome par la diffusion aux joints de grains du métal semble être responsable de l'amélioration du comportement. L'évaporation de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ne conduit alors pas à un appauvrissement en chrome de la surface de l'échantillon. Par contre cet effet sera limité dans le temps en fonction de l'épaisseur du dépôt. Il est important de noter, que la partie superficielle de la

couche d'oxyde est composée d'un spinelle au manganèse MnCr_2O_4 , lequel est décrit par Holcomb [Holcomb 06] comme pouvant réduire fortement la volatilisation de la chromine.

Récemment, Opila [Opila 04] a publié des travaux sur la volatilité des oxydes et des hydroxydes de plusieurs éléments que l'on retrouve souvent dans les alliages métalliques en quantités plus ou moins importantes, comme c'est le cas notamment du chrome et du silicium. Ces travaux, sont basés sur les réactions suivantes :

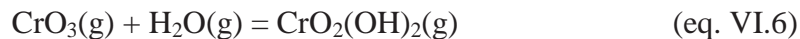


Il a été montré, que lorsqu'il y a compétition entre croissance et volatilisation, le modèle simple de Tedmon [Tedmon 66] peut être utilisé pour rendre compte des observations cinétiques mises en évidence. Dans ce modèle, il est dit que la croissance de l'oxyde est fonction d'une constante de vitesse parabolique, alors que la volatilisation est fonction d'une constante de vitesse linéaire. Diverses données existent dans la littérature sur ces hydroxydes en ce qui concerne leur volatilité, mais certains auteurs ne sont pas d'accord sur ces données. Néanmoins, Opila [Opila 04] a montré que la vitesse d'évaporation était plus importante pour $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ que pour $\text{Si}(\text{OH})_4$. On peut noter, que les produits de la réaction de la vapeur d'eau avec le chrome ou le silicium ont une volatilité significative au dessus d'environ 800°C (alors que par exemple il faut dépasser les 1400°C pour les hydroxydes d'aluminium).

Johansson et ses co-auteurs [Asteman 00, Asteman 02 (1), Asteman 02 (2), Halvarsson 06, Segerdahl 05] ont démontré, que dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau avec une $p(\text{O}_2)$ élevée, la perte de chrome par volatilisation a un effet majeur sur la perte de protection pour de nombreux aciers austénitiques. Dans leurs études, ils montrent de nombreux exemples de rupture locale de la couche de chromine protectrice formée au centre des grains du métal, avec une protection maintenue aux joints de grains du métal ou la vitesse de diffusion du chrome est suffisamment élevée.

Johnson et Panas [Johnson 00 (1), Johnson 00 (2)] ont calculé la stabilité des différents hydroxydes de chrome et ont confirmé que $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ est le plus stable.

Yamauchi et Kurokawa [Yamauchi 03] ont mené plusieurs séries d'expériences avec du chrome pur exposé à un mélange $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ à des températures comprises entre 900 à 1200°C avec une vitesse de flux constante de $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$. Ils ont montré, comme attendu, une perte de masse linéaire. Il est aussi apparu que la vitesse dépend de la teneur en vapeur d'eau et en oxygène contenue dans le mélange gazeux. $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ est l'espèce la plus volatile qui se forme selon la réaction vu précédemment (eq. VI.1). Il a aussi été proposé qu'à hautes températures (au dessus de 1130°C) la réaction puisse se faire avec le trioxyde de chrome :



Cette suggestion est confirmée par le diagramme d'Arrhenius de la vitesse d'évaporation du chrome dans une atmosphère contenant de l'eau, qui montre les différents mécanismes se produisant autour de 1130°C [Hayashi 01].

Milewska et Hierro [Milewska 04] ont étudié la volatilisation de nombreux produits issus de la réaction de l'acier P92 dans un mélange gazeux contenant de l'oxygène et de la vapeur d'eau à 650°C, en fonction de $P(\text{O}_2)$ mais avec un taux de vapeur d'eau de 10%. A faible $P(\text{O}_2)$ 10^{-19} atm, les espèces les plus volatiles sont $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ et $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, mais lorsque l'on augmente $P(\text{O}_2)$ jusqu'à 10^{-1} atm, le composé le plus volatil devient $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$. $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ et Mo_3O_9 présentent également une volatilité significative (voir figure VI.2).

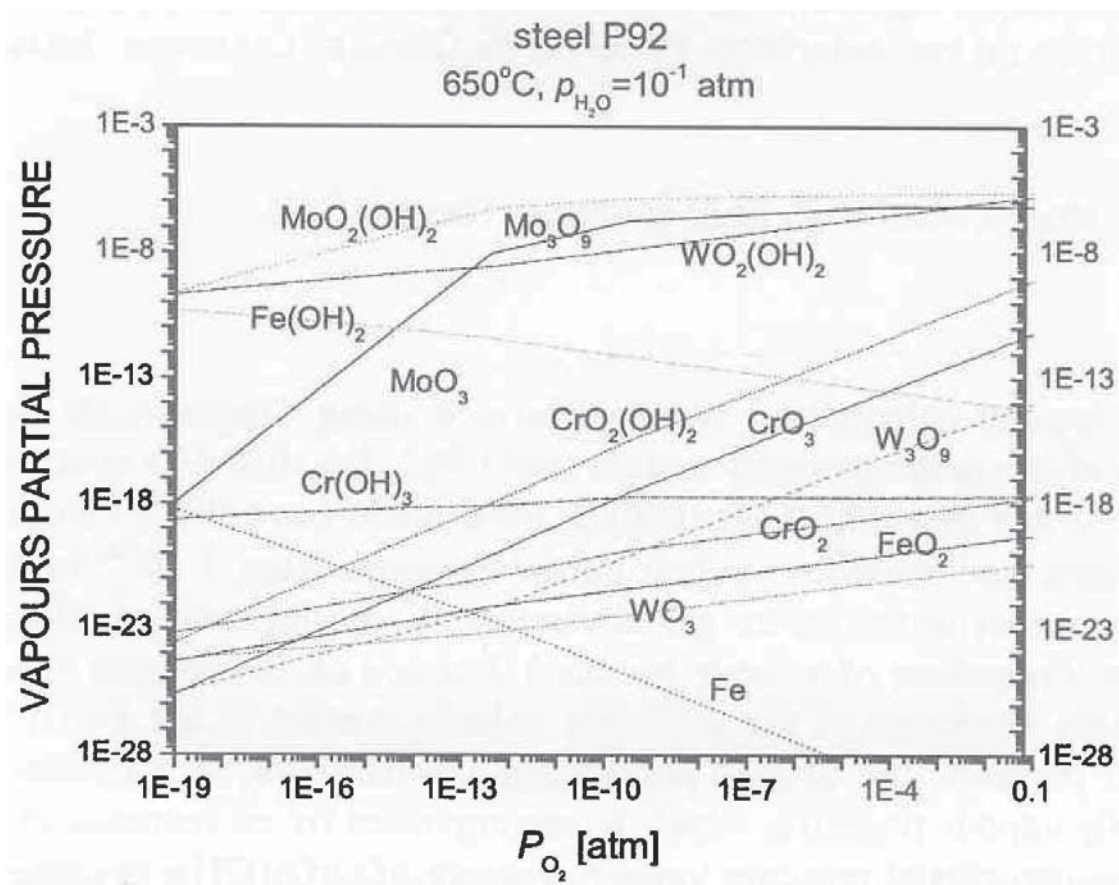


Fig. VI.2 : Pression de vapeur des composés volatils les plus importants formés dans le système Fe-Cr-Mo-W-O₂-H₂O à 10⁻¹ H₂O et 650°C [Milewska 04].

Ehlers et Young [Ehlers 06] ont également proposé que Fe(OH)₂ soit une espèce volatile active lors de l'oxydation d'un acier contenant 9% de Cr en présence de vapeur d'eau, mais ils ont indiqué que de meilleures données sont nécessaires pour confirmer cette suggestion. Ces résultats sont aussi en accord avec ceux de Davies et Dinsdale [Davies 05] qui montrent qu'à haute pression (341 atm) Fe(OH)₂ est suffisamment volatil pour entraîner un processus de dégradation du métal (oxydation catastrophique du métal). En revanche, à pression atmosphérique et à 700°C, la pression de vapeur est seulement de 10⁻¹⁰ atm ce qui fait que la volatilité de l'hydroxyde de fer n'est plus significative et qu'il n'y a pas d'évolution du métal. La perte de chromine par volatilisation du CrO₂(OH)₂ peut aussi ne pas avoir un impact significatif sur le processus de corrosion à faible valeur de p(O₂) : en effet c'est Cr(OH)₃ qui est alors le composé chromé le plus volatile mais sa pression de vapeur à 700°C est seulement de 10⁻¹³ atm. Saunders et McCartney [Saunders 06] ont montré que CrO₂(OH)₂ devient l'espèce volatile prédominante à 627°C sous une p(O₂) de 300 atm en donnant des valeurs de pression partielle supérieures à 10⁻⁹ atm. Galerie [Galerie 05] a

confirmé qu'à faible $p(\text{O}_2)$, $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ne possède pas une volatilité suffisante pour être considéré comme la cause possible du « breakaway » ou oxydation catastrophique des aciers ferritiques.

Comme suggéré précédemment, il y a un manque de données sur les vitesses de volatilisation des produits de réaction en présence d'eau et d'oxygène dans le but de prévoir le comportement des matériaux. Il est intéressant de noter que normalement la volatilisation entraîne des effets préjudiciables sur la protection à long terme des matériaux quand cela conduit à un appauvrissement en chrome des alliages à base de fer. Il existe un exemple pour lequel ceci n'est pas vrai. En effet, il a été montré par Hansson [Hansson 05] que l'augmentation de volatilité de composés au molybdène en présence de vapeur d'eau, aide à l'établissement d'une couche protectrice de silice.

Enfin, Othman a montré récemment par le calcul que l'évaporation des espèces volatiles contenant du chrome n'est pas plus élevée en milieu humide qu'en atmosphère sèche pour des durées inférieures à 50 h et des température inférieures à 950°C [Othman 09, Othman 10].

Afin de déterminer si la vapeur d'eau entraîne un appauvrissement plus important en chrome dans l'alliage nous avons déterminé le pourcentage massique en chrome en fonction de la profondeur sous la couche d'oxyde (tableau VI.1).

Profondeur dans le métal (μm)	900°C Air sec	900°C Air +7.5% H_2O	1000°C Air sec	1000°C Air +7.5% H_2O	1100°C Air sec	1100°C Air +7.5% H_2O
0	14	8	12	11	6	6
5	15	13	13	12	7	8
10	16	15	14	13	10	9
15	19	18	15	15	11	10
20	20	20	18	18	12	11
30					15	12

Tableau VI.1 : Pourcentage massique en chrome en fonction de la profondeur sous la couche d'oxyde.

Les résultats montrent que la vapeur d'eau n'entraîne pas de façon importante un appauvrissement supplémentaire en chrome dans l'alliage sous-jacent.

Conclusion :

Dans notre cas l'évaporation peut jouer sur la cinétique d'oxydation mais on ne note pas un appauvrissement suffisant de l'alliage en chrome pour que le nickel soit oxydé tant que la couche de chromine est présente. A noter que l'appauvrissement de l'alliage ne peut pas conduire à l'oxydation du fer car il n'y en a quasiment pas dans l'alliage de départ (0.23% en masse).

