



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DU GÉNIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

MÉMOIRE DE MAGISTER

SPÉCIALITÉ : GÉNIE MÉCANIQUE
OPTION : SCIENCES DES MATÉRIAUX

THÈME

Caractérisation de l'acier inoxydable X5CrNi18-10 et étude de son
oxydation à température.

PRÉSENTÉ PAR

AMY Zahia

Devant le jury d'examen composé de :

| | | | |
|----------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|
| Mr. AIT TAHAR Kamal | Professeur | U.M.M.T.O | Président |
| Mr. AZEM Said | Professeur | U.M.M.T.O | Rapporteur |
| Mr. HALEM Nacer | professeur | U.M.M.T.O | Examineur |
| Mr. BILEK Ali | Maitre de conférences A | U.M.M.T.O | Examineur |

Année 2013

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Elaboration et Caractérisation des Matériaux et Modélisation (LEC2M) de l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à Monsieur le Professeur AZEM Saïd de m'avoir proposé ce sujet et consenti tant d'efforts et de temps pour diriger ce travail de si près et de m'initier à la recherche.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Monsieur NECHICHE Madjid, Maître Assistant à l'UMMTO, pour ses précieux conseils et ses encouragements. Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur AMIROUCHE Saïfi ingénieur physicien, responsable du MEB, pour sa disponibilité et son aide précieuse en microscopie électronique à balayage.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Ait TAHAR Kamal enseignant au département de génie civil de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Je remercie également Monsieur le Professeur HALEM Nacer, enseignant au département de chimie pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur BILEK Ali, Maître de conférences au département de Génie Mécanique, d'avoir accepté de prendre part au jury.

Que les enseignants de l'Université Mouloud MAMMERY, en particulier ceux qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de mes remerciements. Que tout le personnel du laboratoire SDM du département de Génie mécanique et mes collègues de promotion et de laboratoire soient remerciés pour leurs encouragements et leur sympathie.

Mes vifs remerciements vont également à ma famille, mon mari pour leurs soutiens, compréhension et patience tout au long de mon cursus.

Enfin, que toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail trouvent ici ma profonde reconnaissance.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A la mémoire de ma mère qui n'a pas cessé de croire en moi, malgré ton absence

je te dois tous mes remerciements

A Mon cher mari

A tous mes amis (e)

A toute ma famille.

Sommaire

| | |
|-------------------|----|
| Introduction..... | 01 |
|-------------------|----|

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les aciers inoxydables

| | |
|---|----|
| I. 1. Introduction..... | 03 |
| I. 2. Historique des aciers inoxydables..... | 04 |
| I. 3. Propriétés et applications..... | 04 |
| 1.3.1. Propriétés de mise en forme..... | 05 |
| 1.3.2. Propriétés physiques..... | 05 |
| 1.3.3 Propriétés mécaniques..... | 05 |
| 1.3.4. Propriété électrique..... | 05 |
| 1.3.5. Propriétés magnétiques | 05 |
| I.4. Composition et structure des aciers inoxydables..... | 06 |
| I.5. Fabrication des aciers inoxydables..... | 06 |
| I.6. Les diagrammes de phases..... | 06 |
| I. 6.1. Phases de référence..... | 07 |
| I. 6.2. Diagramme Fe-Cr..... | 07 |
| I. 6.3. Le système Fe-Cr-Ni..... | 10 |
| I. 6.3.1. Diagramme Fe-Ni..... | 10 |
| I. 6.3.2. Diagramme Fe-Cr-Ni..... | 11 |
| I. 6.3.3. Section isotherme du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni..... | 12 |
| I. 6.4. Le système Fe-C-Cr..... | 13 |
| I. 7. Influence des éléments d'addition..... | 13 |
| I. 7.1. Les éléments alphagènes..... | 14 |
| I. 7. 2. Les éléments gammagènes..... | 15 |
| I. 8. Les notions de chrome et de nickel équivalents | 17 |
| I. 8.1. Diagramme de Schaeffler..... | 17 |
| I. 8.2. Diagramme de Pryce et Andrew..... | 19 |
| I. 9. Classification des aciers inoxydables..... | 19 |
| I. 9.1. Aciers inoxydables ferritiques..... | 20 |
| I. 9.2. Les aciers inoxydables martensitiques..... | 20 |
| I. 9.3. Les aciers inoxydables austénitiques..... | 21 |

| | |
|--|----|
| I. 9.4. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques..... | 22 |
| I. 9.5. Aciers inoxydables à durcissement par précipitation..... | 23 |
| I. 10. Désignation des aciers inoxydables..... | 23 |
| I. 11. Traitements thermiques des aciers inoxydables..... | 23 |
| I. 12. La passivation des aciers inoxydables..... | 24 |
| I. 12.1. Le film d'oxyde..... | 24 |
| I. 12.2. Stabilité du film passif..... | 25 |
| I. 12.3. Propriétés des films passifs sur les aciers inoxydables..... | 25 |
| I.13. Les aciers inoxydables austénitiques..... | 25 |
| I.13.1. Composition chimique et additions..... | 25 |
| I.13.2. Propriétés des aciers inoxydables austénitiques..... | 27 |
| I.13.3. Classement des aciers inoxydables austénitiques..... | 27 |
| I.13.4. La nuance de base des aciers inoxydables (X5CrNi18-10)..... | 28 |
| I.13.5. Traitements thermiques des aciers inoxydables austénitiques..... | 29 |
| I.13.5.1. Traitement d'hypertrempe..... | 29 |
| I.13.5.2. Traitement antiferrite..... | 30 |
| I.13.5.3. Traitement thermomécanique..... | 31 |
| I.13.6. Propriétés des films passifs sur les aciers inoxydables austénitiques..... | 31 |
| Chapitre II : Comportement à l'oxydation à haute température des aciers inoxydables | |
| II.1. Généralités sur la corrosion des métaux..... | 32 |
| II.1.1. Introduction..... | 32 |
| II.1.2. Les étapes de corrosion..... | 32 |
| II.1.3. Aspects thermodynamiques de l'oxydation..... | 33 |
| II.1.4. Diagramme d'Ellingham-Richardson et stabilité des oxydes..... | 35 |
| II. 2. Oxydation à haute température..... | 36 |
| II. 2.1. Introduction..... | 36 |
| II. 2.2. Aspects cinétiques de l'oxydation..... | 37 |
| II. 2.2.1. L'adsorption..... | 37 |
| II. 2. 2. 2. La germination..... | 38 |
| II. 2. 2. 3. La diffusion..... | 38 |
| a) Les mécanismes de diffusion..... | 38 |
| b) La diffusion dans les couches d'oxydes..... | 39 |

| | |
|---|----|
| II. 2.3. Les lois cinétiques d'oxydation..... | 40 |
| II. 3. L'oxydation des aciers inoxydables et le film passif..... | 43 |
| II. 3. 1. Généralités..... | 43 |
| II. 3. 2. Résistance à l'oxydation des aciers inoxydables..... | 44 |
| II.3.2.1. Oxydation du fer..... | 45 |
| II.3.2.2. Oxydation des alliages..... | 50 |
| II.3.2.3. Oxydation des alliages fer-chrome (aciers inoxydables)..... | 52 |
| II.3.2.4. Oxydation des alliages Fe-Cr-Ni..... | 53 |
| II.3.3. Les étapes d'oxydation des aciers inoxydables..... | 53 |
| II.3.4. Les types d'oxydes formés sur les aciers inoxydables..... | 54 |
| II.3.5. Cinétique d'oxydation des aciers inoxydables..... | 54 |
| II.3.6. Influence du silicium sur la couche d'oxyde..... | 55 |
| Chapitre III : La calorisation des aciers inoxydables | |
| III.1. Introduction..... | 57 |
| III.2. Généralités sur l'aluminium..... | 57 |
| III.2.1. Propriétés de l'aluminium..... | 58 |
| III.3. L'alumine et ces propriétés..... | 59 |
| III.3.1. Les formes allotropiques de l'alumine..... | 59 |
| III.3.2. Les propriétés de l'alumine..... | 61 |
| III.3.3. Structure du film d'oxyde d'aluminium naturel..... | 62 |
| III.4. Les procédés de calorisation..... | 63 |
| III.4.1 Introduction..... | 63 |
| III.4.2 Préparation des surfaces à caloriser..... | 63 |
| III.4.3. Calorisation en phase gazeuse..... | 65 |
| III.4.3.1. Constituants du mélange..... | 66 |
| III.4.4. Calorisation en présence des feuilles d'aluminium..... | 67 |
| III.4.5 .Calorisation en phase liquide..... | 68 |
| III.4.5.1. Constituants du bain de calorisation..... | 68 |
| III.4.5.2. Influence de l'aluminium pur..... | 69 |
| III.4.5.3. Influence de l'ajout du silicium..... | 69 |
| III.5. Diagramme de phase Fe-Al..... | 70 |
| III.5.1. formation des composés intermétalliques..... | 70 |
| III.5.2. Structures et propriétés des composés intermétalliques..... | 72 |
| III.6. La couche de calorisation..... | 73 |

| | |
|---|----|
| III.6.1. Morphologie de la couche de calorisation..... | 73 |
| III.6.2. Epaisseur de la couche de calorisation..... | 75 |
| III.7. Résistance à l'oxydation de la couche de calorisation..... | 76 |

Partie II : Partie expérimentales

Chapitre IV : Techniques expérimentales et de caractérisation

| | |
|--|----|
| IV.1. Introduction..... | 78 |
| IV.2. Techniques expérimentales..... | 78 |
| IV.2.1. Préparation des échantillons..... | 78 |
| a. Prélèvement des échantillons..... | 78 |
| b. Préparation des surfaces..... | 78 |
| c. Attaque électrolytique..... | 78 |
| ❖ Mécanisme de l'attaque électrolytique..... | 79 |
| IV.2.2. Essai d'oxydation..... | 79 |
| IV.2.2.1. Four d'oxydation..... | 79 |
| IV.2.2.2. Procédure d'oxydation..... | 80 |
| IV.2.3. Calorisation de l'acier inoxydable..... | 81 |
| IV.2.3.1. Préparation du dispositif de calorisation..... | 81 |
| IV.2.3.2. Echantillons et poudres de calorisation..... | 81 |
| IV.2.3.3. Procédure de calorisation..... | 82 |
| IV.3. Techniques de caractérisation..... | 83 |
| IV.3.1. Microscope Optique (MO)..... | 83 |
| IV.3.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)..... | 84 |
| IV.3.3. Analyse par diffraction des rayons X..... | 86 |

Chapitre V : Résultats et interprétation

| | |
|---|----|
| V.1. Introduction..... | 88 |
| V.2. Matières premières..... | 88 |
| V.2.1. Analyse micrographique de l'acier inoxydable utilisé..... | 88 |
| V.2.2. Analyse par diffraction des rayons X | 89 |
| V.3. Calorisation de l'acier inoxydable X5CrNi18-10..... | 89 |
| V.3.1. Analyse par Microscopie électronique à balayage..... | 89 |
| V.3.2. Analyses ponctuelles EDS-X de l'échantillon calorisé..... | 91 |
| V.3.3. Répartition des éléments (Cartographie-X) de l'échantillon calorisé..... | 93 |

| | |
|---|-----|
| V.3.4. Profil de concentration de l'échantillon calorisé..... | 94 |
| V.3.5. Analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon calorisé..... | 96 |
| V.4. Cinétique d'oxydation..... | 97 |
| V.4.1. influence de la température sur les cinétiques d'oxydation de l'acier inoxydable non calorisé..... | 97 |
| ❖ Comparaison des cinétiques d'oxydation..... | 99 |
| V.4.2. Oxydation de l'acier inoxydable calorisé..... | 101 |
| V.4.3. Influence de la calorisation de l'acier sur son oxydation à 1000°C..... | 103 |
| V.5. Caractérisation des produits d'oxydation..... | 104 |
| V.5.1. Echantillons non calorisé..... | 104 |
| V.5.1.1. Analyse par microscopie électronique à balayage..... | 104 |
| V.5.1.2. Analyse ponctuelle EDS-X de l'échantillon oxydé à 1000°C..... | 106 |
| V.5.1.3. Répartition des éléments (Cartographie-X)..... | 108 |
| V.4.2.1. Analyse par Microscopie électronique à balayage..... | 109 |
| V.5.2. Analyse de l'échantillon calorisé-oxydé..... | 110 |
| V.5.2.1. Analyse par Microscopie électronique à balayage..... | 110 |
| V.5.2.2. Analyses ponctuelles EDS-X de l'échantillon calorisé-oxydé..... | 111 |
| V.5.2.3. Cartographie-X de l'échantillon calorisé-oxydé..... | 113 |
| V.5.2.4. Analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon calorisé-oxydé..... | 114 |
| V.5.2.5. Profil de concentration..... | 115 |
| Conclusion générale..... | 116 |

Listes des figures et des tableaux

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Variétés allotropiques du fer pur | 7 |
| Figure I.2 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome, d'après Bain et Aborn..... | 8 |
| Figure I.3 : Système Fe Cr..... | 9 |
| Figure I.4 : Diagramme d'équilibre Fer-Cr à des températures inférieures à 850 °C, d'après Williams..... | 10 |
| Figure I.5 : Diagramme Fe-Ni..... | 11 |
| Figure I.6 : Coupes de diagramme de phases ternaire Fe-Cr-Ni..... | 12 |
| Figure I.7 : Section à 1000°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni..... | 12 |
| Figure I.8 : Coupes du diagramme ternaire Fe-C-Cr..... | 13 |
| Figure I.9 : Diagramme Fer-Chrome – Influence de l'addition d'éléments gammagènes | 14 |
| Figure 1.10 : Diagramme de Schaffler..... | 17 |
| Figure I.11 : Limite de la phase austénitique dans des aciers riches en Mn, Cr, Mo et N | 18 |
| Figure I.12 : Diagramme de Pryce et Andrews donnant la structure des aciers inoxydables..... | 19 |
| Figure I.13 : Structure d'un acier inoxydable austénitique..... | 22 |
| Figure I.14 : La structure d'un acier inoxydable duplex..... | 22 |
| Figure I.15 : Principaux types d'aciers inoxydables austénitiques au chrome- nickel (molybdène) dérivés de la nuance de base X5CrNi18-10(AISI 304)..... | 29 |
| Figure I.16 : Micrographie d'un acier inoxydable 304 oxydé à 1000°C pendant 100h... | 31 |
| Figure II.1 : Illustration de la réaction métal-oxygène..... | 33 |
| Figure II.2 : Diagramme d'Ellingham..... | 35 |
| Figure II.3 : Premiers instants de formation d'une couche d'oxyde en corrosion sèche... | 37 |
| Figure II.4 : Mécanismes élémentaires de diffusion..... | 39 |
| Figure II.5 : Mécanismes de diffusion dans une couche d'oxyde..... | 40 |
| Figure II.6 : Lois cinétiques décrivant l'oxydation de différents métaux en fonction de la température..... | 41 |
| Figure II.7 : Diverses cinétiques de corrosion à hautes températures..... | 43 |
| Figure II.8 : L'effet du chrome sur la passivité des aciers inoxydables..... | 43 |

| | |
|---|----|
| Figure II.9 : Diffraction des rayons X d'un acier inoxydable type AISI 304 oxydé à l'air à 1000°C..... | 44 |
| Figure II.10 : Gain de masse de différentes nuances inoxydables ferritiques après 100 h d'oxydation isotherme à l'air..... | 45 |
| Figure II.11 : Coupe de la partie externe d'une pellicule obtenue par oxydation superficielle du fer à 950°C pendant 4h, après son refroidissement dans l'air..... | 47 |
| Figure II.12 : Coupe d'une pellicule formée par oxydation superficielle du fer pur à l'air à 700°C pendant 8h..... | 47 |
| Figure II.13 : Diagramme de phase fer-oxygène..... | 48 |
| Figure II.14 : Schéma de la couche d'oxyde formée à 900°C..... | 49 |
| Figure II.15 : Mécanisme d'oxydation du fer..... | 49 |
| Figure II.16 : Représentation des différentes compositions et morphologies possibles de la couche de corrosion formée par oxydation thermique d'un alliage AB par l'oxygène..... | 52 |
| Figure II.17 : Section isotherme du diagramme de phase Fe-Cr-O à 1200°C..... | 53 |
| Figure II.18 : Courbe de prise de masse obtenue lors de l'oxydation isotherme de l'acier 304 à 1000°C..... | 55 |
| Figure II.19 : Couche protectrice formée à 900 °C sur un acier inoxydable ferritique contenant 17 % de chrome et 0,5 % de silicium..... | 56 |
| Figure III.1 : Diagramme binaire Al-O..... | 60 |
| Figure III.2 : Couches et adsorption sur le film d'oxyde..... | 62 |
| Figure III.3 : Schéma illustrant le processus de calorisation en feuilles d'aluminium... | 68 |
| Figure III.4 : Variation de l'épaisseur des couches de Fe ₂ Al ₅ et Fe ₃ Al en fonction de la teneur en silicium..... | 70 |
| Figure III.5 : Diagramme d'équilibre Fe-Al..... | 71 |
| Figure III.6 : Microstructure d'un acier calorisé à 710 °C pendant 20 min..... | 74 |
| Figure III.7 : Microstructure de l'acier inoxydable 310 calorisé..... | 75 |
| Figure III.8 : Effet de la température et de la durée de calorisation sur l'épaisseur de : a) couche d'aluminium, b) couche intermétallique..... | 75 |
| Figure III.9 : Épaisseur de la couche d'oxyde et de la couche intermétallique de l'acier inoxydable calorisé à 750 °C pendant 10h et oxydé à 800°C..... | 76 |