C.2 Composition des couches d'oxyde

Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, la présence de la vapeur d'eau n'entraîne pas de changement de la nature des phases constituant la couche d'oxyde, au cours de l'oxydation du SY 625. En effet, lors de l'oxydation du SY 625 entre 900 et 1100°C, que l'on soit en présence de 7,5 ou 33% de vapeur d'eau ou sous atmosphère sèche, ceci quelque soit la nature du gaz vecteur (air, argon, azote, oxygène), la nature des phases de la couche d'oxyde reste identique. A 900 et 1000°C, nous formons une couche d'oxyde constituée de chromine. Les intermétalliques Ni_3Mo et $NbNi_4$ se trouvent sous forme de nodules à l'interface couche/métal. A 1100°C, nous formons toujours une couche de chromine mais les composés intermétalliques sont remplacés par une couche d'oxyde mixte de $CrNbO_4$ adhérente qui est d'autant plus épaisse que le milieu est humide.

C.3 Taille des grains

Comme nous l'avons vu dans le chapitre V, avec les micrographies obtenues au MEB, on peut voir que l'oxydation en présence de vapeur d'eau entraîne la formation de grains de chromine plus petits. Ceci correspond au fait que la couche formée en présence de vapeur d'eau est plus plastique et donc plus adhérente.

Dans la bibliographie, il y a très peu d'information sur la taille des grains de la couche d'oxyde, que ce soit pour des oxydations en atmosphère sèche ou humide. Cependant, Jacob [Jacob 02] a montré que la chromine formée sur le chrome pur à 800°C et 1000°C, dans un mélange gazeux sec de N_2/O_2 , présente des grains de taille plus importants que pour une oxydation en atmosphère humide. Cet effet est d'autant plus visible que la température est élevée. L'auteur attribue ainsi l'augmentation de la plasticité de la couche de corrosion

observée en atmosphère humide à la présence de grains d'oxyde de taille plus faible. Il est intéressant de noter, que dans un mélange Ar/N₂ la présence de vapeur d'eau, n'a pas d'effet sur la taille des grains d'oxyde. Il propose alors que l'adsorption de l'azote inhibe celle de la vapeur d'eau, mais le changement de taille des grains n'est pas expliqué. Young propose que la présence de H₂O_(ads) aux joints de grains de la chromine bloque les phénomènes de diffusion et empêche la croissance des grains [Young 08].

C.4 Porosité

Dans le chapitre V, nous avons pu remarquer que la présence de vapeur d'eau a entraîné l'apparition **de porosités bien réparties sur toute l'épaisseur de cette couche** et ceci quel que soit la nature du gaz vecteur. En atmosphère sèche nous obtenons des porosités concentrées dans la partie centrale de la couche d'oxyde.

Cette accumulation des porosités au centre de la couche d'oxyde va jusqu'à l'obtention d'une double couche (ceci était bien visible lors de l'oxydation du SY 625 à 1100°C sous air sec, où nous avons toute la partie supérieure de cette double couche qui était tombée au cours du refroidissement).

La bibliographie fait état de nombreux travaux sur la présence de porosités lors d'oxydation en présence de vapeur d'eau.

Des **couches poreuses** ont été fréquemment observées lorsque que de la vapeur d'eau est présente dans l'atmosphère oxydante et plus particulièrement lorsque l'on a un important changement de la cinétique d'oxydation. L'oxydation du fer pur et des alliages fer-chrome, donnent de bons exemples de ce type de comportement. Dans le cas du fer, la porosité de la couche est reliée à la géométrie de l'échantillon. Ainsi, Tuck et Odgers [Tuck 69] ont observé des couches compactes sur les échantillons présentant des surfaces planes, alors que pour des échantillons de surfaces courbées, ce sont des couches poreuses qui ont été mises en évidence. En revanche, pour les alliages à base de fer, aucune différence n'est observée en fonction de la géométrie. Ainsi, il apparaît que dans le cas du fer la formation des pores dans la couche n'est pas une conséquence directe de la vapeur d'eau, mais plutôt le résultat d'une vitesse d'oxydation plus élevée en présence de vapeur d'eau. Cependant, dans le cas du fer et de ses alliages, le fait qu'il existe une structure poreuse, entraîne l'apparition d'un mécanisme de Rahmel et Tobolski [Rahmel 65 (2)] qui favorise l'oxydation car la vapeur

d'eau est transportée à travers les pores et conduit à une réaction de dissociation et de recombinaison de l'oxyde à l'intérieur de ceux-ci.

Comme on l'a vu précédemment, pour que ce mécanisme ait lieu, la vapeur d'eau doit pénétrer dans la couche, grâce à des microfissures ou par le transport des protons. Les pores se forment d'abord à l'interface métal/oxyde par la condensation de lacunes suite à la croissance de la couche par diffusion cationique externe. La migration des pores en direction de l'interface externe, selon le modèle proposé par Rahmel et Tobolski [Rahmel 65 (2)] et Tuck [Tuck 69], permet le maintien du contact entre le substrat et la couche d'oxyde. À l'opposé, sous atmosphère sèche, il n'y a pas de diffusion des porosités au sein de la couche ce qui fait que celle-ci perd le contact avec le substrat à cause de l'accumulation des lacunes à l'interface interne.

Narita et son groupe de travail [Fukumoto 01, Hayashi 01, Hayashi 02] ont montré la présence de vides et de canaux aux joints de grains de la couche d'oxyde, pour les alliages Fe-Si et Fe-Al en présence d'une atmosphère contenant de la vapeur d'eau. Kofstad [Kofstad 88] a fait les mêmes constatations et avance l'hypothèse que la présence de vides et de canaux, aux joints de grains dans ces conditions, soient dus au fluage de la couche. Rahmel et Tobolski [Rahmel 65 (2)] et Tuck [Tuck 69] ont proposé que l'amélioration de la plasticité des couches d'oxyde de fer soit due au fluage qui conduit à la formation des pores et des micro-canaux.

Les alliages fer-chrome ont beaucoup été étudiés, notamment ceux contenant un taux de chrome compris entre 9 et 12 %, car ce sont des matériaux fréquemment utilisés dans l'industrie pour leur bonne résistance mécanique. Ainsi pour ces alliages, une couche protectrice de spinelle riche en chrome se développe en l'absence de vapeur d'eau, en revanche le fait de se trouver en atmosphère humide entraîne le phénomène de « breakaway » à savoir une oxydation catastrophique due à l'oxydation du fer. Quadackers et ses coauteurs [Quadackers 05] ont proposé un mécanisme permettant d'expliquer le développement d'une couche épaisse d'oxydation conduisant à une oxydation catastrophique de l'alliage (Figure VI.3).

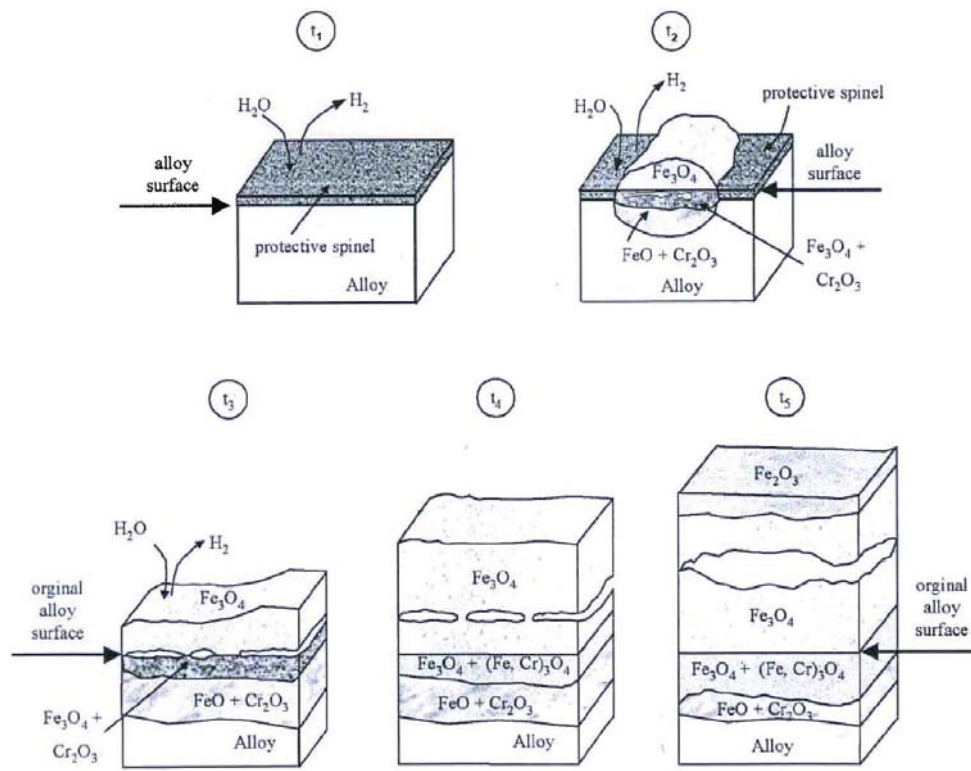


Figure VI.3 : Schéma montrant la formation de la couche d'oxyde pour les alliages Fe 9-12% Cr dans un mélange argon /vapeur d'eau à une température comprise entre 550 à 650°C. Le mécanisme exact et les durées dépendent de la composition de l'acier et de la température [Quadackers 05].

La fissuration de la couche protectrice de spinelle est accompagnée par la croissance rapide d'une couche de magnétite et d'une couche interne constituée de chromine qui précipite à l'interface FeO/matrice. Les couches externes et internes sont séparées par un vide formé par accumulation des lacunes venant de la croissance rapide de la couche externe de magnétite.

La croissance de la couche dépend directement du mode de transport à l'intérieur des cavités. Ce transport peut se faire par transfert gazeux : « ponts H₂/H₂O » selon Rahmel et Tobolski [Rahmel 65 (2)]. De plus, le transport des molécules de gaz a lieu à travers la couche externe. Avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche, il y a une diminution graduelle de l'activité du fer à l'interface couche/gaz qui est due au transport de plus en plus difficile des cations fer. La difficulté croissante du transport des cations est due à l'accroissement de la couche de vide qui se développe entre le métal et l'oxyde. Cette diminution graduelle de l'activité en fer, se traduit par la formation d'hématite à l'interface externe qui se trouve à l'équilibre avec l'environnement gazeux.

Le mécanisme de Rhamel et Tobolski suppose que sous atmosphère sèche nous ayons une zone de vide à l'interface métal oxyde/métal et que la vapeur d'eau agisse sur la diffusion de cette zone lacunaire de façon à ce qu'elle se déplace en direction de l'interface externe. Ceci n'est pas le cas lors de l'oxydation de l'alliage SY625 où les zones de vide ne sont pas présentes à l'interface interne sous atmosphère sèche. Il ne nous semble donc pas pertinent de retenir ce modèle pour expliquer la répartition des porosités dans nos couches de chromine.

Quadackers [Quadackers 05] a noté que la distribution des pores dépend directement de la pureté de l'alliage et de la température. Il propose que cela dépende de la façon avec laquelle les lacunes s'accumulent à l'intérieur de la couche et/ou à l'interface couche/alliage. La coalescence des lacunes à l'interface interne est influencée par la présence de sites de condensation tels que des précipités de carbures métalliques. La figure VI.4 montre des exemples de morphologie des couches qui se développent sur un acier contenant 9% de chrome après une exposition prolongée.