| | |
|---|-----|
| Figure III.10 : Diffraction des rayons X d'un acier inoxydables à différentes conditions | 77 |
| Figure IV.1 : Four à moufle utilisé..... | 80 |
| Figure IV.2 : Dispositif de la calorisation..... | 81 |
| Figure IV.3 : Position de l'échantillon dans le dispositif de la calorisation..... | 82 |
| Figure IV.4 : Schéma de principe du microscope optique..... | 84 |
| Figure IV.5 : Principe d'une diffraction des RX..... | 87 |
| Figure V.1 : Morphologie MEB de l'acier inoxydable de base..... | 88 |
| Figure V.2 : Diffractogramme de l'acier de départ..... | 89 |
| Figure V.3 : Micrographie MEB de l'échantillon calorisé..... | 90 |
| Figure V.4 : Micrographie de la couche extérieure de calorisation à 900°C pendant 5h.. | 91 |
| Figure V.5 : Microanalyses EDS-X de l'échantillon calorisé..... | 92 |
| Figure V.6 : Microstructure analysée et cartographie X de l'échantillon calorisé..... | 94 |
| Figure V.7 : Profil de concentration des éléments fer, chrome, nickel et aluminium correspondant à l'acier calorisé..... | 95 |
| Figure V.8 : Diffractogramme de l'échantillon calorisé..... | 97 |
| Figure V.9 : Courbes de prise de masse des échantillons non calorisés oxydés à différentes températures..... | 99 |
| Figure V.10 : Superposition des courbes de prise de masse des échantillons nus oxydés à différentes températures..... | 100 |
| Figure V.11 : Courbe de prise de masse de l'échantillon calorisé-oxydé à 1000°C..... | 102 |
| Figure V.12 : Superposition des courbes de prise de masse à 1000°C de l'acier nu et de l'acier calorisé..... | 103 |
| Figure V.13 : Micrographies MEB des échantillons oxydés à différentes températures... | 104 |
| Figure V.14 : Présence d'une oxydation intergranulaire à 900 et 1000°C..... | 105 |
| Figure V.15 : Résultats de microanalyses EDS-X de l'échantillon oxydé à 1000°C.... | 106 |
| Figure V.16 : Microstructure analysée et cartographie X de l'échantillon oxydé à 1000°C..... | 108 |
| Figure V.17 : Diffractogramme de l'échantillon oxydé à 1000°C pendant 28h..... | 109 |
| Figure V.18 : Micrographie d'un échantillon calorisé et oxydé à 1000°C..... | 110 |
| Figure V.19 : Résultats de microanalyses EDS-X de l'échantillon calorisé-oxydé..... | 111 |
| Figure V.20 : Microstructure analysée et cartographie X de l'échantillon calorisé- | |

| | |
|---|-----|
| oxydé..... | 113 |
| Figure V.21 : Diffractogramme de l'échantillon calorisé-oxydé..... | 114 |
| Figure V.22 : Profil de concentration des éléments dans l'acier calorisé-oxydé..... | 115 |
| | |
| Tableau I.1 : Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables..... | 24 |
| Tableau 1.2 : Composition de l'acier inoxydable austénitique AISI 304..... | 26 |
| Tableau II.1 : Les caractéristiques physiques et chimiques des oxydes de fer..... | 46 |
| Tableau III.1 : Quelques caractéristiques de l'aluminium..... | 58 |
| Tableau III.2 : Principales propriétés mécaniques de l'aluminium et ces alliages..... | 59 |
| Tableau III.3 : Les différentes formes allotropiques de l'alumine..... | 61 |
| Tableau III.4 : Caractéristique de l'alumine..... | 62 |
| Tableau III.5 : Les formées à différents % Al en masse..... | 72 |
| Tableau III.6 : Structures cristallographiques et domaines de composition de ces phases dans le système binaire Fe-Al..... | 73 |
| Tableau IV.1 : Les paramètres utilisés pendant l'attaque électrolytique..... | 79 |
| Tableau IV.2 : Composition chimique de l'acier inoxydable X5CrNi18-10..... | 82 |
| Tableau IV.3 : La composition du mélange de poudres de calorisation..... | 83 |
| Tableau V.1 : Composition chimique des points ciblés..... | 92 |
| Tableau V.2 : Variations de masse des échantillons oxydés à différentes températures... | 98 |
| Tableau V.3 : Equations des courbes de tendance..... | 101 |
| Tableau V.4 : Variation de masse de l'échantillon calorisé et oxydé à 1000°C..... | 101 |
| Tableau V.5 : Equation de la courbe de tendance..... | 102 |
| Tableau V.6 : Composition chimique des points ciblés..... | 106 |
| Tableau V.7 : Composition chimique des points ciblés..... | 111 |

Introduction

Le choix d'un matériau pour une application donnée nécessite de s'assurer sa durabilité dans ses conditions d'emploi, en particulier environnementales. Ceci est particulièrement vrai pour les systèmes destinés à travailler à des températures élevées et dans des atmosphères corrosives. Pour cela, la connaissance et la compréhension du phénomène d'oxydation est indispensable afin de prévoir la durée de vie des structures et de proposer des solutions de protection adaptées. L'étude de l'oxydation à haute température est par conséquent un sujet fortement interdisciplinaire, à l'interface de la physico-chimie des matériaux métalliques.

L'intérêt des aciers inoxydables réside dans leurs nombreuses caractéristiques de résistance mécanique (dureté, résilience, résistance à la déformation). Un avantage majeur de ces aciers est leur résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud, due à la présence en surface d'une couche protectrice, constituée majoritairement d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de chrome. Leur coût d'élaboration reste relativement modéré, du fait de l'abondance naturelle du minerai de fer. Enfin, ces aciers sont pratiquement entièrement recyclables. Toutes ces caractéristiques font de l'acier inoxydable un matériau de prédilection pour de multiples applications, aussi bien pour l'usage courant que pour les technologies de pointe, particulièrement dans les équipements ménagers, la coutellerie, l'horlogerie, les industries automobiles, papetières, chimiques, pharmaceutiques, pétrolières, agro-alimentaires, équipements maritimes, nucléaires, aéronautiques, ... etc.

Parmi les nombreuses nuances d'aciers inoxydables, l'acier austénitique X5CrNi18-10 (AISI 304) est plus fréquemment utilisé.

L'amélioration de la résistance à l'oxydation par la modification de la composition superficielle a fait l'objet de plusieurs recherches. Notre travail s'inscrit dans cette problématique qui consiste à augmenter la résistance à l'oxydation à haute température de l'acier inoxydable X5CrNi18-10 par traitement de calorisation.

Ce travail comporte trois parties principales. La première présente une synthèse bibliographique partagée en trois chapitres. Le premier englobe des généralités sur les aciers inoxydables, le deuxième sur le comportement à l'oxydation à hautes températures des aciers inoxydables et le dernier chapitre traite quelques généralités sur le revêtement de calorisation et ses différents procédés.

Une partie suivante est consacrée aux différentes techniques expérimentales utilisées dont la caractérisation et enfin la dernière partie regroupe les résultats expérimentaux et leurs interprétations. Ce travail est terminé par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I

Généralités sur les aciers inoxydables

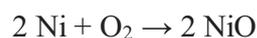
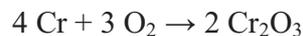
I. 1. Introduction

Les aciers ont en général une mauvaise résistance à la corrosion. De nombreux essais ont été faits pour les protéger. Ils sont de deux types : ajout d'éléments à l'acier lors de la fusion ou dépôt d'une couche protectrice sur le produit fini.

Il a fallu trois millénaires après la découverte du fer pour apprendre à le rendre inaltérable, c'est la découverte des aciers inoxydables.

Ces aciers sont rendus résistants à la corrosion par la création naturelle d'une couche dite de passivation. Les matériaux les plus oxydables sont les plus corrodables, et les matériaux les plus corrodables sont les plus passivables. Ainsi le chrome, plus oxydable que le fer est l'additif majeur des aciers inoxydables. Allié au fer et au nickel, il provoque la formation sur leur surface un film d'oxyde ultra-fin et inerte, riche en chrome qui est capable de ralentir ou même d'arrêter totalement la corrosion.

Le chrome et le nickel s'oxydent selon les réactions suivantes :



Grace aux caractéristiques principales suivantes :

- excellente résistance à la corrosion dans un grand nombre de milieux ;
- résistance mécanique notablement plus élevée que celle des matériaux traditionnels ;
- mise en œuvre plus aisée, en particulier grâce aux progrès réalisés dans le soudage ;
- facilité d'entretien, qui compense le surcoût des investissements initiaux.

ces aciers ont pénétré de nombreux domaines industriels (bâtiment, industrie chimique et agro-alimentaire, médical, transport, production d'énergie, etc.).

I. 2. Historique des aciers inoxydables

L'histoire des aciers inoxydables est fortement liée à celle du chrome et aux travaux du chimiste français Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1889) qui a découvert ce métal en 1797.

Puis, Berthier, un autre français fait en 1821 les premières observations des propriétés «inoxydables» du fer allié au chrome [1].

En 1904, Léon Guillet puis Albert Portevin publièrent une série d'études relatives à la structure et aux propriétés des alliages fer-chrome couvrant les nuances martensitiques à 13 % de chrome et les nuances ferritiques à 17 % de chrome. En 1909, L. Guillet publia une étude sur les aciers inoxydables au chrome-nickel complétant ainsi ses études précédentes sur les alliages fer-chrome. À la même époque le métallurgiste allemand W. Giesen fit des recherches comparables. Les études de L. Guillet, A. Portevin et W. Giesen permirent ainsi, dès 1909, de classer les aciers inoxydables en fonction de leur structure et de définir les trois familles principales : martensitique, ferritique et austénitique [1].

Le passage au stade industriel est attribué à Harry Brearley pour les aciers inoxydables martensitiques. Il serait à l'origine de la première élaboration réalisée à Sheffield en 1913. Un mérite analogue reviendrait aux allemands Benno Strauss et Eduard Maurer pour la production des aciers inoxydables austénitiques et aux américains Frederick Becket et Christian Dantsizen pour celle des aciers inoxydables ferritiques [1].

La première description de la passivité des aciers inoxydables est attribuée à l'allemand Philip Monnartz. Les recherches ultérieures ont porté sur le rôle des éléments d'alliage. Elles ont conduit à la mise au point des nuances à durcissement structural dont les propriétés aux températures élevées ont été mises en évidence par Pierre Chevenard. Au début des années 1930 J. Hochmann a découvert les nuances biphasées austénoferritiques appelées de nos jours duplex [1].

I. 3. Propriétés et applications

Les aciers inoxydables présentent une grande variété de structures et donc de propriétés physiques, mécaniques et surtout chimiques. La principale propriété de ces aciers est leur excellente résistance à la corrosion, ce qui leur donne une durée de vie quasi exceptionnelle dans la très grande majorité des milieux. A cette propriété fondamentale, s'ajoutent les

caractéristiques mécaniques élevées à hautes comme à basses températures (résistance mécanique, ductilité, ténacité...).

En raison de leur résistance à la corrosion et de leurs finis de surface de tout premier rang, les aciers inoxydables jouent un rôle prépondérant dans l'industrie aéronautique, chimique, pharmaceutique et agroalimentaire, les cuisines professionnelles, l'architecture et même la bijouterie.

I.3.1. Propriétés de mise en forme

Les aciers inoxydables peuvent être fabriqués et transformés en utilisant un large éventail de technologies et sont entièrement « recyclables » à la fin de leur vie utile. Son usinage est beaucoup plus difficile que celui de certains matériaux, d'où un coût considérablement plus élevé.

I.3.2. Propriétés physiques

Ces aciers possèdent :

- Une masse volumique de l'ordre de $7\,850\text{ Kg/m}^3$.
- Une capacité thermique de $0.5\text{J/g.}^\circ\text{C}$ pour $T = 0^\circ\text{C}$ à 100°C
- Une conductivité thermique de 16.2W/m.K à 100°C
- Une conductivité thermique de 21.4W/m.K à 500°C

I.3.3 Propriétés mécaniques

Les aciers inoxydables représentent les propriétés mécaniques suivantes :

- La dureté, Rockwell B est : 79HRB ;
- La résistance à la traction est : 558Mpa ;
- L'allongement à la rupture est : 50% ;
- Le module de Young est : 2.10^5Mpa

I.3.4. Propriété électrique

La résistivité électrique des aciers inoxydables est : $7.4\,10^{-5}\text{ ohm.cm}$.

I.3.5. Propriétés magnétiques

Les aciers inoxydables ferritiques et martensitiques sont ferromagnétiques « prennent à l'aimant » suite à la présence de la ferrite et de la martensite. En revanche, les aciers

inoxydables austénitiques présentent, à température ambiante, une structure austénitique qui leur permet d'être paramagnétiques (amagnétiques) [3]. Certains aciers inoxydables austénitiques peuvent devenir légèrement ferromagnétiques après une déformation importante (frappe à froid, emboutissage). En effet, la déformation provoque une modification partielle de la structure austénitique en structure martensitique (formation de martensite d'écroutissage) et devenir ainsi un peu magnétique.

I.4. Composition et structure des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables ont été mis au point pour résoudre les problèmes de corrosion humide posés par les alliages ferreux. Comme les autres aciers, ce sont des alliages métalliques à base de fer (alliage : fer-carbone) à teneur en carbone variant de 0,02 à 1% (pour éviter la précipitation de carbures aux joints de grains) et qui doivent contenir au moins 10,5% de chrome et contenant éventuellement d'autres éléments d'alliage soit de type interstitiel comme le carbone ou l'azote, soit de type métallique tels que le nickel, le molybdène, le titane... etc [4].

I.5. Fabrication des aciers inoxydables

La fabrication des aciers inoxydables comporte quatre étapes principales qui sont, par ordre chronologique :

- L'élaboration qui comprend elle-même une phase de fusion dans un four à arc suivie d'une opération d'affinage ;
- la coulée soit sous forme de lingots, soit de plus en plus par coulée continue ;
- la transformation à chaud le plus souvent par laminage et plus rarement par forgeage ;
- la transformation à froid par laminage pour les produits plats et par tréfilage pour les produits longs.

I. 6. Les diagrammes de phases

Les aciers sont composés de plusieurs éléments dont chacun joue un rôle sur leurs structures et leurs propriétés. Etant donné le nombre important d'éléments qui interviennent dans la composition des aciers, il n'est pas possible d'établir des diagrammes de phases.

Toutefois, il est utile de connaître les diagrammes de phases binaires entre le fer et les autres éléments.

I. 6.1. Phases de référence

Avant d'examiner les différents diagrammes d'équilibre, il est nécessaire de rappeler les variétés allotropiques du fer pur [1], schématisées sur la Figure I.1. Il possède trois variétés de structure cristalline entre 0° et la température de fusion. Entre l'ambiante et 910°C, le fer a une structure cubique centrée, c'est le fer α . A partir de 910 °C, il se transforme en fer γ dont la structure est cubique à faces centrées et une nouvelle transformation intervient à 1400 °C jusqu'à 1538°C pour donner le fer δ dont la structure est cubique centrée.

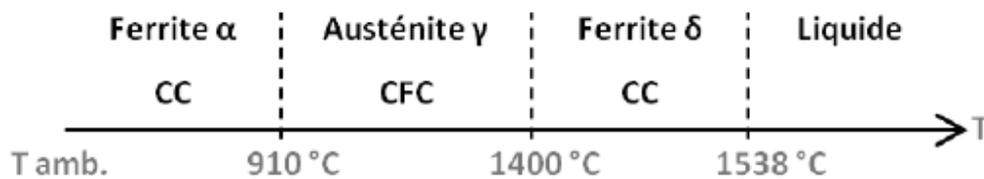


Figure I.1 : Variétés allotropiques du fer pur.

I. 6.2. Diagramme Fe-Cr

Les éléments d'alliage, et leurs proportions, peuvent modifier le diagramme d'équilibre Fer-carbone. Certains éléments, comme le chrome, tendent à favoriser la cristallisation en phase α , ils sont dits « alphagènes ». Comme le montre le diagramme fer - chrome (figure I.2) sur lequel le domaine α est très étendu. Le domaine γ est donc réduit à une zone fermée appelée « boucle γ ».