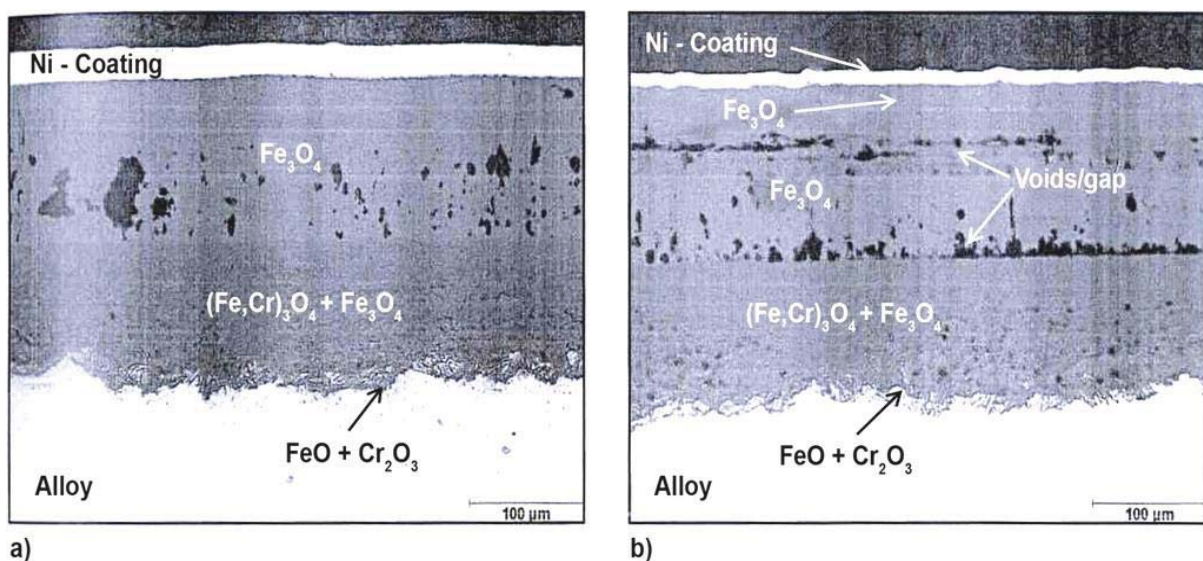


Figure VI.4 : Exemples typiques des différents types de « cavités » dans la magnétite formée sur un acier 10Cr-Mo-W au cours d'une exposition prolongée dans un mélange gazeux Ar-50% H₂O. (a) 3000 h, 650°C : orientation aléatoire des vides, (b) 10000 h, 625°C : concentration des vides à l'interface entre la couche interne et externe [Quadackers 05].

La porosité a été également observée dans les couches de chromine formées en atmosphère contenant de la vapeur d'eau, alors qu'en conditions sèches la porosité est confinée à

l'interface métal/couche [Henry 00]. L'effet de la vapeur d'eau et des protons sur les mécanismes de transport à l'intérieur des couches de chromine conduit à **augmenter le nombre de lacunes cationiques**. La diffusion du chrome est améliorée et provoque la condensation de lacunes conduisant à la formation de pores. Cependant, on note une augmentation de la diffusion interne de l'oxydant due à la diffusion effective de OH^- . Henry [Henry 00] suggèrent alors que les pores sont incorporés dans la couche d'oxyde en cours de croissance. La figure VI.5 compare la morphologie des couches de chromine qui croissent en condition sèche ou humide. Les différences concernant la formation des pores est bien visible. Ehlers [Ehlers 06] a démontré que quand le système hématite/magnétite est présent sur les alliages contenant 9% de chrome en présence d'oxygène humide, la couche devient perméable au gaz.

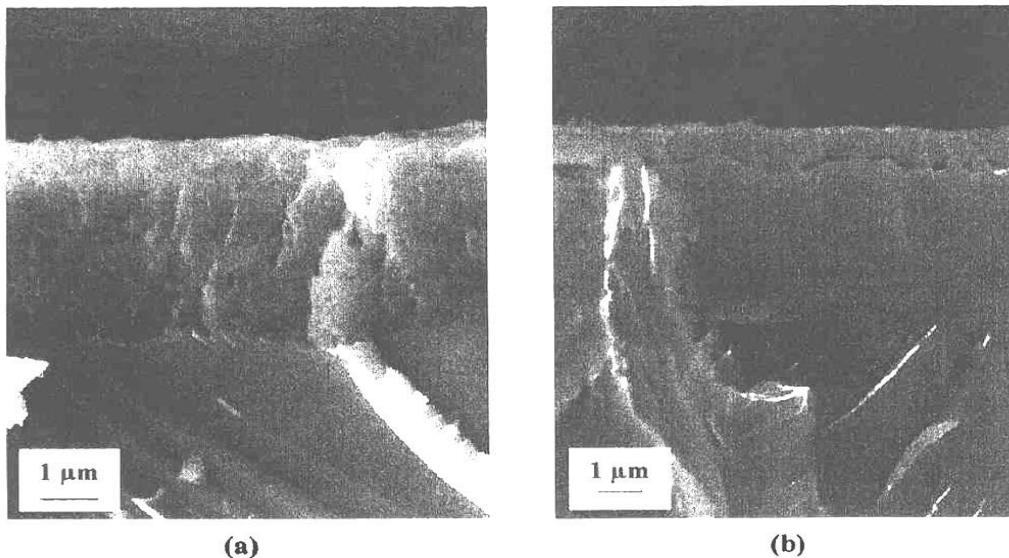


Figure VI.5 : Images MEB des couches formées sur des échantillons de chrome oxydés à 900°C : (a) avec 150 mbar de H_2O pendant 5h ; (b) avec 150 mbar de O_2 pendant 1h (oxyde en haut et métal en bas) [Henry 00].

En revanche, si l'oxydation est faite dans l'oxygène sec alors, la couche n'est plus poreuse. Si le gaz humide est échangé par un gaz sec au cours de l'oxydation, la couche reste perméable ce qui indique que la vapeur d'eau est préférentiellement absorbée à la surface interne des pores. La vapeur d'eau inhibe alors les réactions avec l'oxygène et empêche la fermeture des pores. Ceci est en contradiction avec les résultats reportés au travers des travaux de Pieraggi [Pieraggi 05] qui démontre que la couche externe formée sur un alliage pauvre en chrome dans l'air sec (H11) est perméable au gaz. Ces résultats apparemment

contradictoires peuvent être expliqués par les différentes conditions sur lesquels les couches sont formées. Le travail rapporté par Pieraggi a été réalisé dans un environnement contenant une faible $p(\text{O}_2)$ (dans un MEB environnemental) alors que pour Elhers l'oxydation a eu lieu à la pression atmosphérique. Il existe de nombreuses méthodes permettant d'effectuer les mesures de porosité (BET, porosimétrie, etc.), mais chacune d'elle présente des désavantages. Comme on a pu le voir au cours de la discussion précédente, la pénétration de la vapeur d'eau dans la couche et ses interactions avec les pores sont des facteurs importants. Il est ainsi impératif d'avoir des données fiables sur la perméabilité des couches d'oxyde. Des travaux récents, d'Anghel et Hultquist [Anghel 06] utilisant l'analyse en phase gazeuse de la désorption de l'azote et de l'eau, montrent que des progrès importants ont été faits. L'eau est préférentiellement adsorbée sur la paroi des pores et l'azote est présent dans le volume restant de l'oxyde. Par analyse du rapport eau/azote et de la quantité désorbée sous ultra vide, la taille des pores peut être calculée.

C.5 Influence de la vapeur d'eau sur le mécanisme d'oxydation

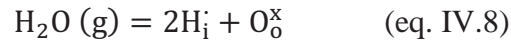
Comme cela a été montré précédemment la vapeur d'eau entraîne l'apparition de porosités bien réparties sur toute l'épaisseur de cette couche. Ceci peut être expliqué par une augmentation de la diffusion cationique dans la couche de chromine liée à la présence de protons dans la couche de chromine.

Des travaux publiés par Norby [Norby 93] décrivent les effets possibles de l'incorporation d'hydrogène/vapeur d'eau sur les propriétés de transport de l'oxyde et comment cela peut affecter l'oxydation à haute température.

La littérature montre que l'hydrogène dissout en tant que proton et lié à l'ion oxyde, forme un hydroxyle de substitution $(\text{OH})_{\text{O}}$ dans le réseau. Ces défauts peuvent de la même façon et plus simplement être décrits comme des protons interstitiels : H_i . Il est généralement montré que la concentration en H_i augmente avec $p(\text{H}_2\text{O})$ et avec la diminution de la température. La dissolution des protons dans l'oxyde peut s'écrire de la façon suivante :

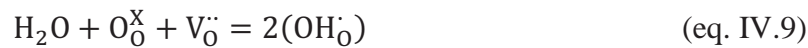


Ou en considérant l'équilibre gazeux par :



Ainsi, sous des pressions de $p(\text{H}_2\text{O})$ ou $p(\text{H}_2)$ suffisamment faibles, les protons sont les défauts minoritaires. La concentration des défauts dépend de $p(\text{H}_2\text{O})$ ou $p(\text{H}_2)$ (à $p(\text{O}_2)$ constante) et la concentration des protons augmente avec $p(\text{H}_2\text{O})^{1/2}$ ou $p(\text{H}_2)^{1/2}$. A haute $p(\text{H}_2\text{O})$ ou $p(\text{H}_2)$ les protons peuvent devenir les défauts dominants, alors compensés par les défauts d'électrons, des lacunes métalliques, des oxygènes interstitiels ou par des dopants accepteurs.

De nombreuses études sur l'équilibre entre vapeur d'eau, lacune en oxygène et proton ont le plus souvent donné lieu à considérer l'équilibre :



Or, la réaction est exothermique et les protons sont dominants à faible température alors que les lacunes en oxygène le sont à haute température. Il est ainsi important de considérer la réaction parallèle de dissolution venant de la phase gazeuse :



Ainsi, différents types d'espèces contenant de l'hydrogène peuvent être présents simultanément. Dans les structures fermées, comme c'est le cas pour la chromine, la dissolution des molécules d'eau sera peu favorisée.

La figure VI.6 montre comment la concentration en défaut, dans M_2O_3 (ou M est un métal trivalent), change en fonction de $p(\text{H}_2\text{O})$, à $p(\text{O}_2)$ constante. On peut constater qu'à $p(\text{H}_2\text{O})$ élevée des lacunes métalliques sont créées. Ainsi, pour un oxyde qui croît par diffusion cationique, on s'attend à une augmentation de la vitesse d'oxydation. La concentration en protons est augmentée par des dopants accepteurs et diminuée par des dopants donneurs. Il est alors possible d'utiliser des dopants accepteurs pour améliorer le transport d'hydrogène dans les oxydes, et inversement, d'utiliser des dopants donneurs pour le réduire.

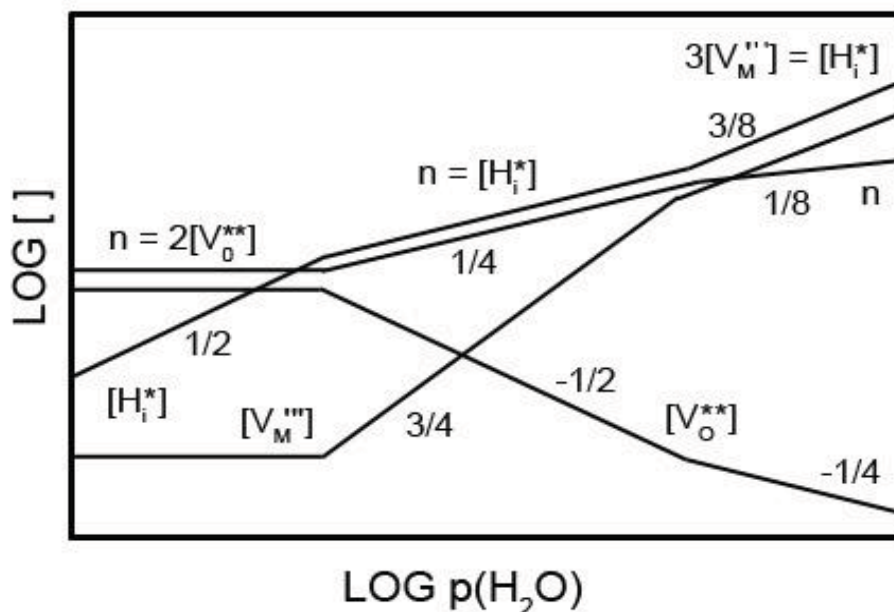


Figure VI.6 : Exemple de concentration de défauts dans M_2O_3 en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau à $p(O_2)$ constante ; les nombres reportés le long des lignes correspondent aux pentes [Norby 93].

On considère généralement qu'un **mécanisme de Grotthuss** puisse expliquer le transport de l'eau dans la couche d'oxyde, grâce à un processus de « saut » **de protons**, dans lequel les protons situés sur les ions oxyde se déplacent par transfert d'un ion oxyde à un autre. Ainsi, comme des ions oxyde sont disponibles partout, le résultat net de la diffusion des protons est la « diffusion de l'eau », et si la vitesse de diffusion des protons est grande comparée à celle du métal ou de l'oxygène alors la « diffusion de l'eau » est aisée.

Par contre, Norby [Norby 93] a conclu ses travaux en disant que malgré les grands principes généraux sur l'effet des protons souligné ci-dessus, au vu de toutes les incertitudes qui restent sur le transport dans les couches d'oxyde, il n'est pas possible de prédire l'effet de la vapeur d'eau sur le transport dans le réseau.

Conclusion :

Nos résultats montrent que la vapeur d'eau a entraîné l'apparition de porosités bien réparties sur toute l'épaisseur de la couche de chromine. Comme suggéré par Norby [Norby 93] et Henry [Henry 00] ceci peut être expliqué par une augmentation de la concentration en lacunes cationiques et à une augmentation de la diffusion cationique dans la couche de

chromine en présence de vapeur d'eau. La présence de protons peut aussi favoriser le transport de l'oxygène sous forme d'ions hydroxydes plus petits.

Ce phénomène a aussi une conséquence sur l'adhérence de la couche d'oxyde au refroidissement dans la mesure où il y a moins d'accumulation de vides de façon localisée dans la couche d'oxyde ou à l'interface interne.

D. Influence de la nature du gaz vecteur

D.1 Généralités

Dans le chapitre IV nous avons constaté que le fait de passer de l'air ambiant, à l'oxygène, à l'argon ou à l'azote n'entraîne pas de changement en ce qui concerne les phases constitutives de la couche d'oxyde. A 1000°C, la couche d'oxyde est toujours constituée de chromine et on note la présence des intermétalliques. A 1100°C, on retrouve toujours la chromine mais les intermétalliques laissent la place à une sous-couche d'oxyde mixte CrNbO₄.

Sur le plan cinétique, le fait de passer d'un gaz vecteur à l'autre n'entraîne pas de changement de cinétique d'oxydation tant que l'on reste en atmosphère sèche. La teneur en oxygène (3 ppmV) est suffisante pour oxyder le chrome à ces températures. En revanche, le fait de travailler en atmosphère humide laisse apparaître une différence de comportement entre les **atmosphères riches en oxygène (air et oxygène)** et celles **pauvres en oxygène (argon et azote)**.

D.2 Atmosphères riches en oxygène

Lorsque l'on travaille en atmosphère riche en oxygène, l'oxydation semble être gouvernée par une diffusion mixte interne/externe qui conduit à des reliefs d'interface externe très accidentés. Le mode de diffusion a été mis en évidence notamment par le marquage à l'or sur des échantillons de SY 625 sous air ambiant et sous air ambiant contenant 7,5% de vapeur d'eau (voir figure V.5 dans le chapitre V). Le mode de diffusion mixte reste prédominant en présence de vapeur d'eau. Le type de semi conductivité au sein de la couche de chromine dans les milieux riches en oxygène correspond à ce qui a été proposé dans la littérature [Kofstad 88, Tsai 95, Tsai 96].

D.3 Atmosphères pauvres en oxygène

Dans les atmosphères pauvres en oxygène, nous avons pu mettre en évidence que l'oxydation est plutôt limitée par une diffusion anionique interne ce qui conduit à une interface externe très lisse. Ce mode de diffusion est confirmé par des essais d'oxydation sur des échantillons de SY 625 oxydés sous azote sec avec un marquage à l'or de la surface d'origine (voir figure V.23). La couche de chromine se comporte alors comme un semi-conducteur de type n.

Srisrual et Wouters [Srisrual 09, Wouters 08] ont effectivement montrés, par des mesures de photo-courant, que la partie de la couche de chromine à l'abri de l'atmosphère oxydante (interface interne) se comporte comme un semi-conducteur de type n alors que la chromine au contact de l'atmosphère riche en oxygène est de type p. Ce changement de type de semi-conductivité au sein de la couche de chromine avait déjà été proposé par Kofstad qui indique aussi que sous faible pression d'oxygène les couches de chromine sont plus plastiques [Kofstad 88].

Sous atmosphère pauvre en oxygène on forme des couches d'oxyde très adhérentes et sans écaillage. De plus, la couche de chromine présente **une texture** (104) sur les diffractogrammes réalisés après une oxydation **sous atmosphère sèche à 1100°C** sous argon et sous azote. Nous pensons que les contraintes de compression dues à la croissance interne de la chromine (insertion des atomes d'oxygène dans le réseau du métal) sont relaxées par une orientation particulière de la chromine par rapport à l'interface réactionnelle. Une situation similaire a été rencontrée lors de l'oxydation de l'alliage FeCrAl-Y, à 1100°C, sous air. Dans ce cas l'alumine croît par diffusion anionique interne et la couche montre une texture très prononcée avec un pic (104) particulièrement intense [Nguyen 09]. En présence de vapeur d'eau la texture de la couche de chromine formée sur l'alliage SY625 n'est plus observée et on retrouve un processus de diffusion mixte.

D.4 Influence de la vapeur d'eau

Sous atmosphère riche en oxygène, le mode de diffusion reste mixte en présence de vapeur d'eau.

Sous atmosphère pauvre en oxygène, on passe d'un régime anionique à un régime d'oxydation contrôlé par une diffusion mixte interne et externe lorsque l'on se trouve en présence de vapeur d'eau.

La figure VI-7 résume les effets induits par la présence de vapeur d'eau dans le cas des atmosphères riches ou pauvres en oxygène.

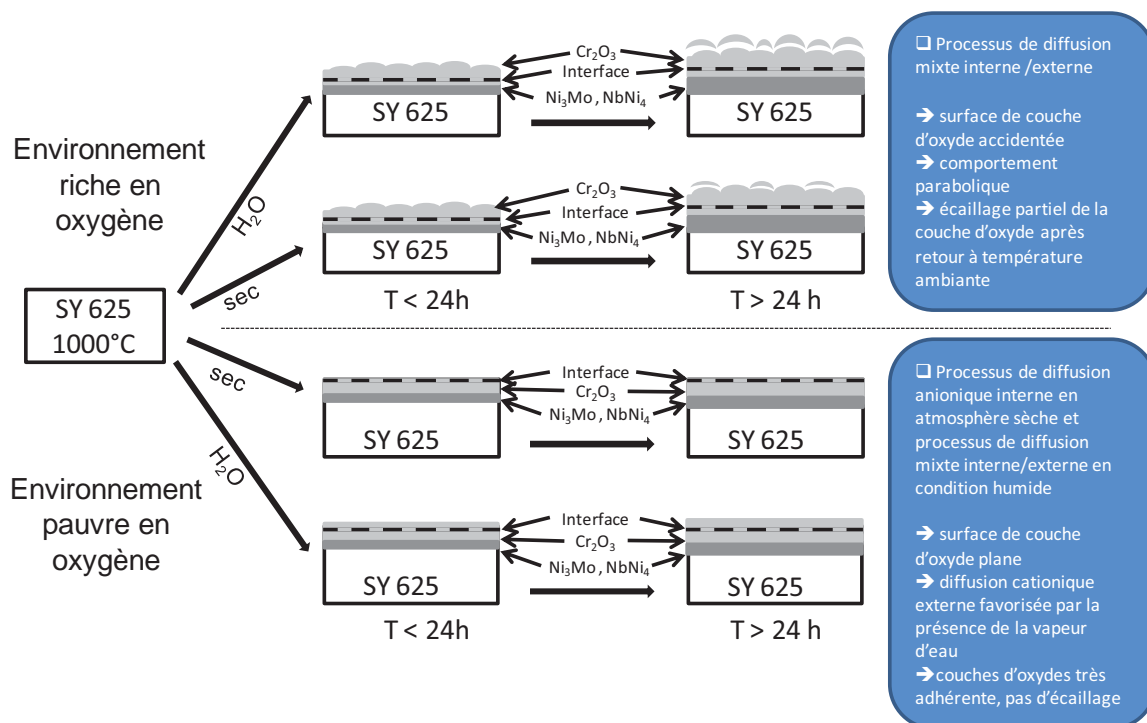


Figure VI.7 : Schéma résumant l'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation de l'alliage SY 625 à 1000°C en atmosphère riche ou pauvre en oxygène.

Il faut aussi noter qu'une compétition peut apparaître entre l'adsorption et la diffusion des différents gaz à la surface d'échantillons conduisant à la formation de chromine. Zheng a montré que sur le chrome pur oxydé à 900°C l'addition de N₂ au mélange CO-CO₂ conduit à la formation de Cr₂N en plus de Cr₂O₃ et Cr₇C₃ [Zheng 94]. Dans un mélange H₂/H₂O/N₂ conduisant à la même pression d'oxygène et N₂ à l'équilibre que le mélange CO/CO₂/N₂ on obtient une couche unique de chromine sans la formation de nitrures de chrome.

A noter qu'une couche de chromine formée sous air sec sur le chrome pur ne constitue pas une barrière à la diffusion de l'azote à cause de la fissuration spontanée [Jacob 02]. Lors de l'oxydation de l'alliage SY625 nous n'avons pas noté la formation de nitrures de chrome sous air ou sous azote par contre la bibliographie tend à montrer que la présence de vapeur d'eau peut bloquer la diffusion de l'azote dans une couche de chromine. Ceci n'est pas expliqué par Zheng [Zheng 94] mais le phénomène est sans doute dû au fait que les couches formées sous air ou sous CO/CO₂/N₂ présentent des fissurations spontanées alors que sous

atmosphère contenant H₂O la fissuration spontanée de la chromine ne se produit pas [Jacob 02]. Il a aussi été proposé par Young que la vapeur d'eau diffuse aux joints de grains de la chromine et affecte alors la diffusion des autres espèces moléculaires [Young 08].

D.5 Conclusion

Dans les atmosphères pauvres en oxygène nos résultats sont en accord avec la bibliographie qui propose que la couche de chromine est de type n. En présence de vapeur d'eau, le passage de la diffusion anionique à la diffusion mixte peut être dû au fait que la vapeur d'eau induise la présence de protons à l'intérieur des couches de chromine. Ceci conduit à augmenter le nombre de lacunes cationiques et améliore la diffusion du chrome [Henry 00].