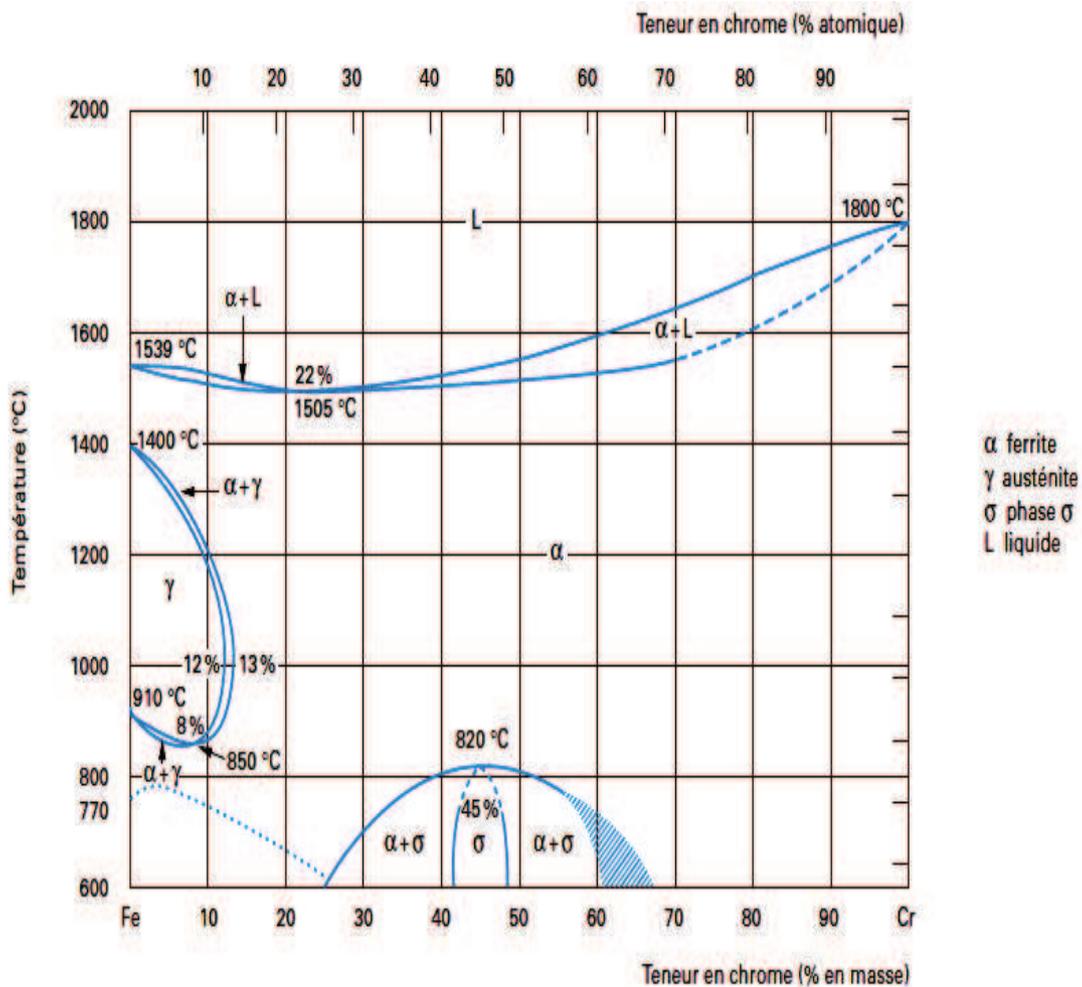


Figure I.2 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome, d'après Bain et Aborn [1].

On peut délimiter deux régions de teneur en chrome :

- ❖ **%Cr < 13** : ces alliages ont la possibilité d'être austénitisés totalement ou partiellement et peuvent donc subir la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ par refroidissement lent ou rapide.
- ❖ **%Cr > 13** : ces alliages toujours ferritiques, ne peuvent pas subir de durcissement par trempe martensitique.

Pour des températures en dessous de 820°C, et pour des teneurs suffisantes en Cr, il y a possibilité d'apparition d'une phase intermédiaire dite phase σ fragilisante [1].

Une dernière transformation peut se produire entre 400 et 550 °C (figure I.3). Il s'agit d'une **démixtion** vers 475 °C de la phase α (une solution solide de substitution) en deux phases ferritiques dont l'une à teneur plus élevée en chrome est connue sous le terme de phase α' qui se présente sous la forme de très fins précipités dans la matrice α . Ce mécanisme est analogue à un phénomène de durcissement structural mais il peut entraîner une fragilisation de l'alliage [1].

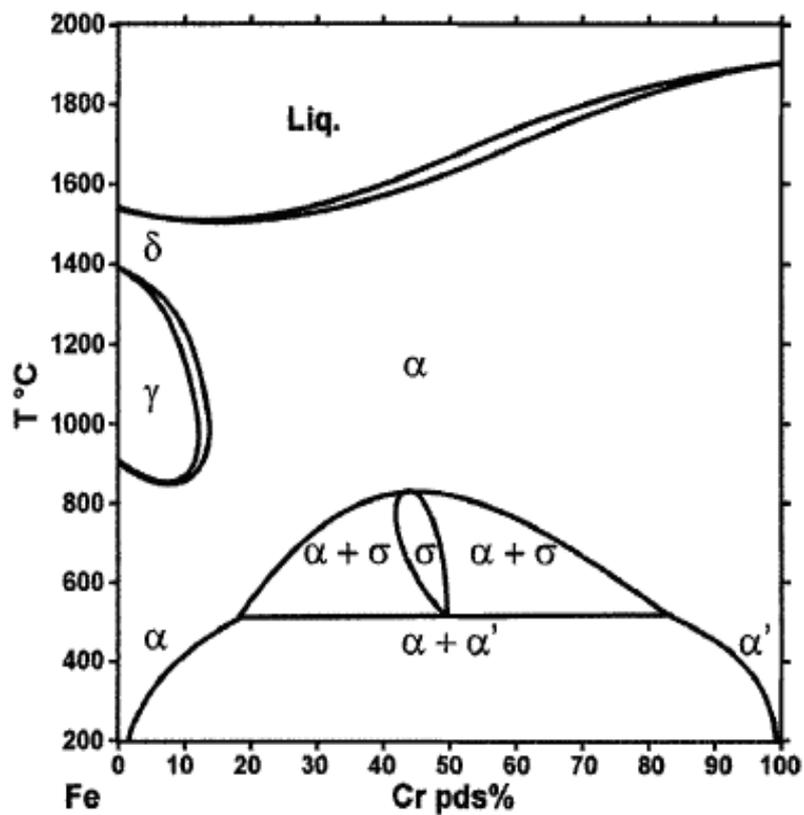


Figure I.3 : Système Fe Cr [5].

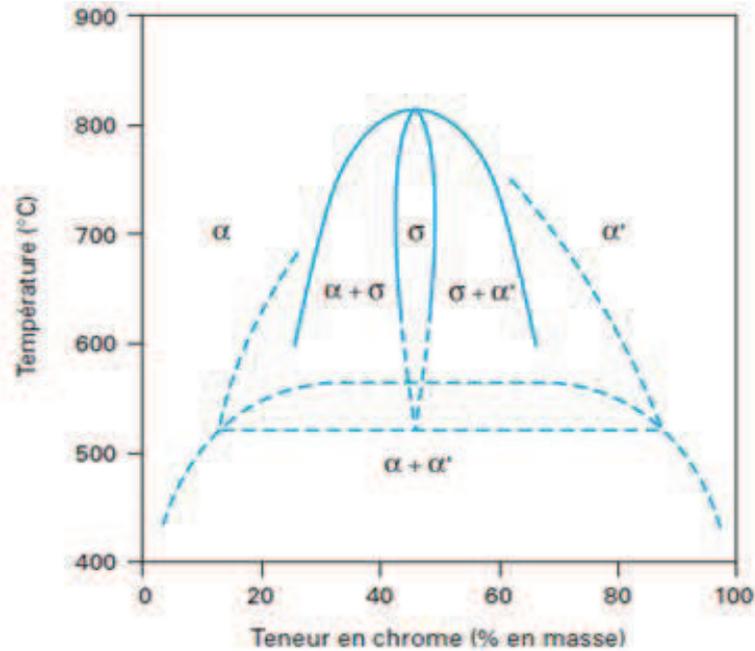


Figure I.4 : Diagramme d'équilibre fer-chrome à des températures inférieures à 850 °C, d'après Williams [1]

I. 6.3. Le système Fe-Cr-Ni

I. 6.3.1. Diagramme Fe-Ni

Le diagramme Fe-Ni (figure I.5) montre que le domaine d'existence de la phase γ augmente avec la teneur en nickel. Le nickel est donc un élément gammagène de structure cubique à faces centrées, il favorise la phase austénitique pour des raisons d'isomorphisme.

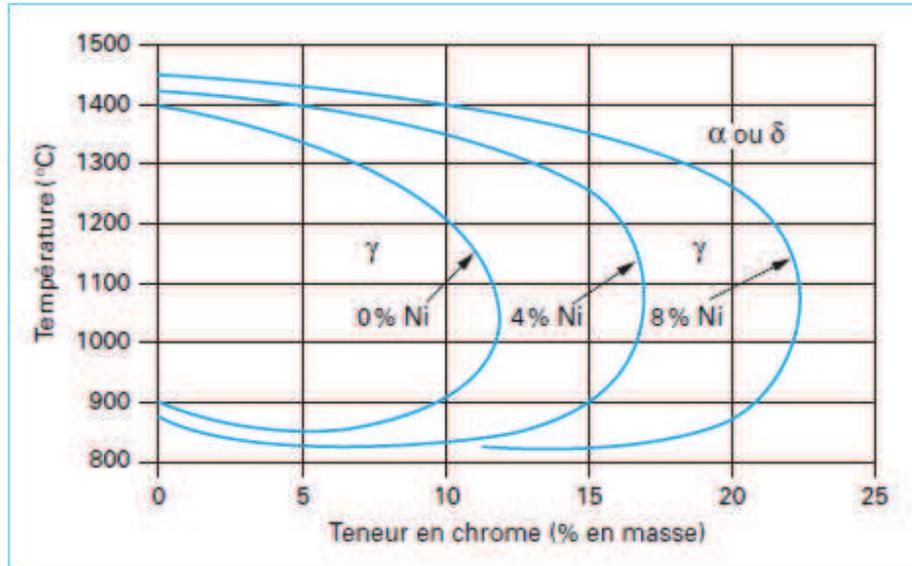


Figure I.6 : Coupes de diagramme de phases ternaire Fe-Cr-Ni. [1]

I. 6.3.3. Section isotherme du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni

La figure I.7 qui représente une section isotherme à 1000°C du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni, montre que l'augmentation de la teneur en chrome (équivalent) d'un acier inoxydable austénitique (point a) fait apparaître une certaine proportion de la ferrite F (point b). L'augmentation de la teneur en nickel (équivalent) restitue ensuite la structure entièrement austénitique (point c).

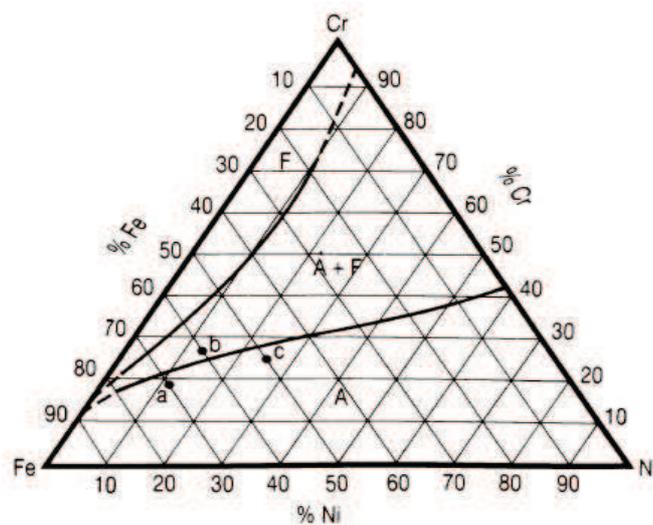


Figure I.7 : Section à 1000°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni.

I. 6.4. Le système Fr-C-Cr

Le carbone agit par son caractère nettement gammagène, et rentre ainsi avec le chrome, élément pseudo-binaire des ternaires Fr-C-Cr (figure I.8). Il a également une action stabilisatrice sur l'austénite formée à haute température [4].

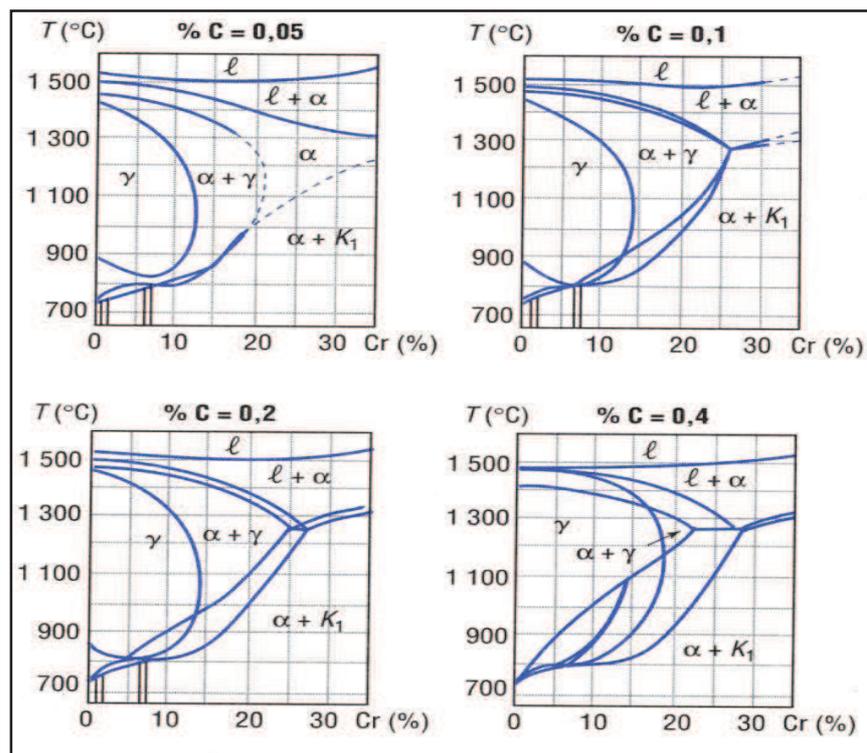


Figure I.8 : Coupes du diagramme ternaire Fe-C-Cr [4]

I. 7. Influence des éléments d'addition

Les éléments additionnels sont divisés en deux familles : les éléments alphagènes (silicium, aluminium, chrome, molybdène, tungstène, titane, niobium) et les éléments gammagènes (nickel, manganèse, azote, carbone, cuivre, cobalt). Certains éléments ont des effets plus importants que d'autres, notamment l'azote et le carbone dont l'effet gammagène est environ trente fois plus puissant que celui du nickel.

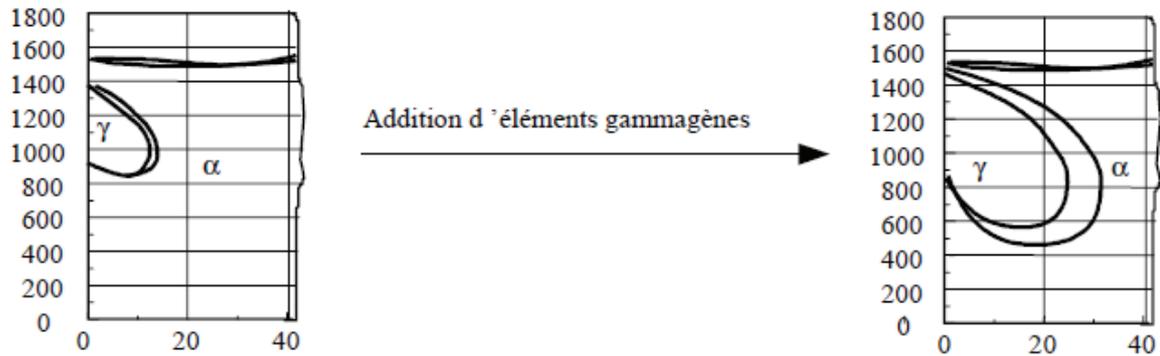


Figure I.9 : Diagramme Fer-Chrome – Influence de l'addition d'éléments gammagènes

I. 7.1. Les éléments alphagènes

❖ Le chrome (Cr)

Élément de base de tous les aciers inoxydables qui offre la résistance à la corrosion par la formation d'un film passif en se combinant avec l'oxygène et augmente la résistance à la corrosion (sauf en milieu sulfurique) et la résistance à l'oxydation à chaud.

Lorsqu'il est associé avec le molybdène et le nickel, il confère de bonnes propriétés mécaniques à des températures allant jusqu'à 500°C.

❖ Le molybdène (Mo)

C'est un élément alphagène qui, ajouté à raison de quelques pourcents, améliore la qualité du film passif, en particulier en milieux chlorurés et acides, à l'exception des solutions nitriques bouillantes.

Le molybdène augmente la résistance au fluage des aciers au chrome. Il diminue la fragilité au revenu. Il améliore sensiblement la résistance à la corrosion intercrystalline et par pique. Il confère une plus grande sensibilité à la décarburation et au phénomène d'oxydation pour des maintiens entre 1000 et 1100°C. De plus, il augmente la résistance mécanique à chaud.

M. K. AHN et al [7] ont étudié l'effet du Mo sur l'acier inoxydable ferritique et ont montré que la présence du Mo augmente la résistance à la corrosion par pique et la résistance à la corrosion sous contrainte.

Les travaux de *Seok Joo Doh et al* [8] sur l'influence du Mo sur les aciers inoxydables type 430 et 444 ont montré que son addition améliore la passivation, qui est principalement due à la substitution de l'oxyde de Cr par l'oxyde de Mo dans le film passif.

❖ **Le silicium (Si)**

C'est un élément également alphagène, il augmente la résistance à la corrosion et améliore les propriétés d'emploi à haute température ce qui lui confère une bonne résistance à l'oxydation à chaud dans le cas de l'acide nitrique mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage.

❖ **Le vanadium (Va)**

Il est un fort stabilisateur de ferrite. Avec la présence du nickel, il augmente la résistance mécanique [9].

❖ **Le titane (Ti)**

Doit être utilisé à une teneur qui dépasse le quadruple de la teneur en carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure.

❖ **Le niobium (Nb)**

C'est un élément alphagène, il se combine avec le carbone dans les aciers inoxydables et forme les carbures pour s'opposer à la corrosion intergranulaire.

I. 7. 2. Les éléments gammagènes

❖ **Le nickel (Ni)**

Au-delà de 6 % à 8 %, sa présence se traduit par un effet gammagène et l'acier devient austénitique à toutes températures [10]. Il élargit ainsi le domaine d'existence de l'austénite. Il favorise la mise en œuvre par déformation plastique, améliore la résistance à la corrosion, en particulier la résistance à la corrosion sous tension, il affine le grain et améliore la ductilité. Le nickel a une influence favorable sur la trempabilité, la résistance au choc et la ténacité des calamines.