E. Comportement en cyclage thermique et adhérence des couches

d'oxyde

A 900 et 1000°C les couches de chromine ne montrent pas de décollement après refroidissement à la suite des tests d'oxydation isotherme. Dans ces conditions, la présence de vapeur d'eau ne modifie pas le comportement de la couche d'oxyde. La bonne adhérence de la couche d'oxyde est alors attribuée à la présence de pics d'ancrage de la couche de chromine dans l'alliage. Ce phénomène peut être relié à la présence du molybdène dans l'alliage. En effet, d'autres auteurs ont montré que sur un alliage de type 316L la bonne adhérence de la couche de chromine formée à 900°C est liée à la présence du molybdène dans l'alliage [Buscail 08].

Dans cette dernière partie nous allons nous intéresser au comportement mécanique de l'alliage SY 625. Pour cela nous allons revenir sur le chapitre IV.D, relatif au comportement du SY 625 oxydé en condition cyclique à 1100°C sous air sec et humide. La température de 1100°C a été choisie pour le cyclage thermique parce que c'est la seule température pour laquelle une différence a été observée concernant l'adhérence des couches après oxydation isotherme sous air sec ou humide.

E.1 Interprétation des résultats obtenus

Nos résultats montrent que des différences apparaissent entre les cyclages réalisés sous air sec et sous air humide (7.5% H₂O) à 1100°C.

Dans les deux cas, dès le premier cycle d'oxydation, on forme de la chromine mais on a un léger écaillage sous air ambiant alors que la couche reste intacte en présence de vapeur d'eau. En revanche, une plus grande différence apparaît dès le deuxième cycle d'oxydation. Sous air sec, nous constatons un écaillage important associé à des pertes de masse, avec la présence d'une phase spinelle NiCr₂O₄ et de l'oxyde NiO. Lorsque l'on se trouve en présence de vapeur d'eau, l'écaillage apparaît seulement au 5^{ème} cycle et devient notable à partir du 6^{ème}. Nous observons alors l'apparition des nouvelles phases (NiCr₂O₄ et NiO). Cela se traduit par le fait **qu'en présence de vapeur d'eau la couche de chromine conserve son rôle protecteur pendant 6 cycles** d'oxydation alors qu'en condition sèche, elle le perd après le premier refroidissement. Ensuite, dans les deux cas, l'apparition d'un écaillage important est associée au début de l'oxydation catastrophique du nickel et du molybdène, ce qui conduit à la formation de NiMoO₄.

On peut ainsi dire que la vapeur d'eau joue un rôle important sur l'oxydation en condition cyclique du SY 625 sous air. On constate que la vapeur d'eau entraîne une nette amélioration de la tenue mécanique de la couche d'oxyde au cours des premiers cycles thermiques.

Dans la bibliographie, d'autres auteurs rapportent des comportements d'alliage améliorés par la présence de vapeur d'eau. Ainsi, Hussain [Hussain 94, Hussain 04] a montré que l'Hastelloy C-4 forme une couche protectrice dans une atmosphère contenant 100% de vapeur d'eau, ceci pour des températures comprises entre 600 et 1200°C alors que la couche d'oxydation s'écaille quand on est sous air.

Pour les couches d'oxyde à base de fer, il a été montré que l'adhérence de la couche est améliorée [Kofstad 88, Rahmel 65 (2), Tuck 69] lorsque la croissance se fait en présence de vapeur d'eau ce qui est la conséquence de l'amélioration de la plasticité de la couche d'oxyde. Par contre, une augmentation de la tendance à la fissuration de l'oxyde a été observée sur la chromine [Jianian 97] et les spinelles riches en chrome qui se forment sur les alliages Fe-Cr [Renusch 05]. Cet auteur a montré que la présence de vapeur d'eau entraîne une augmentation des émissions acoustiques (AE) qui sont directement associées à la fissuration de l'oxyde au cours du refroidissement.

En revanche, l'effet de la vapeur d'eau sur l'augmentation de la fissuration n'est pas observé sur deux alliages chromino-formeurs (HK40 et l'alliage 800H). Pour les alliages donnant des spinelles, l'émission acoustique a lieu au cours de la croissance de l'oxyde dans un milieu gazeux humide, ce qui démontre clairement que les contraintes de croissance de l'oxyde sont modifiées par la présence de vapeur d'eau. Il est ainsi possible, que la vapeur d'eau altère les propriétés mécaniques de certains oxydes, ou change le processus de croissance des oxydes. Dans certains cas, où l'on observe une augmentation de la vitesse d'oxydation en présence de vapeur d'eau, les différences de comportement observées entre atmosphère sèche et humide peuvent simplement être attribuées à une épaisseur plus grande de la couche.

E.2 Les propriétés mécaniques de la couche d'oxyde

La littérature apporte des données sur les propriétés mécaniques des couches d'oxyde formées en atmosphère sèche. Il y a seulement quelques informations sur les couches formées en atmosphères humides. Comme nous l'avons déjà vu dans ce chapitre la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante est rarement sans conséquences pour la couche d'oxyde (cinétique, morphologie, propriétés de diffusion...).

McElhaney et Ma [McElhaney 04] ont mis en évidence que la vapeur d'eau entraîne une augmentation de la fissuration de la silice. A la suite de l'incorporation d'eau, on assiste à une augmentation des contraintes en fond de fissure conduisant à une propagation plus rapide de celle-ci.

Otsuka [Otsuka 05] a réalisé des tests de flexion trois points à température ambiante, sur des échantillons d'alliages ferritiques pré-oxydés : 2% Cr (T22), 9% Cr (T91) et 12% Cr (T122). Les échantillons ont été oxydés en présence de vapeur entre 550 et 750°C afin d'examiner la fissuration et l'écaillage de la couche d'oxyde développée en présence de vapeur. La résistance à l'écaillage de la couche d'oxyde formée sur les aciers à 9 et 12% Cr est bien plus importante que celle qui caractérise les aciers avec 2% Cr.

Nagl et Evans [Nagl 93], ont observé qu'avec un acier doux oxydé à 550°C sous 2% de vapeur d'eau, dans l'air, la mesure de la contrainte à la rupture à la température de croissance de l'oxyde augmente légèrement (de 0,05%) lorsque la vitesse de déformation était réduite de 10^{-4} à 10^{-5} s⁻¹. Dans tous les cas la contrainte à la rupture diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde.

Berchtold [Berchtold 80] a étudié la déformation à haute température, des couches d'oxyde de fer s'étant développées sur des aciers avec 1% Cr et 0,5% Mo à 500°C sous air, pour des vitesses de déformation comprises entre $2,8 \cdot 10^{-9}$ et $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Les échantillons étaient chauffés par un courant électrique. La fissuration pouvait être observée *in situ* en utilisant un microscope. Pour une vitesse de déformation $\geq 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ aucune fissure n'a été détectée, même pour une contrainte de 2%. Ce comportement est principalement attribué au fluage de l'oxyde à ces faibles températures.

Il apparaît cependant, que les couches d'oxyde formées en présence de vapeur d'eau, sur les alliages base fer, accommodent mieux la déformation à température ambiante que celles formées en conditions sèches. Comme cela a été démontré par Schütze et Donchev [Schütze 04, Donchev 05], la fissuration des couches formées sur ces matériaux, est observée au cours de l'oxydation en atmosphère contenant de l'humidité. Il est donc possible que l'augmentation de la résistance à la rupture puisse être attribuée à la présence de telles fissures. L'absence de fissuration, au cours des tests de traction à haute température, pour de faibles vitesses de déformation, sous air humide, indique généralement que la relaxation a eu lieu par fluage [Berchtold 80].

E.3 Ecaillage et adhérence de la couche d'oxyde

Dieckmann [Dieckmann 05], au cours de son étude sur l'effet de la vapeur d'eau sur les processus de transport, a également considéré brièvement le phénomène d'adhérence. Il indique qu'avec les alliages au palladium contenant des particules internes d'oxyde, l'hydrogène introduit dans le système s'accumule préférentiellement à l'interface métal/oxyde [Huang 91, Kirchheim 03]. Ceci suggère donc que l'hydrogène puisse agir de la même façon lorsqu'il est présent dans d'autres systèmes et conduire à affaiblir l'interface métal/oxyde. Pour les alliages chromino-formeurs, l'hydrogène est présent, pourtant il y a peu de cas montrant une dégradation de l'adhérence de la couche. En revanche pour le cas de l'oxydation du chrome métallique, la diminution de l'adhérence de la couche est bien observée [Hänsel 03, Henry 00, Hultquist 00, Jacob 02]. Pour les alliages Fe-Cr, la présence de vapeur d'eau se traduit par une oxydation catastrophique du fer. Dans ce cas il est proposé que la couche de chromine initialement formée ne soit pas protectrice à cause de la présence de fissures dans la couche [Galerie 05, Jianian 97]. Ces fissures seraient imputables à l'effet de l'hydrogène ou des ions hydroxydes. Pour les systèmes Fe-Cr, pour lesquels l'oxydation catastrophique a lieu, il a été montré que la microstructure de la couche contient de nombreux vides [Ehlers 06, Jianian 97] et que l'écaillage est fréquent. Dieckmann

[Dieckmann 05] a étudié le système Cu/SiO₂ et a montré que la liaison O-H terminale de la silice était une liaison plus faible que la liaison O-O de la silice [Backhaus-Ricoult 02, Nagao 03]. Ceci soutient l'idée que l'adhérence peut être réduite lorsque de l'hydrogène, ou des espèces contenant de l'hydrogène, ségrégent à l'interface interne. Dieckmann [Dieckmann 05], a également suggéré que la ségrégation d'espèces contenant de l'hydrogène puisse être favorisée lorsque les interfaces sont sous contraintes de tension, et que cela favorise l'écaillage.

Nous trouvons peu de données sur l'adhérence des couches formées en atmosphère humide. Quelques informations qualitatives ont été rapportées par Hou et Saunders [Hou 05] sur la rupture des couches formées en présence de vapeur sur des aciers contenant 9% de Cr. Dans ce cas, les tests de traction effectués sur l'acier 9% Cr montrent une rupture cohésive, sachant que cette rupture a eu lieu à l'interface spinelle/magnétite ou à l'intérieur de la couche de magnétite dans laquelle des vides étaient présents.

Alors qu'il a été rapporté que l'adhérence de la couche se trouve réduite en atmosphère humide, il semble y avoir peu de données confirmant ces observations. Il est possible que nombre de ces observations soient plutôt la conséquence d'un changement de mécanisme de croissance de l'oxyde ou de la vitesse de l'oxydation, plutôt que d'un changement des propriétés mécaniques de la couche.

Dans le cas des alliages alumino-formeurs, la vapeur d'eau a généralement peu d'effet sur la vitesse de croissance ou la microstructure. Alors que les couches se fissurent en condition sèche, elles sont plus susceptibles de s'écailler en présence d'humidité. Comme l'a proposé Dieckmann [Dieckmann 05], l'entrée de l'humidité au travers des fissures peut altérer les liaisons à l'interface interne et provoquer l'écaillage.

Nos résultats montrent que la vapeur d'eau provoque une diminution de la taille des grains de chromine et une meilleure répartition des vides à l'intérieur de la couche. Young propose que la présence de H₂O_(ads) aux joints de grains de la chromine bloque les phénomènes de diffusion et empêche la croissance des grains [Young 08].

Conclusion :

Dans notre cas, on constate que la vapeur d'eau entraîne une amélioration de la tenue mécanique de la couche d'oxyde au cours des premiers cycles thermiques à 1100°C. On peut attribuer l'amélioration du comportement du SY 625 en présence d'un mélange air/vapeur d'eau, à la formation d'une couche d'oxyde plus plastique avec des grains plus petits et à une répartition des vides plus homogène au sein de la couche de chromine.

Conclusions

A. Influence de la température

Lors de l'oxydation de l'alliage SY625 il est possible de déterminer deux gammes de températures à savoir, 900, 1000°C d'une part et 1100°C d'autre part.

A.1 Influence de la température sur la nature des phases

Les couches d'oxyde formées à 900 et 1000°C, sont constituées d'une couche de chromine Cr_2O_3 et deux composés intermétalliques Ni_3Mo et NbNi_4 situés à l'interface métal/oxyde. En revanche, à 1100°C on retrouve une couche de chromine Cr_2O_3 en surface mais les intermétalliques sont remplacés par une couche d'oxyde mixte CrNbO_4 à l'interface métal/oxyde. La disparition des intermétalliques à 1100°C s'explique par le fait que le niobium de NbNi_4 s'oxyde pour donner l'oxyde mixte CrNbO_4 et que le molybdène contenu dans Ni_3Mo s'oxyde pour donner l'oxyde MoO_3 qui est un oxyde volatil.

A.2 Influence de la température sur la cinétique d'oxydation

Dans la gamme de température 900-1100°C, les cinétiques d'oxydation sont paraboliques ce qui indique que la diffusion dans la couche d'oxyde d'épaisseur croissante est l'étape limitant le processus d'oxydation. Les constantes paraboliques d'oxydation k_p augmentent avec la température. Les valeurs des énergies d'activation sont identiques sous air sec et sous air humide ($E_a = 340 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Elle est plus élevée que celle généralement rencontrée dans la littérature (entre 250 et 290 kJ.mol^{-1}) lorsque l'on forme une couche de chromine dans cette gamme de température. On peut attribuer la plus forte valeur de l'énergie d'activation au fait que la couche d'oxyde n'a pas toujours la même composition entre 900 et 1100°C. Elle est constituée de chromine à 900 et 1000°C. A 1100°C, la couche de chromine surmonte une couche supplémentaire de CrNbO_4 .

A.3 Influence de la température sur la morphologie des couches d'oxyde

Plus la température d'oxydation est élevée, plus on forme une couche d'oxyde épaisse. En revanche, au niveau de l'aspect superficiel, on ne note pas de différence significative concernant la taille des grains de la chromine pour un même milieu gazeux.

Dans la gamme de température 900 - 1000°C, on forme des couches d'oxyde plutôt fines et adhérentes. En revanche à 1100°C, on forme des couches épaisses qui présentent un écaillage après refroidissement. A 900 et 1000°C, la bonne adhérence de la couche de chromine est attribuée à la présence du molybdène dans l'alliage. En effet, le molybdène favorise l'oxydation interne du chrome ce qui entraîne un effet d'ancrage de la chromine dans l'alliage. En revanche, à 1100°C, la dégradation de l'adhérence de la couche d'oxyde peut s'expliquer par la formation de l'oxyde mixte CrNbO_4 qui n'adhère pas parfaitement à la chromine et que le molybdène n'est plus présent pour promouvoir la formation des pics d'ancrage de la chromine dans le métal.

B. Effet de la vapeur d'eau

B.1 Influence de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation

D'un point de vue cinétique, l'oxydation du SY 625 n'est pas influencée par la présence de la vapeur d'eau (que l'on soit à 7,5 ou 33% de vapeur d'eau). On notera, que dans nos

travaux, à 7.5 ou 33% de vapeur d'eau, l'effet de l'évaporation de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, ne semble pas avoir une influence significative concernant la vitesse de croissance de l'oxyde. Le phénomène de breakaway n'apparaît pas non plus. Ceci est dû au fait que les réserves en chrome de l'alliage ne deviennent pas suffisamment faibles pour que le nickel s'oxyde. A noter que l'appauvrissement de l'alliage ne peut pas conduire à l'oxydation du fer car il n'y en a quasiment pas dans l'alliage de départ (0.23% en masse). De plus, l'alliage SY625 ne contenant pas de manganèse (<0,006%), il ne faut pas non plus attendre la formation d'une couche d'oxyde composée d'un spinelle au manganèse MnCr_2O_4 , qui réduirait la volatilisation de la chromine.

B.2 Influence de la vapeur d'eau sur la composition des couches d'oxyde

La présence de la vapeur d'eau n'entraîne pas de changement de la nature des phases constituant la couche d'oxyde. Que l'on soit sous atmosphère sèche ou en présence de 7,5 ou 33% de vapeur d'eau (quel que soit la nature du gaz vecteur : air, argon, diazote, dioxygène), on forme à 900 et 1000°C, une couche de chromine et les intermétalliques Ni_3Mo et NbNi_4 se trouvent sous forme de nodules à l'interface couche/métal. A 1100°C, on forme toujours une couche de chromine mais les composés intermétalliques sont remplacés par une couche d'oxyde mixte de CrNbO_4 adhérente qui est d'autant plus épaisse que le milieu est plus humide.

Nous avons aussi pu remarquer que la présence de vapeur d'eau a entraîné l'apparition de porosités bien réparties sur toute l'épaisseur de cette couche. En atmosphère sèche nous obtenons des porosités concentrées dans la partie centrale de la couche d'oxyde. Concernant la taille des grains, l'oxydation en présence de vapeur d'eau entraîne la formation de grains de chromine plus petits.

B.3 Influence de la vapeur d'eau sur le mécanisme d'oxydation

On considère généralement qu'un mécanisme de Grotthus puisse expliquer le transport de l'eau dans la couche d'oxyde, grâce à un processus de « saut » de protons, dans lequel les protons situés sur les ions oxyde se déplacent par transfert d'un ion oxyde à un autre. Ainsi, le résultat net de la diffusion des protons est la « diffusion de l'eau », et si la vitesse de diffusion des protons est grande comparée à celle du métal ou de l'oxygène alors la « diffusion de l'eau » est aisée.

Nos résultats montrent que la vapeur d'eau a entraîné l'apparition de porosités bien réparties sur toute l'épaisseur de la couche de chromine. Ceci peut être expliqué par une augmentation de la concentration en lacunes cationiques et à une augmentation de la diffusion cationique dans la couche de chromine en présence de vapeur d'eau et des protons. La présence de protons peut aussi favoriser le transport de l'oxygène sous forme d'ion hydroxydes plus petits.

L'effet de la vapeur d'eau a aussi une conséquence sur **l'adhérence de la couche d'oxyde** au refroidissement. Dans la mesure où il y a moins d'accumulation de vides de façon localisée dans la couche d'oxyde ou à l'interface interne, en présence de vapeur d'eau, les couches d'oxyde avec une porosité bien répartie sont plus adhérentes.

C. Influence de la nature du gaz vecteur

En ce qui concerne la **nature des phases**, le fait de passer de l'air ambiant, à l'oxygène, à l'argon ou à l'azote n'entraîne pas la formation de phases nouvelles dans la couche d'oxyde. Sur le plan **cinétique**, le fait de passer d'un gaz vecteur à l'autre n'entraîne pas de changement de cinétique d'oxydation tant que l'on reste en atmosphère sèche. La teneur en oxygène (3 ppmV) est suffisante pour oxyder le chrome à ces températures. En revanche, le fait de travailler en atmosphère humide laisse apparaître une différence de comportement entre les **atmosphères riches en oxygène (air et oxygène)** et celles **pauvres en oxygène (argon et azote)**.

C.1 Atmosphères riches en oxygène

Sous atmosphère riche en oxygène, l'oxydation semble être gouvernée par une diffusion mixte interne/externe qui conduit à une couche de chromine qui présente des reliefs très accidentés. La diffusion mixte a été confirmée par le marquage à l'or sur des échantillons de SY 625 oxydés sous air ambiant et sous air ambiant contenant 7,5% de vapeur d'eau.

C.2 Atmosphères pauvres en oxygène

Dans les atmosphères pauvres en oxygène, nous avons mis en évidence que l'oxydation est limitée par une diffusion anionique interne ce qui conduit à une interface externe très lisse. La couche de chromine se comporte alors comme un semi-conducteur de type n.

Sous atmosphère pauvre en oxygène on forme des couches d'oxyde très adhérentes. De plus, la couche de chromine présente une texture (104) sur les diffractogrammes réalisés après une oxydation à 1100°C sous argon et sous azote sec. Nous pensons que les contraintes de compression dues à la croissance interne de la chromine sont relaxées par une orientation particulière de la chromine par rapport à l'interface réactionnelle. En présence de vapeur d'eau, la texture de la couche de chromine formée sur l'alliage SY625 n'est plus observée et on retrouve un processus de diffusion mixte.

C.3 Influence de la vapeur d'eau

Sous atmosphère riche en oxygène, le mode de diffusion reste mixte en présence de vapeur d'eau. Sous atmosphère pauvre en oxygène, on passe d'un régime anionique à un régime d'oxydation contrôlé par une diffusion mixte interne et externe lorsque l'on se trouve en présence de vapeur d'eau.

Dans les atmosphères pauvres en oxygène, nos résultats sont en accord avec la bibliographie qui propose que la couche de chromine est de type n. En présence de vapeur d'eau le **passage de la diffusion anionique à la diffusion mixte** peut être dû au fait que la vapeur d'eau induise la présence de protons à l'intérieur des couches de chromine. Ceci conduit à **augmenter le nombre de lacunes cationiques** et améliore la diffusion externe du chrome.

D. Comportement en cyclage thermique et adhérence des couches d'oxyde

Nos résultats montrent que des différences apparaissent entre les cyclages réalisés sous air sec et sous air humide (7.5% H₂O) à 1100°C. En présence de vapeur d'eau la couche de chromine conserve son rôle protecteur pendant plusieurs cycles d'oxydation alors qu'en condition sèche, elle le perd après le premier refroidissement. On peut attribuer l'amélioration du comportement du SY 625 en présence d'un mélange air/ vapeur d'eau, à la formation d'une couche d'oxyde plus plastique avec des grains plus petits et à une répartition des vides plus homogène au sein de la couche de chromine.

Perspectives

Ce travail constitue une étape importante dans l'étude développée sur le thème de l'effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température de l'alliage à base de nickel SY 625. Toutefois, un certain nombre d'essais complémentaires paraissent nécessaires aussi bien pour valider nos résultats que pour compléter l'étude. De plus, les résultats obtenus à l'issue de cette étude laissent présager des mécanismes d'oxydation complexes. La compréhension de ces mécanismes passe par l'utilisation d'outils de caractérisation adaptés. Nous envisageons donc pour la suite de cette étude le plan expérimental suivant :

- Réaliser des essais d'oxydation de l'alliage SY 625, avec les différents gaz vecteurs, en ATG équipée d'un module de production de gaz humide. Ceci, permettrait d'améliorer la précision des essais d'oxydation parfois réalisés de façon discontinue.
- Procéder à des analyses DRX *in situ* sous atmosphère pauvre et riche en oxygène sous atmosphère humide. Ceci permettrait d'avoir plus d'informations sur l'évolution de la nature et de la texture des phases présentes à haute température.