❖ **Le manganèse (Mn)**

Bien que classé comme élément gammagène, a un rôle alphagène pour des teneurs supérieures à 7 %, rend ainsi difficile la transformation de l'austénite en martensite dans les aciers Cr-Ni et lors des sollicitations mécaniques aux basses températures.

❖ Le carbone (C)

Il stabilise la structure austénitique introduit pour accroître les propriétés mécaniques de l'acier (dureté, charge à la rupture, fluage...), particulièrement sous l'effet des traitements thermiques, le carbone joue cependant un rôle néfaste vis-à-vis de la résistance à la corrosion (précipitation de carbures de chrome lorsque la teneur en carbone dépasse 0,030 % conduisant à la corrosion intergranulaire) [10]. Ceci a encouragé le développement de nuances d'aciers inoxydables à très faible teneur en carbone (inférieur à 0,03%) [10].

❖ L'azote (N)

Stabilisateur d'austénite, associé à une basse teneur de carbone, l'azote permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire.

Il a une influence bénéfique sur la résistance à la corrosion par piqûres et la résistance à la corrosion par crevasse par précipitation du nitrure de chrome Cr_2N moins riche en chrome que $Cr_{23}C_6$ provoquant un moindre appauvrissement en chrome au voisinage des joints de grains [11,12, 13]. L'azote augmente aussi la résistance à la traction et diminue la ductilité des aciers inoxydables austénitiques [14].

❖ Le soufre (S)

À des teneurs de l'ordre de 0,2 %, il améliore considérablement l'usinabilité [15] (tournage, fraisage, perçage, etc.) mais cela se fait au détriment de la résistance à la corrosion par piqûres.

❖ Le cuivre (Cu)

Il est additionné aux aciers austénitiques dans des cas particuliers pour améliorer la résistance à la corrosion ou pour accroître l'aptitude à la frappe à froid, le cuivre aide aussi à la lutte contre la corrosion bactérienne [16]. En outre le cuivre améliore l'usinabilité des aciers inoxydables austénitiques [15].

I. 8. Les notions de chrome et de nickel équivalents

I. 8.1. Diagramme de Schaeffler

L'idée de distinguer entre éléments α gènes ou γ gènes a conduit Schaeffler en 1949 [17] à proposer un diagramme pour prédire la structure de l'acier en fonction du pourcentage en chrome (Cr) et nickel (Ni) équivalent (figure I.10).

Ces équivalents sont déterminés par des formules (équations I.1 et I.2) en fonction des différents éléments d'alliage. Chaque élément est affecté d'un coefficient qui représente son pouvoir α gène ou γ gène. Les coefficients d'équivalence sont définis par rapport au chrome et au nickel auxquels sont attribués arbitrairement le coefficient 1.

$$\text{Cr}_{\text{eq}} (\% \text{ massique}) = \% \text{Cr} + 1,5\% \text{Mo} + 0,48 \% \text{Si} + 2,3 \% \text{V} + 1,75 \% \text{Nb} + 2,5 \% \text{Al} \quad (\text{I.1})$$

$$\text{Ni}_{\text{eq}} (\% \text{ massique}) = \% \text{Ni} + \% \text{Co} + 0,1 \% \text{Mn} - 0,01 \% \text{Mn}^2 + 18\% \text{N} + 3 \quad (\text{I.2})$$

Ces équivalents permettent de déterminer à la température ambiante la structure d'un acier inoxydable à l'aide de diagramme de Schaeffler, qui détermine les domaines de l'austénite, de la ferrite ou de la martensite.

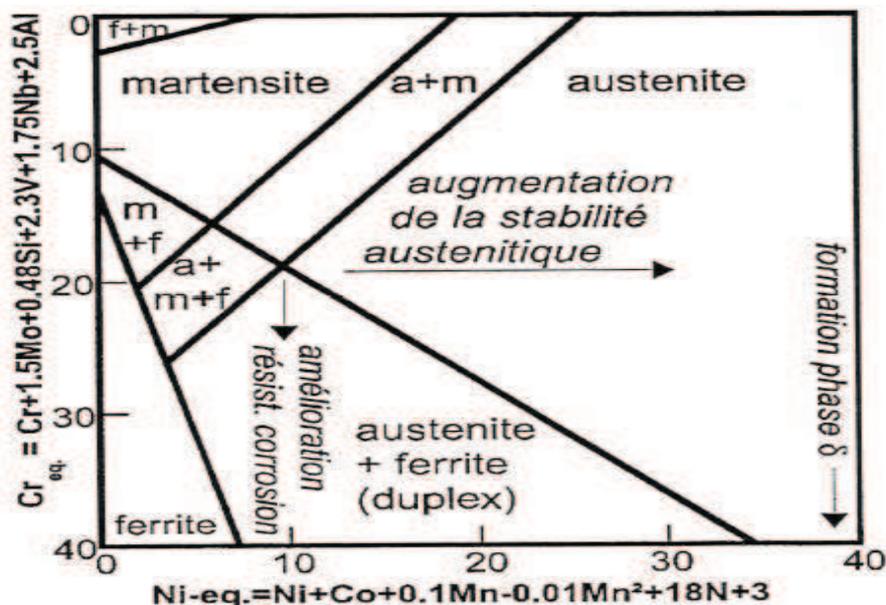


Figure 1.10 : Diagramme de Schaeffler [17].

Dans ce diagramme, en ordonnée, on porte l'équivalent chrome représentatif des éléments alphas, et en abscisse l'équivalent nickel, représentatif des éléments gammagènes. La position du point représentatif ainsi défini permet de prévoir la structure du métal déposé et sa teneur.

Le diagramme de Schaeffler, montre que pour un équivalent en nickel nettement supérieur à l'équivalent en chrome, l'alliage sera donc 100% austénitique et inversement, un équivalent en chrome prépondérant déterminera une structure 100% ferritique.

L'inconvénient majeur de ce diagramme est de ne pas tenir compte de tous les éléments d'addition, en particulier l'azote. D'autres diagrammes permettent de prédire de façon plus précise et pour une plus large gamme de nuances la teneur finale en ferrite.

D'ailleurs Spiedel et al [18] ont conclu expérimentalement que ce diagramme n'est pas valable pour des alliages riches en Cr, Mn, Mo et Ni à cause de l'effet α -gène du manganèse à hautes teneurs en chrome et manganèse. La figure (I.11) résume les observations effectuées concernant la limite de la phase austénitique [19] : le manganèse est un élément α -gène qui stabilise la ferrite, mais en même temps, il favorise la solubilité de l'azote qui augmente le Ni équivalent. Ainsi, l'utilisation combinée du manganèse et/ou du nickel avec des fortes teneurs en azote semble la plus indiquée pour stabiliser la phase austénitique.

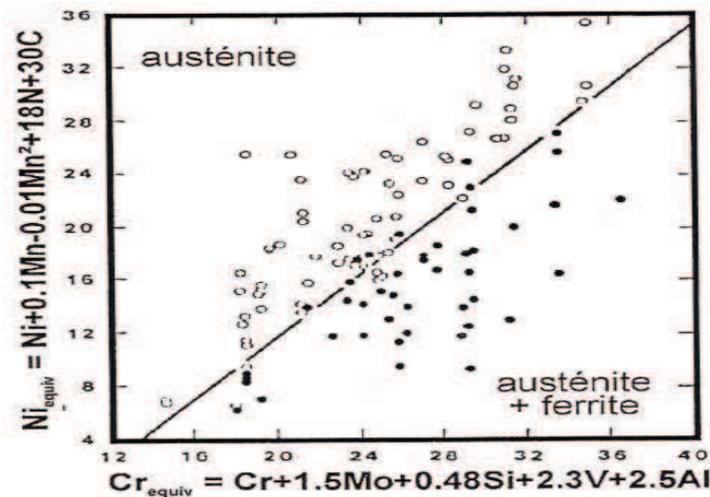


Figure I.11 : Limite de la phase austénitique dans des aciers riches en Mn, Cr, Mo et N [19].

I. 8.2. Diagramme de Pryce et Andrew

Pour les produits laminés, le modèle de Pryce et Andrew propose un diagramme pour prédire la structure de l'acier en fonction de sa composition chimique [4].

$$\text{Chrome équivalent} : (\text{Cr}_{\text{éq}} = (\% \text{Cr}) + 3(\% \text{Si}) + (\% \text{Mo}))$$

$$\text{Nickel équivalent} : (\text{Ni}_{\text{éq}} = (\% \text{Ni}) + 0,5(\% \text{Mn}) + 21(\% \text{C}) + 11,5(\% \text{N}))$$

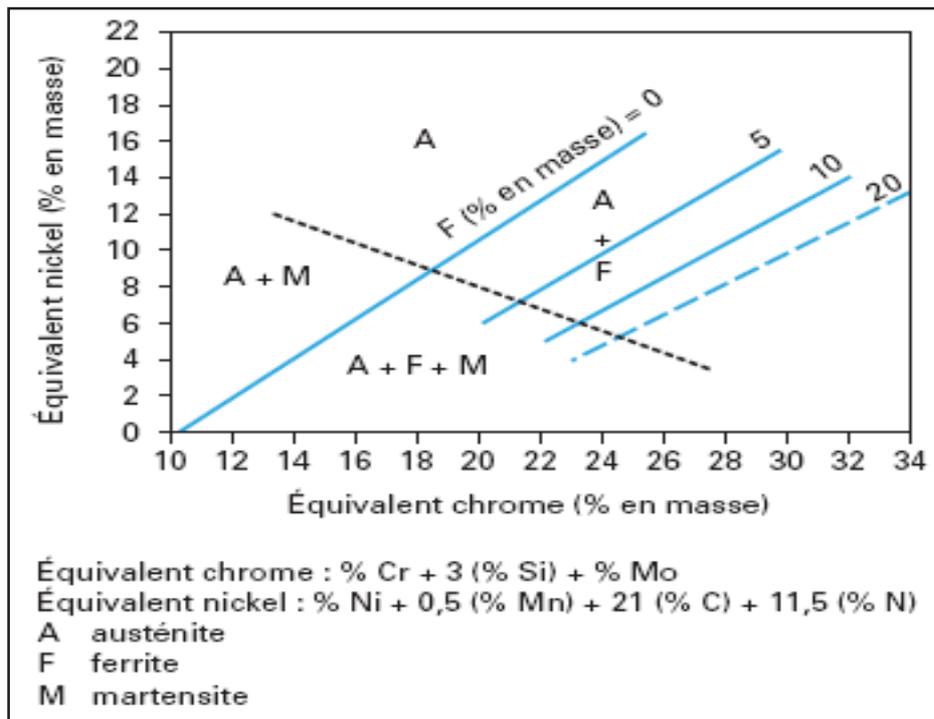


Figure I.12: Diagramme de Pryce et Andrews donnant la structure des aciers inoxydables [4].

I. 9. Classification des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables constituent une grande famille d'alliages métalliques. Suivant leur teneur en chrome et les traitements thermiques qu'ils ont subis, ils présentent une large gamme de propriétés.

Il existe quatre classes d'aciers inoxydables (de structures cristallographiques différentes), dont l'emploi dépend des propriétés recherchées, ils sont obtenus à partir des différentes zones de ces diagrammes :

- Les aciers ferritiques sont obtenus par refroidissement ;
- Les aciers austénitiques sont obtenus par trempe à partir d'une composition située dans la boucle γ , la phase austénitique résultante étant thermodynamiquement métastable ;
- Les aciers martensitiques sont obtenus de la même manière que les aciers austénitiques, à la différence que dans ce cas l'austénite obtenue est très instable à cause de la présence du carbone et se transforme en martensite ;
- Les aciers austéno-ferritiques sont obtenus à partir d'une composition située sur la limite de la boucle γ .

I. 9.1. Aciers inoxydables ferritiques

La proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17 % et peut atteindre jusqu'à 24 à 28 %. On parle alors d'aciers ferritiques à haute teneur en chrome ou encore d'aciers super-ferritiques. Ces derniers présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses en milieux riches en chlorures.

Les aciers inoxydables ferritiques possèdent une structure cubique centrée (notée α) et ils sont caractérisés par une remontée de la température de transition α - δ du diagramme de phase, qui fait qu'en pratique leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température c'est-à-dire il y a l'absence de transformation structurale (ils sont à l'état d'équilibre).

Pour garantir une structure ferritique aux hautes températures, on rajoute des éléments d'alliage dits « stabilisants » (Ti, Nb, Zr) qui ont la propriété de piéger le carbone et l'azote, éléments hautement austénitisants [19].

Ces aciers ont une très bonne résistance à la corrosion mais des caractéristiques mécaniques faibles. Ils sont ainsi facilement mis en forme par emboutissage. Ils sont utilisés dans le domaine des ustensiles ménagers (cuillères, éviers...), dans le domaine alimentaire et en milieu très agressif (eau de mer) [20].

I. 9.2. Les aciers inoxydables martensitiques

Ces alliages comprennent de 12 à 18% de chrome et des teneurs en carbone pouvant atteindre environ 1% et ils peuvent contenir jusqu'à 7% de nickel, et jusqu'à 3% de

molybdène. Ils présentent des propriétés intéressantes en termes de limite d'élasticité, de résistance à la corrosion et de dureté. Ils possèdent une structure martensitique (quadratique, notée α') obtenue après trempe de la phase austénitique. Cette transformation homogène se produit avec une augmentation de volume, responsable de fortes contraintes de compression et qui tend à stabiliser de l'austénite résiduelle. Ces aciers sont utilisés pour leur résistance mécanique élevée.

Ils sont utilisés comme matériaux de construction, outillage à main, coutellerie [20].

I. 9.3. Les aciers inoxydables austénitiques

Les nuances les plus utilisées sont caractérisées par des teneurs en chrome et en nickel respectivement de 17 à 18 % et 8 à 14 %. L'addition de molybdène (de 2 à 3 %) leur confère une bonne tenue dans les milieux acides et ceux générateurs de piqûres ou de corrosion caverneuse.

La forte proportion de nickel sert à donner et à conserver la structure austénitique (γ) à ces aciers même à température ambiante, en plus d'augmenter leur résistance à la corrosion. Cette structure est thermodynamiquement instable à température ambiante. Elle est obtenue grâce à des trempes depuis 1000 ou 1150 °C. Les aciers austénitiques associent une bonne résistance à la corrosion à une résistance mécanique élevée, ils sont ductiles, résistants au choc et non-magnétiques; ils ne se trempent pas, mais peuvent acquérir une certaine dureté par déformation à froid. A l'état recuit, ils possèdent à ce moment une plus grande ductilité et une meilleure ténacité que les aciers ordinaires.

Même si leur teneur en carbone est relativement faible, ces aciers sont très sensibles à la corrosion inter-granulaire due à la précipitation de carbures. Ils sont utilisés dans les domaines de l'agro-alimentaire, du nucléaire, du bâtiment, des transports, de l'industrie chimique, de l'électroménager, etc [20].

La figure I.13 représente une microstructure d'un acier inoxydable austénitique consiste en des grains austénites qui peuvent montrer des macles.

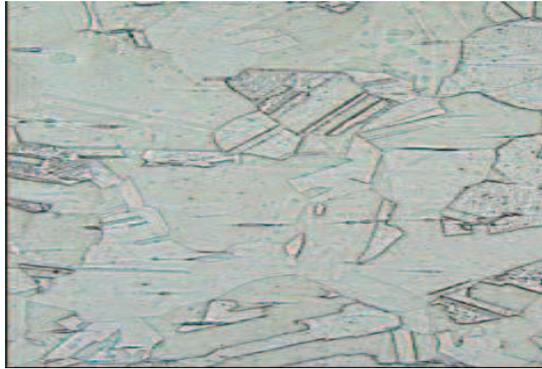


Figure I.13 : Structure d'un acier inoxydable austénitique.

I. 9.4. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques

Les aciers austéno-ferritiques sont des mélanges biphasés ferrite et austénite (d'où leur nom anglais de *duplex*), et contiennent des teneurs en chrome, molybdène et azote relativement élevées. Ils sont obtenus par trempe depuis une structure mixte austénite-ferrite. Les principales nuances contiennent 22 à 25 % de chrome et 4 à 7 % de nickel. Les incorporations de molybdène (3 ou 4 %) et d'azote (0,1 à 0,3 %) permettent de limiter les corrosions par piqûres et par crevasses.

Alliant les bonnes propriétés de résistance à la corrosion des aciers ferritiques et les hautes résistances mécaniques des aciers austénitiques, ces aciers sont utilisés dans des conditions relativement agressives : industries chimique, pétrolière et maritime [20].

La microstructure de base de l'acier inoxydable duplex consiste de grains d'austénite dispersés dans une matrice ferritique, comme s'est montré sur la figure I.14.

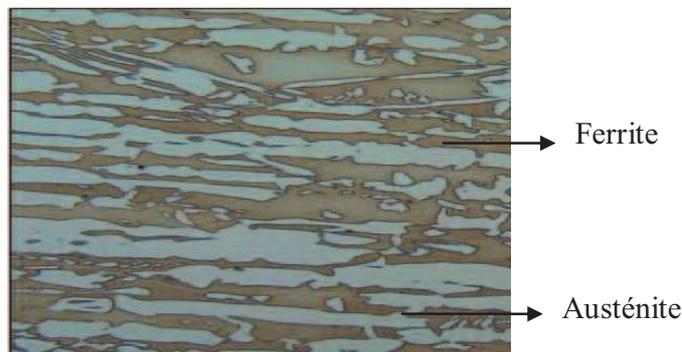


Figure I.14 : La structure d'un acier inoxydable duplex.