- Compléter les essais de cyclage thermique, par des essais à 900 et 1000°C sous différentes atmosphères (gaz sec et gaz humide).
- Vérifier le mode de diffusion des ions dans la couche d'oxyde par des marquages isotopiques à l'oxygène $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$. Ce type d'étude sera adapté au cas des atmosphères sèches riches en oxygène.
- Procéder à la détermination du type semiconductivité des couches d'oxyde formées dans les environnements gazeux riches ou pauvres en oxygène (secs ou humides).
- Réaliser des essais complémentaires pour quantifier plus précisément la part de l'évaporation de la chromine en atmosphère sèche et humide (sous forme d'oxyhydroxyde et d'oxyde de chrome (VI)).
- Etudier une nuance de l'alliage sans molybdène, afin de préciser les effets de cet élément sur l'ancrage des couches d'oxyde.
- Réaliser des essais sur d'autres alliages à base de nickel, afin de déterminer si les interprétations des résultats obtenus sur le SY 625 peuvent être généralisées.
- De plus, il serait intéressant de déterminer à partir de quelle teneur en fer dans un alliage base nickel le phénomène de breakaway pourrait apparaître.

Références bibliographiques

[A]

- [Akermark 97] T. Akermark, G. Hultquist, *Oxidation of Metals*, 47, (1997) 117-137.
- [Anghel 04] C. Anghel, E. Hörnlund, G. Hultquist, M. Limbäck, *Applied Surface Science*, 233, (2004) 392-401.
- [Anghel 06] C. Anghel, G. Hultquist, Q. Dong, J. Rundgren, I. Saeki, M. Limbäck, *Materials Science Forum*, (2006) 93-102 ; 522-523.
- [Armitt 78] J. Armitt, D.R. Holmes, M.I. Manning, D.B. Meadowcroft, E. Metcalfe, EPRI Report FP-686 (1978).
- [Asteman 00] H. Asteman, J.E. Svensson, M. Norell, L.G. Johansson, *Oxidation of Metals*, 54, 1/2, (2000) 11-26.
- [Asteman 02 (1)] H. Asteman, J.E. Svensson, L.G. Johansson, *Oxidation of Metals*, 57, 3/4, (2002) 193-216.
- [Asteman 02 (2)] H. Asteman, J.E. Svensson, L.G. Johansson, *Corrosion Science*, 44, (2002) 2635-2649.
- [Atkinson 03] K.J.W. Atkinson, R. Grimes, M.R. Levy, Z.L. Coull, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, (2003) 3059-3070.

[B]

- [Backhaus-Ricoult 02] M. Backhauss-Ricoult, L. Samet, M. Thomas, M.F. Trichet, D. Imhoff, *Acta Materialia*, 50, (2002) 4191-4204.
- [Berchtold 80] L. Berchtold, H.G. Sockel, B. Ilchner, *Metal Society*, (1980) 927-941.
- [Berthod 05] P. Berthod, *Oxidation of Metals*, 64 (2005) 235-252.
- [Buscail 08] H. Buscail, S. El Messki, F. Riffard, S. Perrier, R. Cueff, E. Caudron, C. Issartel, *Mat. Chem. Phys.*, 111, (2008) 491.

[C]

- [Cheng 06] S.Y. Cheng, S.L. Kuan, W.T. Tsai, *Corrosion Science*, 48, (2006) 634-649.

[D]

- [Davies 05] H. Davies, A. Dinsdale, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 15-25.
- [Dieckmann 93] R. Dieckmann, *Philosophical Magazine*, 68, (1993) 725-745.
- [Dieckmann 05] R. Dieckmann, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 93-103.
- [Donchev 05] A. Donchev, H. Fietzek, V. Kolarik, D. Rensch, M. Schütze, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 139-146.
- [Douglass 96] D.L. Douglass, P. Kofstad, A. Rahmel, G.C. Wood, *Oxidation of Metals*, 45, 5/6, (1996) 529-545.

[E]

- [Ehlers 06] J. Ehlers, D.J. Young, E.J. Smaardijk, A.K. Tyagy, H.J. Penkalla, L. Singheiser, *Corrosion Science*, 48, (2006) 3428-3454.
- [Engel 00] W. Engel, H. Fietzek, M. Hermann, V. Kolarik, *Journal of Physics IV*, 10, (2000) 497.

- [England 99] D.M. England, A.V. Virkar, *Journal of the Electrochemical Society*, 146, (1999) 3196-3202.
- [England 01] D.M. England, A.V. Virkar, *Journal of the Electrochemical Society*, 148, (2001) A330-A338.
- [Essuman 08] E. Essuman, G.H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, T. Norby, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Corrosion Science*, 50, (2008) 1753.
- [Evans 95 (1)] H.E. Evans, *International Materials Reviews*, 40, (1995) 1-40.
- [Evans 95 (2)] H.E. Evans, J.R. Nicholls, S.R.J. Saunders, *Solid State Phenomena* 41, (1995) 137-156.
- [Evans 05] H.E. Evans, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 155-166.

[F]

- [Fujii 64] C.T. Fujii, R.A. Meussner, *Journal of the Electrochemical Society*, 111, 11, (1964) 1215-1221.
- [Fukumoto 01] M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi, T. Narita, *Oxidation of Metals*, 55, 5/6, (2001) 401-422.

[G]

- [Galerie 05] A. Galerie, S. Henry, Y. Wouters, M. Mermoux, J.P. Petit, L. Antoni, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 105-112.
- [Garcia Vargas 04] M.J. Garcia Vargas, L. Lelait, V.Kolarik, H. Fietzek, M. Juez-Lorenzo, *Materials Science Forum*, 461-464, (2004) 823-830.
- [Gomes 02] G.D. Gomes, R.A. Dominguez, J. Castaing, F. Millot, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63, (2002) 185-191.

[H]

- [Haab 01] F. Haab, Buhrmester, M. Martin, *Solid State Ionics*, 141-142, (2001) 289-293.
- [Halvarsson 06] M. Halvarsson, J.E. Tang, H. Asteman, J.E. Svensson, L.G. Johansson, *Corrosion Science*, 48, (2006) 2014-2035.

- [Hänsel 03] M. Hänsel, W.J. Quadackers, D.J. Young, *Oxidation of Metals*, 59, 3/4, (2003) 285-301.
- [Hansson 05] K. Hansson, J.E. Tang, M. Halvarsson, R. Pompe, M. Sundberg, J.E. Svensson, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, (2005) 1-11.
- [Haugrud 03] R. Haugrud, *Corrosion Science*, 45, (2003) 211-235.
- [Hayashi 01] S. Hayashi, T. Narita, *Oxidation of Metals*, 56, 3/4, (2001) 251-270.
- [Hayashi 02] S. Hayashi, T. Narita, *Oxidation of Metals*, 58, 3/4, (2002) 319-330.
- [Henrich 94] V.E. Henrich, P.A. Cox, Cambridge University Press, (1994).
- [Henry 00] S. Henry, J. Mougins, Y. Wouters, J.P. Petit, A. Galerie, *Materials at High Temperature*, 17, (2000) 231-234.
- [Holcomb 06] G.R. Holcomb, D.E. Alman, *Scripta Materialia*, 54, (2006) 1821-1825.
- [Holt 94 (1)] A. Holt, P. Kofstad, *Solid State Ionics*, 69, (1994) 127-136.
- [Holt 94 (2)] A. Holt, P. Kofstad, *Solid State Ionics*, 69, (1994) 137-143.
- [Holt 97] A. Holt, P. Kofstad, *Solid State Ionics*, 100, (1997) 201-209.
- [Holt 99] A. Holt, P. Kofstad, *Solid State Ionics*, 117, (1999) 21-25.
- [Hou 05] P.Y. Hou, S.R.J. Saunders, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 121-129.
- [Huang 91] X.Y. Huang, W. Mader, R. Kirchheim, *Acta Metallurgica et Materialia*, 39 (5), (1991) 893-907.
- [Hultquist 00] G. Hultquist, B. Tveten, E. Hörnlund, *Oxidation of Metals*, 54, 1/2, (2000) 1-10.
- [Hultquist 06] G. Hultquist, P. Szakalos, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 55, (2006) 131-146.
- [Hussain 94] N. Hussain, K.A. Shahid, I.H. Khan, S. Rahman, *Oxidation of Metals*, 41, (1994) 251-270.
- [Hussain 95] N. Hussain, K.A. Shahid, I.H. Khan, S. Rahman, *Oxidation of Metals*, 43, (1995) 363.
- [Hussain 04] N. Hussain, A.H. Qureshi, K.A. Shahid, N.A. Chughtai, F.A. Kalid, *Oxidation of Metals*, 61, 5/6, (2004) 355-364.

[I]

- [Indacochea 01] J.E. Indacochea, J.L. Smith, K.R. Liyko, E.J. Karell, A.G. Raraz, *Oxidation of Metals*, 55, (2001) 1.

[J]

- [Jacob 02] Y.P. Jacob, V.A.C. Haanappel, M.F. Stroosnijder, H. Buscail, P. Borchardt, *Corrosion Science*, 44, (2002) 2027-2039.
- [Jianian 97] S. Jianian, Z. Longjiang, L. Tiefan, *Oxidation of Metals*, 48, 3/4, (1997) 347-356.
- [Johnson 00 (1)] J.R.T. Johnson, I. Panas, *Inorganic Chemistry*, 39, (2000) 3181-3191.
- [Johnson 00 (2)] J.R.T. Johnson, I. Panas, *Inorganic Chemistry*, 39, (2000) 3192-3204.

[K]

- [Khalid 00] F.A. Khalid, S.E. Benjamin, *Oxidation of Metals*, 54, (2000) 63.
- [Kirchheim 03] R. Kirchheim, A. Pundt, T. Al-Kassab, F. Wang, C. Kluthe, *Z Metallkd*, 94 (3), (2003) 266-271.
- [Kochubey 06] V. Kochubey, D. Naumenko, E. Wessel, J. Le Coze, L. Singheiser, H. Al-Badairy, G.J. Tatlock, W.J. Quadackers, *Materials Letters*, 60, (2006) 1654-1658.
- [Kofstad 88] P. Kofstad, *Elsevier Applied Science*, (1988) High temperature corrosion.
- [Kofstad 95] P. Kofstad, *Oxidation of Metals*, 44, (1995) 3-27.

[L]

- [Larring 03] Y. Larring, R. Haugrud, T. Norby, *Journal of the Electrochemical Society*, 150, (2003) B374-B379.
- [Larsson 01] K. Larsson, H. Bjökman, K. Hjort, *Journal of Applied Physics*, 90, (2001) 1026-1034.

[M]

- [Mansel 96] R.I. Mansel, *Principals of adsorption and reaction on solid surface*, New York : John Wiley & Sons, Inc ; (1996).
- [McElhaney 04] K.W. McElhaney, Q. Ma, *Acta Materialia*, 52, (2004) 3621-3629.

- [Mevrel 87] R. Mevrel, R.Pichoir, *Materials Science and Engineering*, 88, (1984) 1-9.
- [Mikkelsen 03] L. Mikkelsen, S. Linderot, *Materials Science and Engineering*, A361, (2003) 198-212.
- [Milewska 04] A. Milewska, M.P. Hierro, J.A. Trilleros, F.J. Bolivar, F.J. Perez, *Materials Science Forum*, (2004) 321-326 ; 461-464.
- [Minervini 99] L. Minervini, R.W. Grimes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60, (1999) 235-245.
- [Monceau 04] D. Monceau, D. Poquillon, *Oxidation of metals*, 61, 1/2, (2004) 143-163.
- [Monteiro 06] M.J Monteiro, S. Saunders, F.C.R. Assunção, *Proceedings of ABM 2006*, (2006) 128-137.