En plus de ces quatre principales catégories d'aciers inoxydables, on peut citer une autre famille de ces aciers, c'est les aciers inoxydables à durcissement par précipitation.

I. 9.5. Aciers inoxydables à durcissement par précipitation

Les caractéristiques mécaniques de cette famille d'aciers sont obtenues à l'issue d'un traitement de durcissement secondaire afin d'améliorer des propriétés de résistance. Cette seconde phase est constituée par une fine précipitation de composés intermétalliques [4].

I. 10. Désignation des aciers inoxydables

Les normes relatives à la classification des aciers inoxydables sont variables d'un pays à l'autre. Les nuances d'aciers inoxydables sont désignées en Europe par une série de chiffres de type 1.4000 (norme EN 10088) et aux États-Unis par trois chiffres (norme AISI : American Iron and Steel Institute). Par exemple, 1.4301 (ou AISI 304) correspond à un inox austénitique qui comprend 18 % de chrome et 10 % de nickel. En outre, la lettre L dans l'appellation américaine indique un très faible taux de carbone qui garantit une meilleure résistance à la corrosion, à l'instar de la nuance 316L (ou 1.4404). L'Euronorme indique aussi de manière plus détaillée la composition : par exemple X5CrNi18-10 (acier très allié désigné par la lettre X, la teneur en C multipliée par 10, les principaux éléments suivis de leur teneur en %).

I. 11. Traitements thermiques des aciers inoxydables

Tous les types de traitements sur les aciers inoxydables assurant une bonne résistance à la corrosion ont pour but de rendre la répartition en chrome du métal la plus homogène possible en évitant toute précipitation de phases riches en chrome et donc toute diminution de la teneur en chrome dans les zones avoisinantes.

Dans le tableau I.1, nous présentons les principaux traitements types de traitements thermiques pour les aciers inoxydables.

Tableau I.1 : Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables [21].

| Traitement thermique | Objectif | Processus métallurgique mis en œuvre |
|---------------------------------|--|--|
| Homogénéisation | -diminuer l'ampleur des ségrégations. -obtenir une phase homogène. | Maintien à haute température (diffusion des éléments ségrégués, dissolution de précipités ou de phases intermétalliques). |
| Durcissement | Augmenter les caractéristiques mécaniques. | - Austénitisation puis transformation martensitique. - Durcissement secondaire par précipitation. |
| Adoucissement | -augmenter la ductilité. -diminuer la fragilité. | - Elimination des dislocations par restauration ou recristallisation. -Coalescence et globalisation des précipités -Grossissement de grain. -Transformation de phase. |
| Détente | Eliminer une partie des contraintes résiduelles. | -Par abaissement de la limite d'élasticité avec la température. -Par relaxation des contraintes. |
| Traitements superficiels | Augmenter la dureté en surface. | Apport d'interstitiels. |
| désensibilisation | Supprimer la sensibilité à la corrosion intergranulaire due aux carbures de chrome | Homogénéisation de la teneur en chrome autour des carbures (diffusion) |

I. 12. La passivation des aciers inoxydables

A l'exception des métaux nobles comme l'or, la surface des métaux est toujours oxydée. Si cette couche de corrosion est soluble dans le milieu aqueux environnant, le processus se propage progressivement jusqu'au cœur du matériau par un mécanisme de formation/dissolution de la couche d'oxydes. Au contraire, si la couche de corrosion est peu soluble et reste en surface sous forme solide, elle ralentit, voire inhibe, le phénomène de corrosion. Cette couche de corrosion est appelée « film passif » car l'alliage n'est plus réactif vis-à-vis du milieu extérieur.

I. 12.1. Le film d'oxyde

Les aciers inoxydables se recouvrent d'un film d'oxyde protecteur, très mince à la surface de l'alliage métallique leur conférant une bonne résistance à la corrosion. Cette couche passive mesure 1 à 3 nanomètres d'épaisseur [22], elle se forme et se renouvelle seul en présence d'oxygène ou d'eau. Elle se compose d'un mélange d'oxyde de fer, oxyde de chrome et, si le molybdène est présent dans l'acier en bloc, on aura la présence d'un oxyde de molybdène [23].

I. 12.2. Stabilité du film passif

La couche passive est stable, mais dans certaines conditions seulement. Cependant, la stabilité et les propriétés protectrices des films d'oxydes relèvent plutôt de facteurs structuraux et cinétiques. Les éléments d'alliage comme le chrome améliorent la stabilité de ces films.

Quand un choc a lieu dans un milieu particulièrement agressif, l'acier inoxydable perd localement sa passivité, et dans ce cas, devient susceptible de se corroder.

I. 12.3. Propriétés des films passifs sur les aciers inoxydables

Pour déterminer la plus ou moins grande résistance à la corrosion des aciers inoxydables, il faut connaître les caractéristiques physico-chimiques de ces couches d'oxydes. Les films passifs assurent la résistance à la corrosion par l'établissement d'une couche d'oxyde ou hydroxyde riche en chrome, qui constitue une barrière de diffusion qui réduit ainsi fortement la conductivité ionique. Le film passif, très adhérent au substrat métallique, empêche ou limite le contact entre l'alliage et les agents agressifs présents dans l'environnement et donc les phénomènes de corrosion.

I.13. Les aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représentent 80% du marché mondial des aciers inoxydables. Ceci est dû au fait que leur structure cristallographique de type cubique à faces centrées leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles sur un très large domaine de température.

Ces aciers ont deux caractéristiques métallurgiques principales : ils contiennent suffisamment de chrome pour leur conférer un caractère inoxydable, et suffisamment d'éléments gammagènes, comme le nickel, pour leur conférer leur structure cubique à faces centrées.

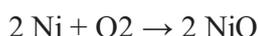
I.13.1. Composition chimique et additions

Le chrome doit être supérieur à 16% pour assurer l'inoxidabilité et le nickel doit être supérieur à 8% pour obtenir la structure austénitique. Selon leur teneur en carbone, ces aciers peuvent être classés en trois catégories [10] :

- ❖ $C \leq 0,030 \%$: aciers dits à bas carbone;

- ❖ $0,03 \% < C \leq 0,08 \%$: aciers dits à carbone moyen ;
- ❖ $C \geq 0,08 \%$: aciers dits à carbone élevé.

La présence de nickel dans ce type d'acier améliore les propriétés mécaniques du matériau, notamment sa ductilité (aptitude à la déformation), ainsi que la résistance à la corrosion, en participant à la formation de la couche passive d'oxyde de nickel [24], ce dernier s'oxyde par la réaction suivante :



D'autres éléments (molybdène, manganèse, silicium, titane, niobium, tungstène, vanadium) sont ajoutés dans le but d'améliorer les propriétés de l'acier austénitique, notamment leur résistance à la corrosion et leur stabilité à température élevée.

Ces aciers sont amagnétiques et sont formables et soudables. Le procédé d'écrouissage permet d'augmenter leur résistance mécanique, bien que cela rende parfois le métal légèrement magnétique et peut éventuellement réduire la résistance à la corrosion.

La nuance d'aciers inoxydables austénitiques la plus utilisée est le X5CrNi18-10 (avec une désignation américaine 304) dont la composition en masse est présentée dans le tableau I.2. C'est un acier austénitique au Cr-Ni du type 18/10, non magnétique, acier tenace à froid, température de formation de calamine 850 °C.

Cette qualité est destinée aux appareils pour l'industrie d'alimentation et de boissons, aux appareils de ménage, aux armatures et pièces inoxydables de tout genre et ne peuvent donc pas durcir par trempe. Ils sont beaucoup moins sensibles au phénomène de grossissement de grain à haute température que les aciers ferritiques et, du fait de leur structure cubique à faces centrées, ils ne présentent pas de rupture par clivage (rupture fragile) ce qui minimise considérablement les conséquences du grossissement des grains et fait d'eux des matériaux de choix pour les applications cryogéniques.

Tableau 1.2 : Composition de l'acier inoxydable austénitique AISI 304.

| Fe | C | Cr | Ni | Si | Mn | P | S | N |
|-------|----------|-----------|----------|-------|-------|---------|---------|---------|
| reste | max 0.07 | 17.0-19.5 | 8.0-10.5 | ≤ 1.0 | ≤ 2.0 | ≤ 0.045 | ≤ 0.015 | ≤ 0.110 |

I.13.2. Propriétés des aciers inoxydables austénitiques

La structure de ces aciers est une austénite γ (phase gamma amagnétique) avec présence éventuelle d'une phase ferritique δ (delta) résiduelle. L'austénite métastable peut se transformer en martensite par déformation plastique et/ou refroidissement à basse température. La stabilité de l'austénite peut être augmentée par addition d'éléments gammagènes : carbone, nickel, manganèse, azote, cuivre...

Les aciers austénitiques possèdent une bonne résistance à la corrosion en général. Ils ne présentent pas de durcissement après traitement thermique ; leurs caractéristiques mécaniques peuvent être augmentées par addition d'azote ou par déformation à froid.

Ces aciers sont en général livrés à l'état hypertrempe : ils ont subi un réchauffage à environ 1050°C (mise en solution des carbures de chrome) puis un refroidissement rapide à l'air ou à l'eau (pour empêcher la précipitation des carbures de chrome) [25].

Ils sont caractérisés par une bonne soudabilité associée à une bonne résilience à basse température, et une bonne sécurité vis-à-vis du risque de rupture fragile, ce qui justifie leur emploi dans le domaine des équipements sous pression.

En principe, voici les principales propriétés des aciers inoxydables austénitiques :

- ductilité et résilience importantes, y compris à basse température,
- acier facilement écrouissable sans fragilité,
- pas de limite élastique,
- léger fluage à température ambiante,
- bonne résistance mécanique à chaud,
- bonne soudabilité,
- faible conductivité thermique,
- coefficient de dilatation élevé.

I.13.3. Classement des aciers inoxydables austénitiques

Selon la teneur en carbone et les éléments d'addition, les aciers austénitiques se classent de la façon suivante :

- ❖ *aciers austénitiques sans molybdène* : ces nuances sont très utilisées car elles assurent

un bon compromis coût - résistance à la corrosion,

- ❖ *aciers austénitiques au molybdène* : le molybdène améliore la résistance à la corrosion par piqûres (en présence de chlorures),
- ❖ *aciers austénitiques à très bas carbone* : une teneur en carbone inférieure à 0,03% permet d'éviter la corrosion intergranulaire car le carbone reste en solution solide et ne se combine pas avec le chrome pour former des carbures de chrome,
- ❖ *aciers austénitiques stabilisés* : l'addition de titane et/ou niobium empêche la précipitation des carbures de chrome consécutive à une opération de traitement thermique et/ou à des procédés de soudage. Ces aciers présentent en outre de bonnes caractéristiques mécaniques jusqu'à 600°C,
- ❖ *aciers super austénitiques* : des teneurs enrichies en nickel et azote procurent une structure entièrement austénitique à ces aciers initialement enrichis en chrome et molybdène, ce qui leur confère une excellente résistance à la corrosion dans un environnement agressif.

I.13.4. La nuance de base des aciers inoxydables (X5CrNi18-10)

La nuance de base X5CrNi18-10/1.4301 (AISI 304) contient 18% de chrome, 9,5% de nickel et 0,05% de carbone. La figure (I.15) présente les principaux types des nuances de cette famille.

Les développements de ces nuances sont basés sur l'influence isolée ou combinée des éléments d'alliage sur les propriétés de l'acier.

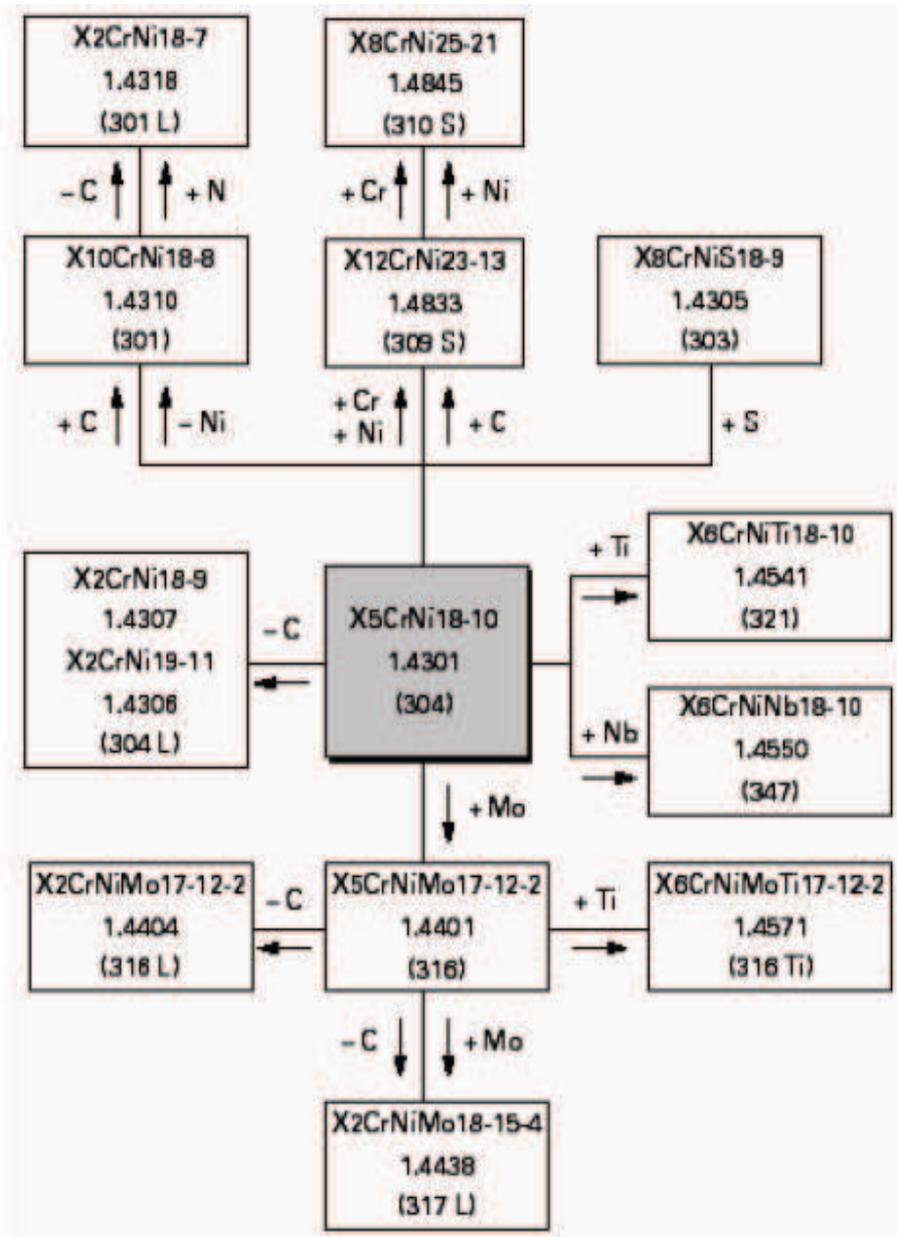


Figure I.15 : Principaux types d'aciers inoxydables austénitiques au chrome- nickel (molybdène) dérivés de la nuance de base X5CrNi18-10(AISI 304).

I.13.5. Traitements thermiques des aciers inoxydables austénitiques

I.13.5.1. Traitement d'hypertrempe

Ce type de traitement peut être classé dans les traitements d'homogénéisation. Il consiste en un maintien à haute température (de 1000 à 1150°C) suivi d'un refroidissement rapide [26].

Ce traitement a pour but d'obtenir à température ambiante une phase austénitique homogène où tous les éléments se trouvent en solution solide.

Lors du chauffage de ces aciers permettant d'obtenir une phase homogène, on cherche à mettre en solution dans la matrice austénitique des précipitations telles que, par exemple, la ferrite, la phase σ , les carbures de chrome, la martensite d'écrouissage, etc, qui auraient pu se produire pendant les opérations de formage à froid, à chaud et /ou de soudage [10].

Cette dissolution exige un couple temps-température minimal qui ne doit pas être franchi car cela pourrait générer une croissance des grains non souhaitable (il faut rappeler que les propriétés mécaniques à l'ambiante sont plus élevées pour les structures possédant des grains austénitiques plus fins).

Ce traitement permet aussi d'adoucir l'acier dans le cas où le traitement suit une opération de formage à froid, et, en plus, la recristallisation, si le formage à froid a entraîné un écrouissage supérieur à 15 ou 20 % [10].

Le refroidissement suffisamment rapide du métal permet de garder la phase austénitique à l'ambiante. Pourtant cette phase n'est pas stable thermodynamiquement : l'austénite est dans un état dit métastable et peut se transformer en phase martensitique sous l'action d'une déformation plastique, et/ou d'un simple maintien à basse température [21,26].

I.13.5.2. Traitement antiferrite

Certaines nuances d'acier austénitique sont sujettes à une solidification partielle en phase ferritique. Le traitement antiferrite a pour but de limiter la teneur en ferrite hors équilibre due aux surconcentrations locales en éléments alphagènes, qui se manifestent pendant la solidification (ségrégation). Cette phase est généralement préjudiciable à la tenue à la corrosion et cause une fragilité de l'acier.

Pour éliminer ce type de ségrégation, on utilise un traitement d'homogénéisation à une température entre 1150 et 1200 °C pendant lequel la diffusion achève son activité, suivi d'un refroidissement suffisamment lent jusqu'à la température d'hypertrempe pour transformer en austénite toute la ferrite mise hors d'équilibre par la baisse de température [21,26].