[N]

- [Nagao 03] K. Nagao, J.B. Neaton, N.W. Ashcroft, *Physical Review B*, 68, (2003) 125403-1-3-8.
- [Nagl 93] M. Nagl, W.T. Evans, D.J. Hall, S.R.J. Saunders, *Journal of Physics IV*, 3, (1993) 933-941.
- [Nakagawa 03] K. Nakagawa, Y. Matsunaga, T. Yanagisawa, *Science Reviews*, (2003) 67-72.
- [Nguyen 09] C. T. Nguyen, *Thèse de Doctorat (2009) Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France*, p102.
- [Nishimura 05] N. Nishimura, N. Komai, Y. Hirayama, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 3-10.
- [NIST] National Institute of Standards and Technology,
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>.
- [Norby 93] T. Norby, *Journal of Physics*, 3, (1993) 99-106.

[O]

- [Opila 04] E.J. Opila, *Materials Science Forum*, (2004) 461-464, 765-774.

- [Othman 09] N. K. Othman, N. Othman, J. Zhang, D. J. Young, *Corrosion Science*, 51, 12 (2009) 3039 – 3049.
- [Othman 10] N. K. Othman, J. Zhang, D. J. Young, *Corrosion Science* 52 (2010) 2827–2836.
- [Otsuka 05] N. Otsuka, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 131-138.

[P]

- [Peng 05] X. Peng, J. Yan, Y. Zhou, F. Wang, *Acta Materialia*, 53, (2005) 5079-5088.
- [Perez 98] F.J. Perez, E. Otero, M.P. Hierro, C. Gomez, F. Pedraza, J.L. De Segovia, E. Roman, *Surface and Coatings Technology*, 108-109, (1998) 127.
- [Pieraggi 87] B. Pieraggi, *Oxidation of metals*, 27, 3-4 (1987) 177-185.
- [Pieraggi 05] B. Pieraggi, C. Rolland, P. Bruckel, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 61-68.
- [Poquillon 03] D. Poquillon, D. Monceau, *Oxidation of metals*, 59, 3/4, (2003) 409-431.

[Q]

- [Qiang 09] Z. Qiang, T. Rui, Y. Kaiju, L. Xin, Z. Lefu, *Corrosion Science*, 51, (2009) 2092
- [Quadackers 05] W.J. Quadackers, P.J. Ennis, J. Zurek, M. Michalik, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 47-60.

[R]

- [Rahmel 65 (1)] A. Rahmel, *Corrosion Science*, 5, (1965) 815-820.
- [Rahmel 65 (2)] A. Rahmel, J. Tobolski, *Corrosion Science*, 5, (1965) 333-346.
- [Raynaud 84] G.M. Raynaud, R.A. Rapp, *Oxidation of Metals*, 21, (1984) 89-102.
- [Renusch 05] D. Renusch, M. Schütze, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 34-45.

[S]

- [Saunders 06] S.R.J. Saunders, L.N. McCartney, *Materials Science Forum*, (2006) 119-128 ; 522-523.
- [Schütze 97] M. Schütze, *Protectiv oxide scales and their breakdown*, (1997) Chichester : Wiley.
- [Schütze 00] M. Schütze, *Proc. Euroconference 2000 ProEnMach*, Clausthal-Zellerfeld, Germany, (20-22 juillet 2000).
- [Schütze04] M. Schütze, D. Renusch, M. Schorr, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 39, (2004) 157-166.
- [Schütze 05] M. Schütze, D. Renusch, M. Schorr, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 113-120.
- [Segerdahl 05] K. Segerdahl, J.E. Svensson, M. Halvarsson, I. Panas, L.G. Johansson, *Materials at High Temperature*, 22, (2005) 69-78.
- [Srisrual 09] A. Srisrual, S. Coindeau, A. Galerie, J.-P. Petit, Y. Wouters, *Corrosion Science*, 51, 3, (2009) 562-568.

[T]

- [Tallman 67] R.L. Tallman, E.A. Gulbransen, *Journal of the Electrochemical Society*, 114, (1967) 1227-1230.
- [Tan 08] L. Tan, X. Ren, K. Sridharan, T.R. Allen, *Corrosion Science*, 50, (2008) 3056.
- [Tedmon 66] C.S. Tedmon, *Journal of the Electrochemical Society*, 8, (1966) 113-766.
- [Tsai 95] S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, *Oxidation of Metal*, 43 (1995) 581-602.
- [Tsai 96] S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, *Materials Science and Engineering*, A212 (1996) 6-13.
- [Tuck 69] C.W. Tuck, M. Odgers, K. Sachs, *Corrosion Science*, 9, (1969) 271-285.
- [Tveten 01] B. Tveten, G. Hultquist, D. Wallinder, *Oxidation of Metals*, 55, 3/4, (2001) 279-289.

[W]

- [Wagner 52] C. Wagner, *Journal of the Electrochemical Society*, 99, 10, (1952) 369-380.
- [Wang 06] X. Wang, L.F. Wang, M.L. Zhu, J.S. Zhang, M.K. Lei, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 16, (2006) s676.
- [Wood 70] G.C. Wood, I.G. Wright, T. Hodgkiess, D.P. Whittle, *Werkstoffe und Korrosion*, 21, (1970) 900-910.
- [Wouters 08] Y. Wouters, A. Galerie, J.P. Petit, *Materials science forum*, 595-598, 2, (2008) 1181-1188.

[Y]

- [Yamauchi 03] A. Yamauchi, K. Kurokawa, H. Takahashi, *Oxidation of Metals*, 59, 5/6, (2003) 517-527.
- [Yang 04] Z. Yang, M.S. Walker, P. Singh, J.W. Stevenson, T. Norby, *Journal of the Electrochemical Society*, 151, (2004) B669-B678.
- [Yang 05] Z. Yang, G. Xia, P. Singh, J.W. Stevenson, *Solid State Ionics*, 176, (2005) 1495-1503.
- [Ying 07] W. Ying, N. Toshio, *Surface and Coatings Technology*, 202, (2007) 40.
- [Young 08] D.J. Young "High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals", Elsevier, Oxford, (2008) p483.

[Z]

- [Zheng 94] X.G. Zeng, D.J. Young, *Oxidation of Metals*, 42, (1994) 163-190.
- [Zhou 02] C. Zhou, J. Yu, S. Gong, H. Xu, *Surface and Coatings Technology*, 161, (2002) 86-91.
- [Zurek 05] J. Zurek, M. Michalik, F. Schmitz, T.U. Kern, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Oxidation of Metals*, 63, 5/6, (2005) 401-422.
- [Zurek 08] J. Zurek, D.J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H.J. Penkalla, L. Niewolak, W.J. Quadackers, *Materials Science and Engineering*, A477, (2008) 259.

RESUME : Ce travail s'inscrit dans un cadre de recherche qui a pour objectif essentiel l'étude de l'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température d'un alliage formeur de Cr_2O_3 à base de nickel. L'alliage étudié pour cette étude est le SY 625. L'originalité de cette étude repose sur l'utilisation d'un montage expérimental, mis en œuvre au laboratoire. Ce montage appelé « montage vapeur d'eau » permet de réaliser l'oxydation du SY 625 à haute température (900-1100°C) en présence de vapeur d'eau (7,5 et 33% de vapeur d'eau) avec différents gaz vecteurs (oxygène, air, argon et azote) en conditions isotherme ou cyclique. Les résultats cinétiques obtenus sous air, ne montrent pas de différences notables que l'oxydation soit réalisée en conditions sèche ou humide (quelque soit le taux de vapeur d'eau). Les résultats n'ont pas montré de breakaway pour les durées d'oxydation allant jusqu'à 48 heures. Ceci est attribué au fait qu'il n'y a pas formation d'oxydes de fer sachant que l'alliage contient seulement 0,23% en masse de fer. Les résultats de DRX montrent la formation des mêmes phases quel-que-soit le gaz vecteur utilisé (en atmosphère sèche ou humide). A 900 et 1000°C, l'oxyde Cr_2O_3 est détecté ainsi que deux composés intermétalliques : Ni_3Mo et NbNi_4 . En revanche à 1100°C, l'oxyde Cr_2O_3 est toujours présent mais les composés intermétalliques sont oxydés pour donner un oxyde mixte CrNbO_4 . L'oxydation du molybdène au dessus de 1000°C conduit à la formation de MoO_3 qui est un oxyde volatil. Les analyses morphologiques, ont montré la présence de couches de chromine plus plastiques avec une porosité répartie sur toute l'épaisseur de la couche pour les essais réalisés en présence de vapeur d'eau. Les couches d'oxyde sont alors plus adhérentes. Ceci a été confirmé par des essais d'oxydation en conditions cycliques, qui ont montré notamment à 1100°C, une meilleure tenue mécanique de la couche d'oxyde en présence de vapeur d'eau. Les tests d'oxydation en présence d'un marquage à l'or a aussi permis de mettre en évidence un mécanisme d'oxydation mixte pour les oxydations réalisées en atmosphères riche en oxygène que l'on soit sous atmosphère sèche ou humide. En revanche, le marquage à l'or a montré la présence d'un mécanisme d'oxydation interne pour les atmosphères pauvre en oxygène, avec des couches d'oxydes présentant une adhérence parfaite. Le fait d'ajouter de la vapeur d'eau à ces atmosphères pauvres en oxygène, entraîne la réapparition d'un mécanisme de diffusion mixte.

ABSTRACT : This work is a part of a research project which has for essential objective the study of water vapor influence in high temperature oxidation for a chromia forming nickel base alloy. Alloy studied for this study is the SY 625. Originality of this study is based on an experimental assembly use, create in the laboratory. This assembly called "water vapor assembly" is used for realized SY 625 high temperature oxidation (900-1100°C) in presence of water vapor (7,5 and 33 vol. % water vapor) with various carriers gas (oxygen, air, argon and nitrogen) in isothermal and cyclic conditions. The kinetic results obtained under air, do not show considerable differences that the oxidation is realized in dry or wet conditions (with the various water vapor rate). The results do not show breakaway for the oxidation durations going to 48 hours. This is attributed to the fact that there is no formation of oxides iron knowing that the alloy contains only 0,23 mass % of iron. The XRD results show the formation of the same phases which is the carrier gas used (in dry or wet atmosphere). At 900 and 1000°C, the Cr_2O_3 oxide is detected with two intermetallic compounds : Ni_3Mo and NbNi_4 . On the other hand at 1100°C, the oxide Cr_2O_3 is always present but the intermetallic compounds are oxidized to give a mixed oxide CrNbO_4 . The oxidation of the molybdenum above 1000°C leads to the formation of MoO_3 which is a volatile oxide. The morphological analyses, showed the presence of more plastic chromia layers with a distributed porosity on all the thickness of the layer for the test realized in water vapor presence. The oxide layers are then more adherents. This was confirmed by oxidation test in cyclic conditions, which showed in particular at 1100°C, a better mechanical behavior of oxide layer in water vapor presence. The oxidation tests with gold marker experiments are also showed a mixed oxidation mechanism for the oxidations realized in rich oxygen atmospheres under dry or wet atmosphere. On the other hand, gold marker experiments showed the presence of an internal oxidation mechanism for poor oxygen atmospheres, with oxides layers showing a perfect adhesion. The fact of adding water vapor to these poor oxygen atmospheres, lead to the reappearance of a mixed diffusion mechanism.

DISCIPLINE : Chimie-Physique

MOTS CLEF : Nickel base alloy, SY 625, water vapor, high temperature oxidation, isothermal and cyclic oxidation, Nitrogen, Argon, Oxygen, Air, diffusion mechanism, *in situ* X-ray diffraction.

INTITULE et ADRESSE DU LABORATOIRE : Laboratoire Vellave sur l'Elaboration et l'Etude des Matériaux (LVEEM – EA 3864) – 8 rue J.B. Fabre – BP 70219 – 43006 Le Puy en Velay Cedex, France.