I.13.5.3. Traitement thermomécanique

On peut augmenter les propriétés mécaniques à l'ambiante d'un acier inoxydable austénitique par laminage. Durant le laminage à chaud, on affine le grain par des cycles écrouissage-recristallisation, ce qui permet d'augmenter la limite d'élasticité.

I.13.6. Propriétés des films passifs sur les aciers inoxydables austénitiques

Le film passif formé sur l'acier inoxydable austénitique est constitué de deux régions comme le montre la figure (I.16). Une région interne en contact avec le substrat métallique (alliage) est constituée essentiellement de l'oxyde de chrome. Alors que la région externe est composée principalement d'oxyde de fer. L'oxyde de nickel en faible quantité se trouve dans la région externe où il est associé à l'oxyde de fer [27].

L'enrichissement de ces aciers en chrome est dû au fait que cet élément est le plus fortement oxydable. De plus, les oxydes de chrome sont moins solubles que les oxydes et hydroxydes de fer [28]. Enfin, la mobilité du chrome est plus faible, comparée à celle du fer. L'oxydation sélective du fer et du chrome provoque un enrichissement en nickel juste en dessous de l'interface métal/couche passive [28].

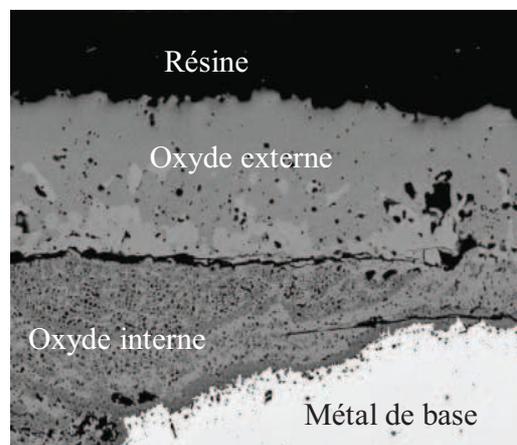


Figure I.16 : Micrographie d'un acier inoxydable 304 oxydé à 1000°C pendant 100h [45].

Chapitre II

Comportement à l'oxydation à haute température des aciers inoxydables

II.1. Généralités sur la corrosion des métaux

II.1.1. Introduction

La corrosion des métaux consiste en l'attaque destructrice d'un métal par réaction chimique avec son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Ces environnements corrosifs peuvent être gazeux (O_2 , S_2 , ...) ou aqueux (H_2O).

La corrosion concerne tous les métaux qui ont tendance, sous certaines conditions, à retourner à leur état d'énergie le plus bas, c'est à dire sous forme oxydée.

Il existe deux types de corrosion :

- *la corrosion sèche* (ou oxydation ou corrosion par les gaz à haute température) : lorsqu'il s'agit d'un environnement sec, comme par exemple l'attaque d'un métal par un gaz qui se traduit par une *réaction chimique d'oxydo-réduction* entre le métal et un agent corrosif non métallique (O, Cl, F, SO_2 , CO, CO_2 , H_2O ...), avec formation d'un composé (oxyde, chlorure, sulfure, fluorure...), en milieu gazeux ;
- *la corrosion humide* (électrochimique ou aqueuse) lorsqu'il s'agit d'un environnement liquide servant d'électrolyte : Il s'agit là encore d'une réaction d'oxydoréduction, mais avec des échanges d'électrons (à travers le métal) et d'ions (à travers un liquide polaire, généralement une solution aqueuse, jouant le rôle d'électrolyte).

II.1.2. Les étapes de corrosion

Le mécanisme de formation des produits de corrosion repose généralement sur les étapes schématisées sur la figure II.1 et elles se résument comme suit [29] :

- Adsorption et dissociation des molécules de dioxygène en surface du métal ;
- Germination et croissance bidimensionnelle de l'oxyde;
- Croissance tridimensionnelle de la couche d'oxyde, induisant l'apparition d'un film fin, superficiel, compact et adhérent ;

- Epaisseur de ce film assurée par la diffusion des espèces (cations métalliques et/ou anions) à travers la couche d'oxyde ;
- Apparition de fissures ou micro-fissures dans le métal et/ou dans la couche d'oxyde ;
- Extension de ces fissures à l'interface métal/oxyde pouvant aboutir au *décollement* de la couche protectrice altérant dramatiquement les propriétés de l'alliage métallique.

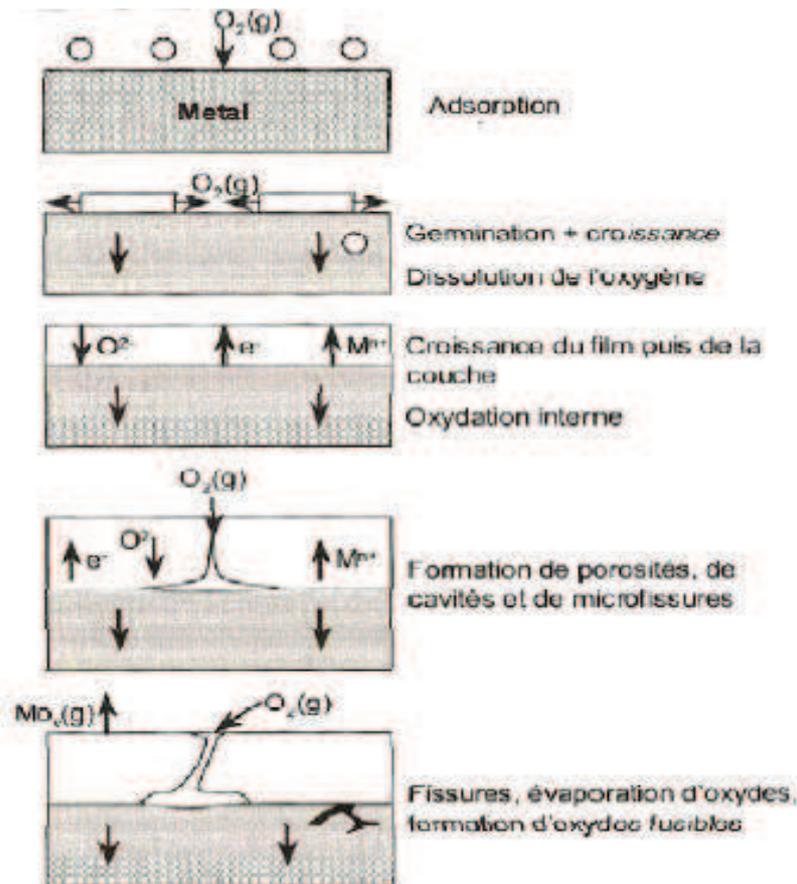
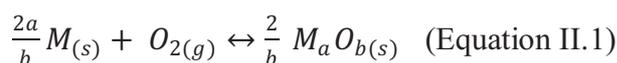


Figure II. 1 : Illustration de la réaction métal-oxygène [29].

La réaction de formation de l'oxyde repose sur la réaction suivante :



avec : M : atome métallique, $M_a O_{b(s)}$: oxyde correspondant

II.1.3. Aspects thermodynamiques de l'oxydation

Quand un métal s'oxyde, l'enthalpie libre G du système change, sa variation est égale au travail utile ou absorbé. La variation de l'enthalpie libre ΔG peut être représentée par :

$$\Delta G = \Delta G_{\text{produits}} - \Delta G_{\text{réactifs}}$$

Trois cas sont possibles [30]:

1. l'énergie libre est positive ; le métal est actif, il y'a corrosion, c'est le cas le plus courant des métaux usuels ;
2. l'énergie libre est positive ; le métal est passif, il n y'a pas de corrosion par suite de frottements chimiques qui s'opposent aux développements des réactions de combinaison. C'est un cas assez rare et souvent instable ;
3. l'énergie libre est nulle ou négative : le métal est indifférent aux agents agressifs habituels, aucune réaction n'est possible, c'est le cas des métaux nobles.

L'enthalpie libre de la réaction (Equation II.2) permet de déterminer la stabilité thermodynamique de l'oxyde (Equation II.3):

$$G_r = \Delta G_r + RT \ln \frac{a_{M_a O_b}^{2/b}}{a_M^{2a/b} P_{O_2}} \quad (\text{Equation II.2})$$

Avec : G_r : enthalpie libre en $J.mol^{-1}$

ΔG_r : variation d'enthalpie libre standard de réaction en $J.mol^{-1}$

R : constante des gaz parfaits : $8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$

$a_{M_a O_b}$: activité de l'oxyde

a_M : activité du métal

Si l'oxyde ne présente pas d'écart à la stœchiométrie et si le métal et l'oxyde ne sont pas miscibles, alors les activités valent $a_{M_a O_b} = a_M = 1$. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, c'est à-dire lorsque $G_r = 0$, il vient :

$$\Delta G_r^\circ = RT \ln P_{O_2} \quad (\text{Equation II.3})$$

Et par suite :

$$P_{O_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}\right) \quad (\text{Equation II.4})$$

L'équation (II.4) permet de tracer, en fonction de la température, la valeur de pression partielle en oxygène minimale pour laquelle l'oxyde $M_a O_b$ est stable : c'est le diagramme d'Ellingham.

II.1.4. Diagramme d'Ellingham-Richardson et stabilité des oxydes

Le diagramme d'Ellingham, représenté sur la figure II.2, nous donne la stabilité thermique des oxydes, il nous permet facilement de comparer les stabilités de divers oxydes de sorte que, plus la position de la ligne sur le diagramme est inférieure, plus l'oxyde est plus stable. En plus, les échelles monographiques présentées sur les diagrammes d'Ellingham permettent également de déterminer graphiquement la composition de mélanges de gaz correspondant à une pression partielle donnée [31].

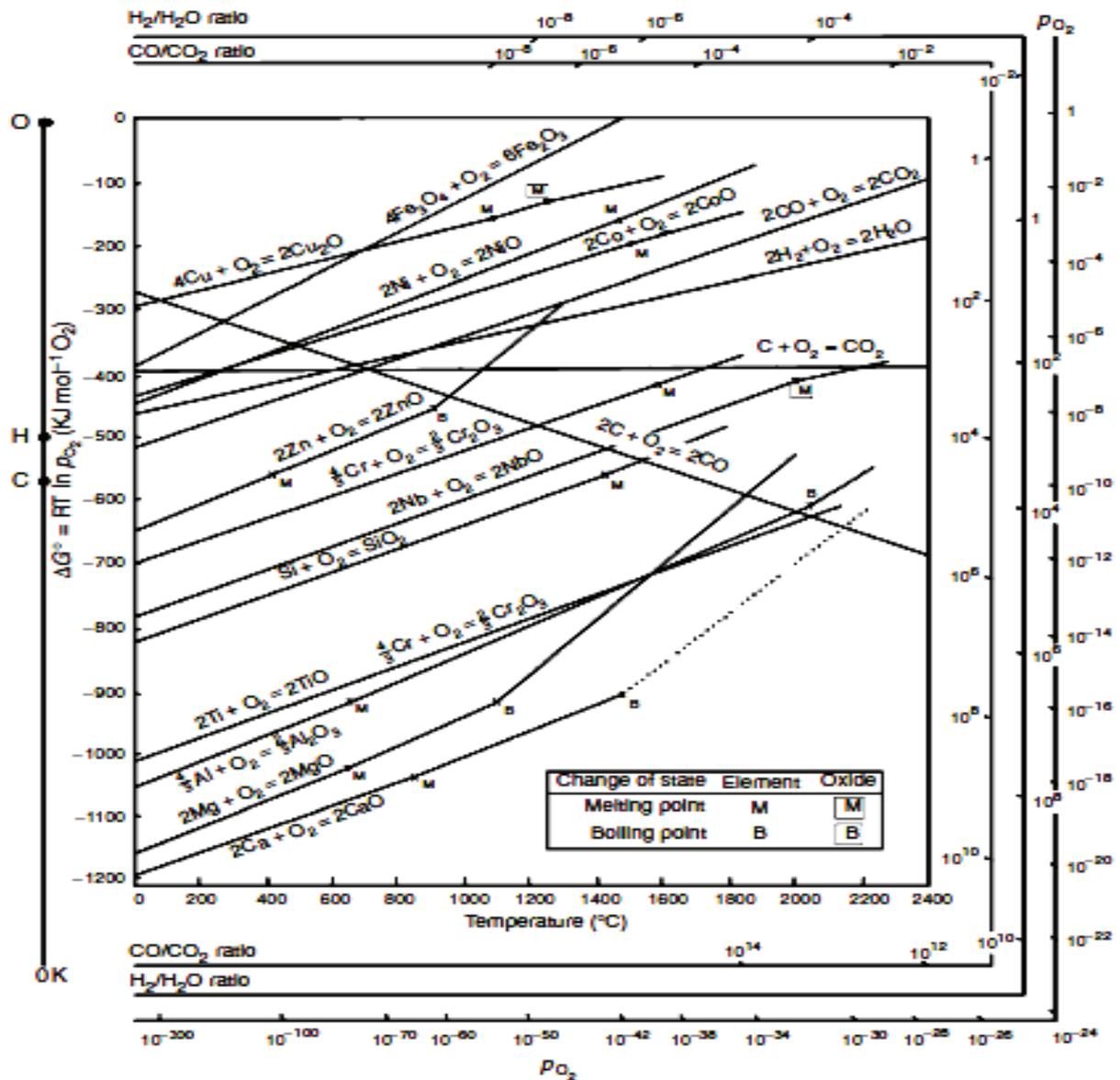


Figure II.2 : Diagramme d'Ellingham [32].

Lorsque un métal, tel que le fer, possède plusieurs degrés d'oxydation, il est susceptible de former plusieurs composés. A partir de ce diagramme, il est possible de prédire que les oxydes d'aluminium et de chrome sont plus stables que ceux du fer ou du nickel par exemple.

En raison de la pression partielle en oxygène d'équilibre très basse de l'oxyde de chrome et de l'oxyde d'aluminium, les alliages métalliques chromino-formeurs (qui génèrent principalement une couche de chromine Cr_2O_3) et les alliages alumino-formeurs (qui forment principalement une couche d'alumine Al_2O_3) sont ceux qui résistent le mieux à l'oxydation à haute température en générant des couches d'oxydes compactes et protectrices à leur surface. La formation d'une couche continue de silice SiO_2 permet également de donner des effets bénéfiques sur la corrosion à haute température.

II. 2. Oxydation à haute température

II. 2.1. Introduction

L'oxydation est un mode de corrosion sèche qui résulte de l'attaque des métaux par un gaz, le plus souvent par l'oxygène de l'air. Elle se traduit pour un élément par la perte d'un ou de plusieurs électrons. Ce phénomène se produit à travers une réaction chimique d'oxydo-réduction dans laquelle un autre composé, appelé oxydant, va être réduit, c'est-à-dire qu'il va gagner des électrons.

Dans le cas de l'oxydation à l'air, les corps oxydables s'oxydent par réaction avec le dioxygène de l'air ou la vapeur d'eau. En fonction de la noblesse du réducteur, la réaction d'oxydation sera possible ou non à température ambiante. Pour assurer une résistance importante à l'oxydation, il est nécessaire de favoriser la formation d'une des couches protectrices et stables suivantes : la chromine (Cr_2O_3), l'alumine (Al_2O_3) ou silice (SiO_2) dans lesquelles la diffusion du métal et de l'oxygène sont assez faibles pour garantir une vitesse de corrosion acceptable [19]. Les couches de Cr_2O_3 seront protectrices jusqu'à 1000-1100 °C, les couches de Al_2O_3 jusqu'à 1400 °C et celles de SiO_2 jusqu'à environ 1700°C [19].

Si le volume d'oxyde est inférieur à celui du métal, la couche d'oxyde est dite poreuse. L'oxygène peut alors parvenir au contact du métal et l'oxydation se poursuit. Si le volume de l'oxyde est supérieur à celui du métal, la couche est compacte et l'oxydation ne peut se faire que par diffusion de l'oxygène ou des atomes métalliques à travers la couche d'oxyde formée [33]. Pour que la protection exercée par les couches d'oxydes soit efficace, le produit d'oxydation doit satisfaire aux conditions suivantes [34]:

- être stable à l'état solide dans tout le domaine de températures et de pressions d'emploi ;
- former une couche d'oxyde externe agissant comme une barrière de diffusion efficace ;
- ne pas réagir avec d'autres espèces ;
- ne pas présenter de fissuration ni d'écaillage en service isotherme ou au cours de cycles de chauffage-refroidissement.

II. 2.2. Aspects cinétiques de l'oxydation

La figure II.3 résume les premiers instants de formation d'une couche d'oxyde en corrosion sèche. Ce processus engendre les étapes suivantes [31] :

- l'adsorption des gaz oxydants;
- la formation de films minces (germination) d'épaisseurs voisines de quelques dizaines d'Angströms à quelques microns ;
- la formation de films épais (processus de croissance par diffusion à travers les produits de corrosion).

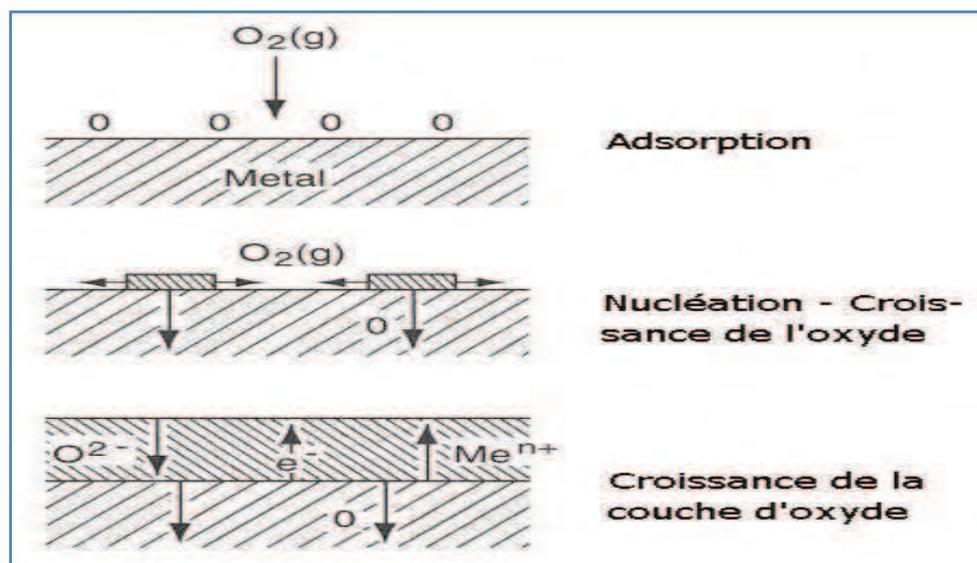


Figure II.3 : Premiers instants de formation d'une couche d'oxyde en corrosion sèche [31].

II. 2.2.1. L'adsorption

L'adsorption d'oxygène à la surface du matériau est le phénomène initiateur de l'oxydation. Les atomes d'oxygène adsorbés forment des anions O^{2-} par échange d'électrons

avec le métal, favorisant ainsi la formation de cations métalliques Mn^+ . Cette adsorption conduit à la formation, entre l'oxygène et les ions métalliques, des liaisons en générales ioniques [35].

II. 2.2.2. La germination

Après un certain temps d'incubation, il y a germination de l'oxyde à la surface du métal, son accroissement résulte de la diffusion des anions O^{2-} , des cations métalliques, des électrons et des vacances cationiques. Les phénomènes de germination dépendent principalement de la pression du gaz oxydant (oxygène), la température et de l'orientation cristallographique de la surface oxydée, puis la croissance latérale des germes pour avoir un recouvrement complet de la surface du métal par un film d'oxyde. La croissance uniforme de l'oxyde se poursuit ensuite selon une direction perpendiculaire à la surface du métal par un transfert d'ions à travers l'oxyde (la diffusion) [31, 35].

La croissance des films d'oxydes dépend en principe de la vitesse de diffusion des cations et anions dans ceux-ci. Elle dépend aussi de toutes les imperfections de la matière cristallisée (lacunes, joints de grains, microporosités, microfissures, ...) qui constituent autant de courts-circuits de diffusion. Ce phénomène de croissance est l'étape qui détermine la cinétique de l'oxydation qui résulte de faite que l'épaisseur de la couche d'oxyde, augmente au détriment de celle de métal [31, 35].

II. 2.2.3. La diffusion

La diffusion est un déplacement d'atomes dans les défauts du cristal d'un corps cristallin (solide), sous l'effet de l'agitation thermique à des distances supérieures aux distances interatomiques moyennes du corps considéré [36]. L'importance des phénomènes de diffusion découle donc fortement de la structure ionique de l'oxyde $Me_{1-x}O$ et en particulier, de son caractère non stœchiométrique (valeur de x) [31, 35].

a) Les mécanismes de diffusion

La diffusion peut s'effectuer selon plusieurs mécanismes [37] comme s'est schématisé sur la figure II.4 :

- *mécanisme lacunaire* (migration de lacunes) : c'est le cas général de l'autodiffusion dans les métaux purs, mais aussi de l'hétérodiffusion dans les solutions solides de substitution ;

- **mécanisme interstitiel direct** : les atomes en insertion dans les métaux sautent directement d'un site interstitiel à un autre ;
- **mécanisme interstitiel indirect** : ce mécanisme, un peu plus compliqué que les précédents, est rencontré par exemple pour les auto-interstitiels dissociés créés par irradiation des métaux cubiques à faces centrées : un des interstitiels saute en position de substitution, expulsant l'atome correspondant en position d'insertion ;
- **mécanisme par échange direct de deux atomes voisins** : il est à peu près impossible à cause de la forte énergie de répulsion des couches électroniques de cœur lorsque les atomes se croisent ;
- **mécanisme par échange cyclique** (ou permutation circulaire coordonnée de n atomes) : il a été invoqué pour la diffusion dans les alliages intermétalliques ordonnés, car il ne détruit pas l'ordre local.

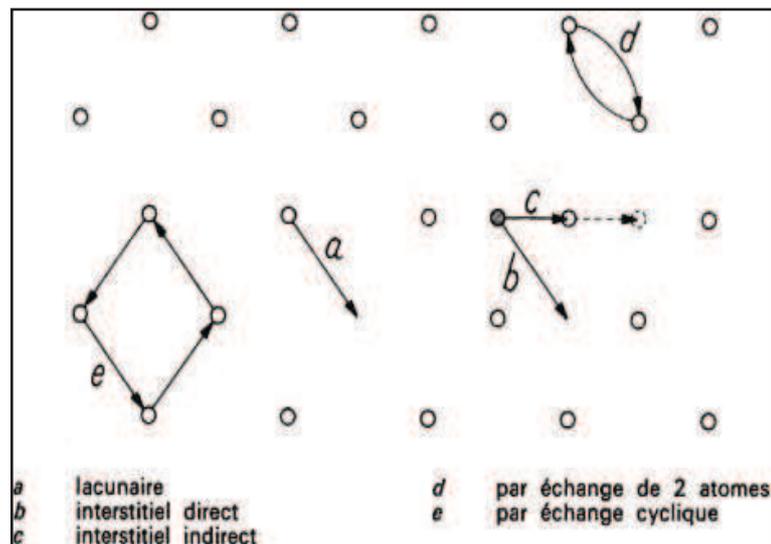


Figure II.4 : Mécanismes élémentaires de diffusion [37].

b) La diffusion dans les couches d'oxydes

Lorsque la diffusion d'espèces au sein de la couche de croissance est l'étape déterminante du processus d'oxydation, la croissance de la couche d'oxyde peut se produire soit à l'interface oxyde/gaz, soit à l'interface métal/oxyde, soit au sein du film de corrosion. Cette diffusion est rendue possible par la présence de défauts ponctuels (lacunaires ou interstitiels) et/ou étendus (dislocations, joints de grains) du réseau cristallin [29].

Comme s'est schématisé sur la figure II.5, la croissance de l'oxyde se fait soit par diffusion d'un cation métallique vers l'extérieur, à travers l'oxyde, qui réagit avec l'oxygène à

l'interface oxyde/gaz, on parle alors de *croissance cationique*, soit par diffusion d'un anion d'oxygène vers l'intérieur qui réagit avec le métal à l'interface métal/oxyde, on parle alors de *croissance anionique*, soit par une combinaison des deux processus à l'interface métal/oxyde, ce qui peut entraîner le *décollement* total ou partiel de la couche d'oxyde protectrice [38].

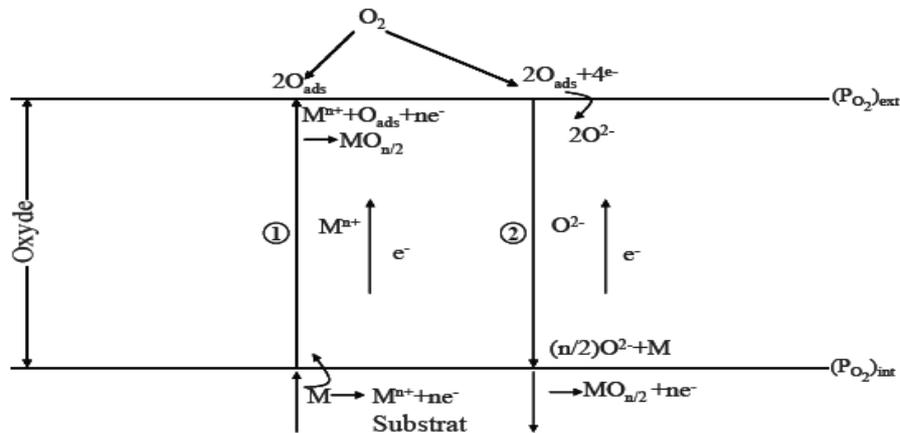


Figure II.5 : Mécanismes de diffusion dans une couche d'oxyde [38].

II. 2.3. Les lois cinétiques d'oxydation

Des modèles théoriques permettent de relier la vitesse de croissance de l'oxyde aux mécanismes de formation des couches d'oxyde. Quatre lois peuvent ainsi être utilisées :

- la loi logarithmique (directe ou inverse) ;
- la loi parabolique ;
- la loi linéaire ;
- la loi cubique.

D'autres modèles sont issus de diverses combinaisons de ces quatre lois. La figure II.6 présente les lois cinétiques utilisées pour décrire l'oxydation de différents métaux en fonction de la température.

| T (°C) | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1 000 | 1 100 | 1 200 |
|--------|-------|---------|-----------|---------|-------------|---------|-----|---------|---------|---------|-------|-------|
| Mg | log | par | | paralin | lin | | | | | | | |
| Ca | (log) | | par | | lin | | | | | | | |
| Ce | log | log-lin | lin | accél | | | | | | | | |
| Th | | par | | lin | lin | | | | | | | |
| U | par | paralin | lin-accél | | | | | | | | | |
| Ti | | log | cub | | cub | paralin | | | paralin | | | |
| Zr | | log | cub | | cub | | | cub | | cub-lin | | |
| Nb | | par | par | paralin | | lin | | lin | | accél | | |
| Ta | log | log inv | | par | paralin | lin | | lin | | | | |
| Mo | | par | paralin | paralin | lin | lin | | | | | | |
| W | | | par | par | paralin | paralin | | paralin | | paralin | | |
| Fe | log | log | par | par | par | par | | par | | par | | par |
| Ni | log | log | cub | | par | | | par | | par | | par |
| Cu | log | cub | (par) | | par | par | | par | | | | |
| Zn | | log | log | par | par | | | | | | | |
| Al | log | log inv | (log) | par | (asym)(lin) | | | | | | | |
| Ge | | | | par | paralin | | | | | | | |

Figure II.6 : Lois cinétiques décrivant l'oxydation de différents métaux en fonction de la température (log : logarithmique directe, Log-inv : logarithmique inverse, cub : cubique, par : parabolique, lin : linéaire, paralin : régime mixte parabolique et linéaire) [39].

Les deux principales lois cinétiques de l'oxydation sont de deux types linéaire et parabolique, elles décrivent deux cas limites qui sont :

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

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right) = K_l \times t \quad (\text{Equation II.1})$$

Avec Δm : prise de masse de l'échantillon en gramme (g)

S : surface de l'échantillon en cm²

t : temps d'exposition en second (s)

k_l : constante de vitesse linéaire en g.cm⁻².s⁻¹

- b) La croissance d'une couche d'oxyde dense, caractérisée par un régime *parabolique*, pour laquelle le transport des espèces est assuré par la diffusion à l'état solide à travers la couche d'oxyde formée. Ce régime correspond à une bonne protection vis-à-vis de l'oxydation. La relation entre la prise de masse et le temps d'exposition devient alors :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K_l \times t \quad (\text{Equation II.2})$$

Avec k_p : constante de vitesse parabolique en g².cm⁴.s⁻¹

La figure II.7 montre quelques courbes cinétiques d'oxydation à haute température [40]. **La courbe 1** présente un régime linéaire croissant, attribué à un régime *chimique*. Cela peut s'exprimer par deux faits : soit que l'oxydation génère une couche non protectrice, soit que la limitation cinétique résulte d'un processus réactionnel inter facial.

En revanche, **la courbe 5** montre une cinétique décroissante caractéristique d'une perte de masse continue par évaporation d'un composé gazeux (CrO₃ ... etc.).

La courbe 3 présente un régime parabolique ou cubique décrit la croissance d'une couche protectrice compacte au travers de laquelle le transport de matière par diffusion est l'étape limitante.

Dans **les courbes 2 et 4**, on observe un changement de régime cinétique. Après un régime de type parabolique initial, résultat de la croissance lente d'une couche protectrice, elles évoluent vers des régimes linéaires très rapides, croissant si la couche compacte évolue vers une couche poreuse, décroissante si un phénomène d'évaporation ou d'écaillage devient prépondérant.

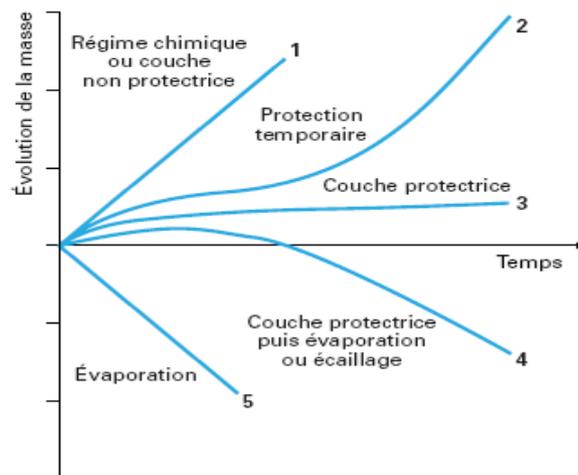


Figure II.7: Diverses cinétiques de corrosion à hautes températures [40].

II.3. L'oxydation des aciers inoxydables et le film passif

II.3.1. Généralités

Les aciers inoxydables sont actuellement employés dans une grande variété de domaines en raison de leur excellente résistance à la corrosion et ses propriétés mécaniques importantes.

Quand ces aciers sont exposés à l'oxygène atmosphérique, la surface se recouvre rapidement d'une couche d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer. Aux basses températures ce film prend la forme d'un film passif mince et protecteur mais à des températures élevées, l'épaisseur d'oxyde augmente considérablement [29, 41].

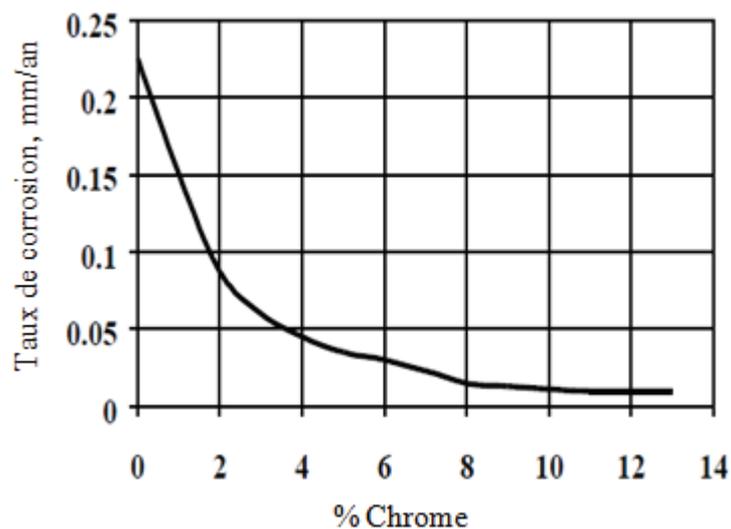


Figure II.8 : L'effet du chrome sur la passivité des aciers inoxydables [41].

La présence du chrome dans ces aciers est le responsable principal d'augmentation de la résistance à l'oxydation. Ceci se traduit par la formation d'un oxyde de chrome (Cr_2O_3) sur la surface de l'acier. Une teneur en chrome au-dessus environ de 18% est nécessaire dans l'ordre pour obtenir une couche protectrice continue d'oxyde de chrome [41]. Si l'oxyde forme une couche continue, il arrête ou ralentit le processus d'oxydation et protège ainsi l'acier contre autre milieux agressifs.

II.3.2. Résistance à l'oxydation des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont caractérisés par une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation. Les oxydes formés sont composés d'oxyde de fer en partie externe et d'oxydes riches en chrome en partie interne.

Les résultats des travaux de K. A. Habib et al [45] ont révélé la présence de ces oxydes, comme le montre la figure II.9.

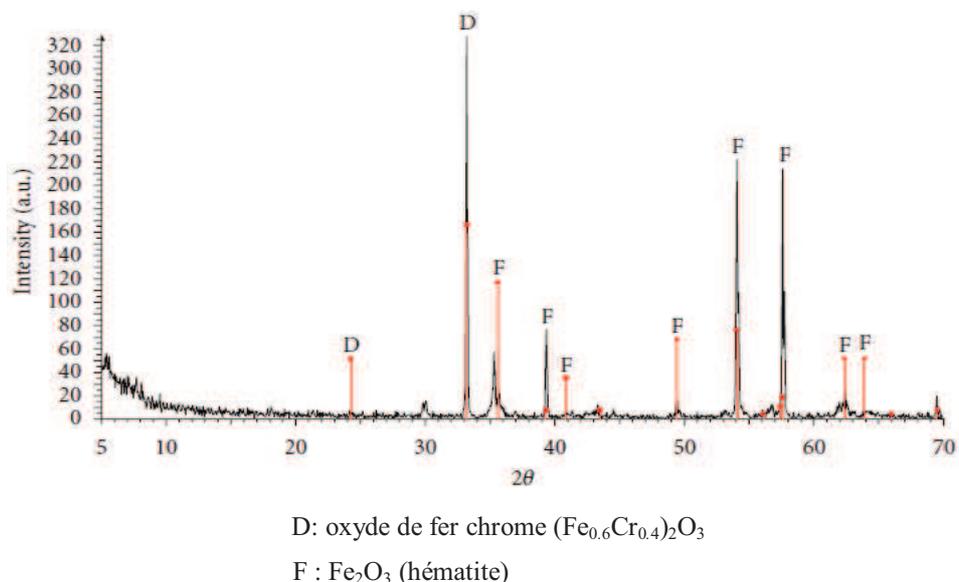


Figure II.9 : Diffraction des rayons X d'un acier inoxydable type AISI 304 oxydé à l'air à 1000°C [45].

La teneur relative en oxyde de chrome augmente avec la teneur en chrome dans la matrice. L'ajout de silicium est également favorable. Les cinétiques d'oxydation suivent un comportement parabolique ou assimilé.

L'augmentation de la teneur en chrome entre 2,25 et 12 % permet la formation rapide et durable de la chromine qui garantit une résistance à l'oxydation à des hautes températures (figure II.10).

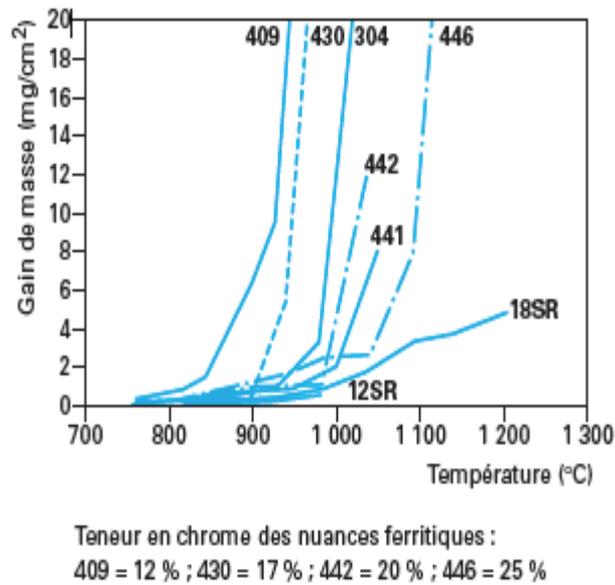


Figure II.10 : Gain de masse de différentes nuances inoxydables ferritiques après 100 h d'oxydation isotherme à l'air [19].

Dans des conditions isothermes, les couches de Cr_2O_3 seront protectrices jusqu'à 1000-1100°C, les couches de Al_2O_3 jusqu'à 1400 °C et celles de SiO_2 jusqu'à environ 1700 °C [19].

La protection de l'acier est assurée par la formation après oxydation d'une couche d'oxyde protectrice, adhérente, stable, dense et à croissance lente. Une protection efficace est généralement associée à un oxyde qui croît lentement grâce à un mécanisme contrôlé par la diffusion. Ce qui conduit à une cinétique de croissance décrite par une loi de vitesse parabolique.

La loi parabolique peut être exprimée selon l'équation suivante:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (\text{Equation II.3})$$

Avec : Δm le gain de masse, S la surface, t le temps et k_p la constante de vitesse parabolique.

II.3.2.1. Oxydation du fer

Le fer a une grande affinité pour l'oxygène. Il s'oxyde à l'air à des températures élevées, pour former les trois oxydes FeO , Fe_3O_4 , et Fe_2O_3 selon la concentration en oxygène. Ces différents oxydes sont représentés sur les figures II.11 et II.12.

a) L'hématite (Fe₂O₃)

Cet oxyde peut exister sous deux formes cristallographiques, une forme stable α -Fe₂O₃ de structure rhomboédrique et une forme métastable γ -Fe₂O₃ de structure cubique. Dans les conditions normales de températures et de pression, cet oxyde de fer est le plus stable d'un point de vue thermodynamique [49], il est donc souvent le produit final des transformations d'oxydes de fer.

b) La wüstite (FeO)

Cet oxyde appelé aussi le protoxyde de fer, a une structure cubique de type NaCl. Dans cet oxyde de formule Fe_{1-x}O, les anions O²⁻ sont disposés selon une structure cubique à faces centrées, alors que le fer, uniquement présent au degré d'oxydation +II, occupe les sites octaédriques. Les importants écarts à la stœchiométrie (0,05 < x < 0,15) font que les vitesses de diffusion des espèces (via des processus lacunaires) sont très rapides au sein de la wüstite [43].

c) La magnétite (Fe₃O₄)

C'est un oxyde de structure spinelle inverse, qui est bivalent, c'est-à-dire que le fer est présent au degré d'oxydation +II et +III. Les cations Fe²⁺ et Fe³⁺ occupent respectivement les sites octaédriques et la moitié des sites tétraédriques tandis que les anions O²⁻ forment un réseau cubique à faces centrées [32,34].

Le tableau II.1 donne quelques caractéristiques des oxydes de fer.

Tableau II.1 : Les caractéristiques physiques et chimiques des oxydes de fer.

| Nom | Formule | Système cristallin | Paramètre a, b, c (Å) | couleur | Dureté (HV) | densité |
|-----------|--------------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------|----------------|-----------|
| Hématite | Fe ₂ O ₃ | Rhomboédrique | 5,0 - 13,73 | Gris acier rouge vif | 5 à 6 | 4,9 à 5,3 |
| Magnétite | Fe ₃ O ₄ | Cubique | 8,36- 8, 39 | Brun à brun noir | 5,5 à 6 | 5,20 |
| Wüstite | FeO | Cubique | 4,30- 4,27 | | | 6,0 |

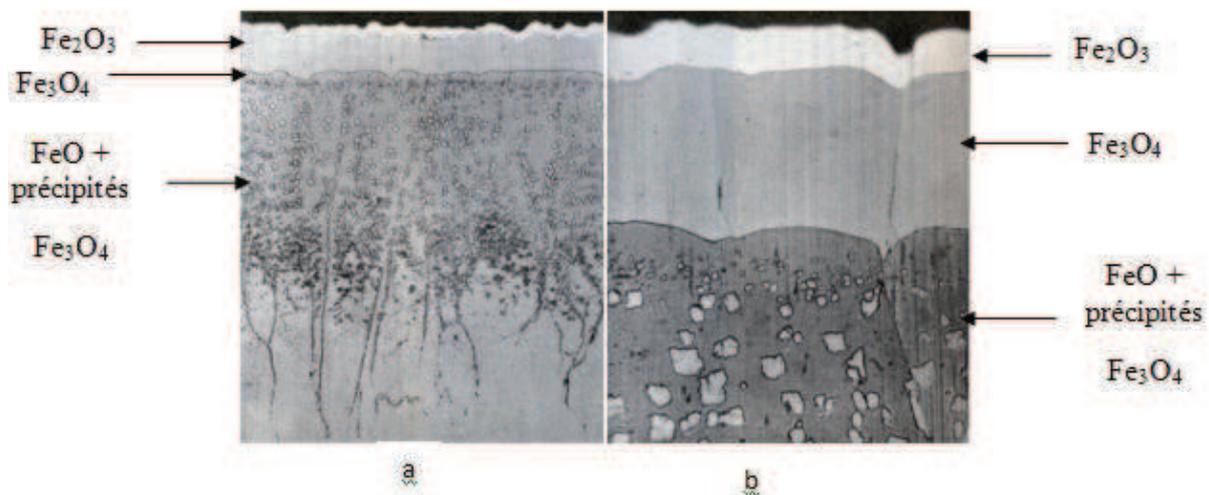


Figure II.11 : Coupe de la partie externe d'une pellicule obtenue par oxydation superficielle du fer à 950°C pendant 4h, après son refroidissement dans l'air, a) x300, b) x1250 [34].

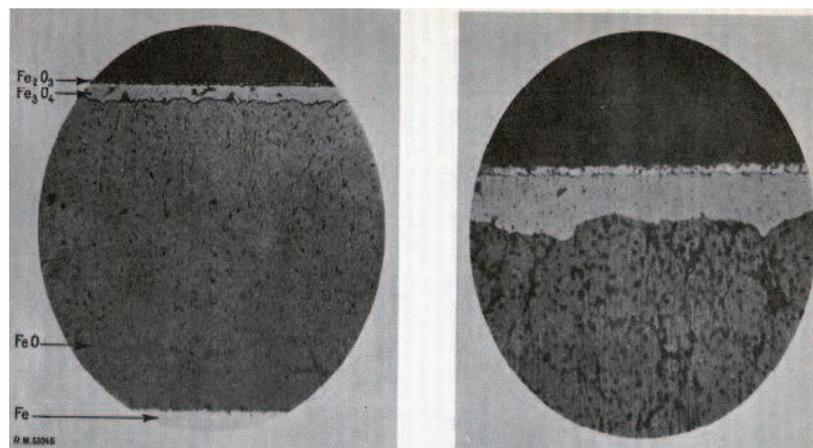


Figure II.12 : Coupe d'une pellicule formée par oxydation superficielle du fer pur à l'air à 700°C pendant 8h; a) x560, b) x1500 [34].

❖ Diagramme d'équilibre Fe-O

Les trois formes d'oxyde du fer sont représentées sur le diagramme **fer –oxygène** (figure II.13). Au dessous de 560°C la wustite est instable et se décompose en fer et magnétite suivant la réaction : $4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe$, donc seules les couches de magnétite et d'hématite se forment alors [32,34].

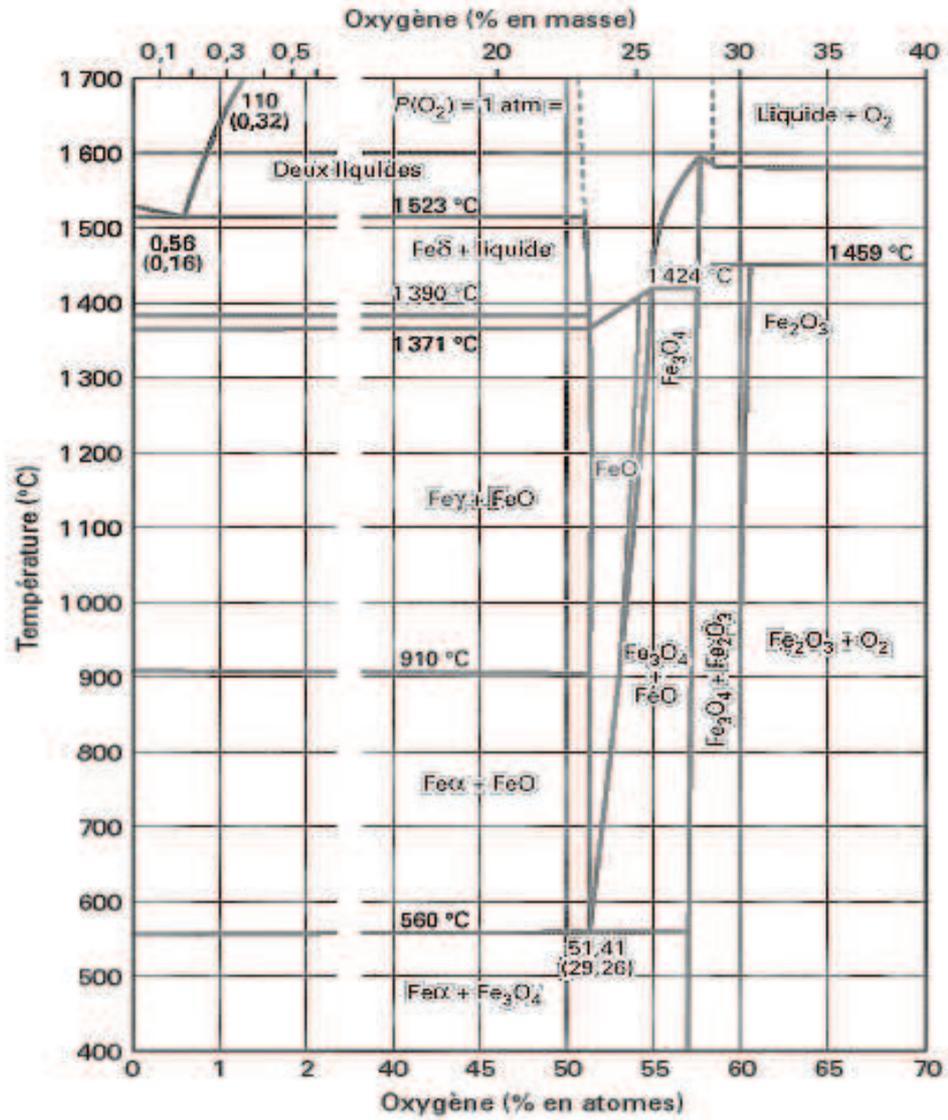


Figure II.13 : Diagramme de phase fer-oxygène [49].

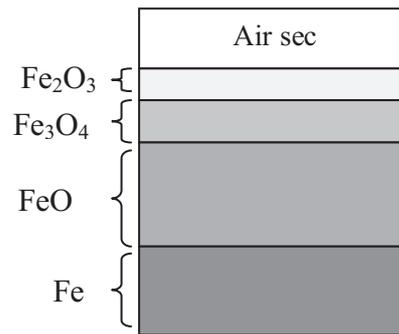


Figure II.14 : Schéma de la couche d'oxyde formée à 900°C [34].

❖ Mécanisme d'oxydation du fer

Au dessus de 550°C, la cinétique de l'oxydation du fer obéit à une loi sensiblement parabolique [44]. Son mécanisme se résume selon les étapes suivantes [42] :



La figure II.15 montre le mécanisme d'oxydation du fer au-dessus de 570 °C indiquant les réactions d'oxydation et les étapes de diffusion.

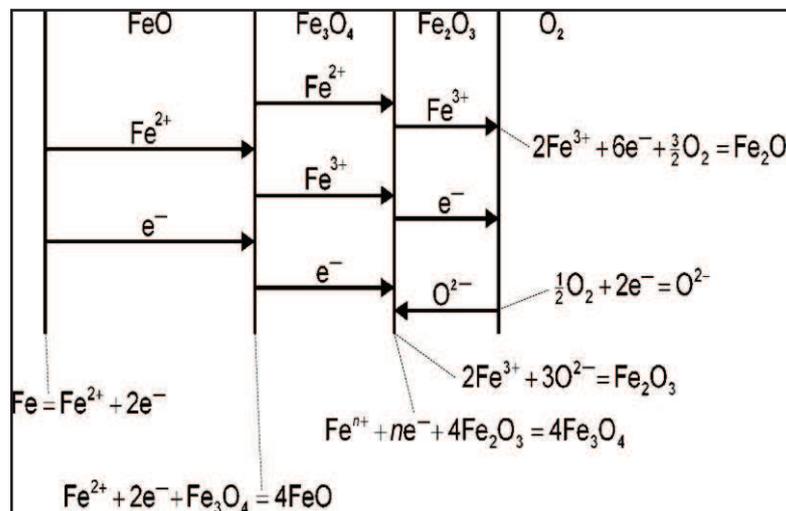


Figure II.15 : Mécanisme d'oxydation du fer [32].

II.3.2.2. Oxydation des alliages

Plusieurs facteurs décrits pour l'oxydation des métaux purs s'appliquent également à l'oxydation des alliages. Cependant, l'oxydation d'alliage est généralement beaucoup plus complexe due aux propriétés suivantes [32] :

- Les métaux dans l'alliage auront différentes affinités pour l'oxygène reflétées par les différentes énergies libres de la formation des oxydes.
- Des oxydes ternaires et plus supérieurs peuvent être formés.
- Un degré de solubilité pleine peut exister entre les oxydes.
- Les divers ions en métal auront différentes mobilités dans les phases d'oxyde.
- Les divers métaux auront différentes diffusivités dans l'alliage.
- La dissolution de l'oxygène dans l'alliage peut avoir comme conséquence la précipitation à fleur de terre des oxydes de un ou plusieurs éléments d'alliage (oxydation interne).

❖ Oxydation des alliages binaires

D'une façon générale, les alliages binaires AB susceptibles de travailler à des températures élevées et dans des conditions agressives sont constitués principalement d'une matrice A (par exemple le fer) et l'élément d'alliage B qui est minoritaire, ces deux éléments ont pas la même affinité pour l'oxygène, donc ils ne s'oxydent pas à la même vitesse. Les trois caractéristiques qui gouvernent la cinétique d'oxydation d'un alliage binaire AB sont [50] :

- l'oxydation sélective ou non de l'élément B ;
- la formation d'une couche externe de BO ;
- le caractère protecteur de cette couche d'oxyde.

a) Oxydation sélective

Si la stabilité thermodynamique de BO est plus grande que celle de AO, l'élément B de l'alliage AB a tendance à s'oxyder sélectivement comme c'est résumé sur la figure (II.16) qui montre que les éléments dont la pression d'équilibre oxyde-métal est la plus faible sont susceptibles de s'oxyder sélectivement par rapport à ceux pour lesquels cette pression est supérieure.

b) Oxydation interne et oxydation externe

Dans des conditions thermodynamiques où l'oxydation sélective de B étant établie, l'oxyde généré par la réaction d'oxydation peut précipiter sous la forme d'une dispersion au

cœur de l'alliage (oxydation interne) ou former une couche continue à sa surface (oxydation externe) [50].

Il existe deux types d'oxydation interne, une oxydation *intragranulaire* qui représente une dispersion régulière dans l'alliage des précipités d'oxyde et une oxydation *intergranulaire* qui représente un enrichissement marqué de l'oxyde le long des joints de grains de l'alliage [50].

L'oxydation interne se produit en particulier lorsque l'énergie libre de formation de l'oxyde de l'élément d'alliage (ΔG_{BO}) à une valeur négative plus grande que celle de l'oxyde de l'élément de base (ΔG_{AO}) [44].

L'apparition de l'un des deux modes de croissance est déterminée par des critères à la fois thermodynamiques et cinétiques. Sous une forme simplifiée, le critère initialement proposé par Wagner sous la forme d'un paramètre γ exprimé comme suit :

$$\gamma = 2 \frac{z}{b} \sqrt{\frac{D_B C_B}{D_O C_O}}$$

Avec C_B concentration de B, z et b coefficients stœchiométriques de l'oxyde M_zO_b , C_O solubilité de l'oxygène dans l'alliage, D_B et D_O coefficients de diffusion de B et O dans l'alliage.

Si $\gamma < 1$ l'oxydation est interne et elle est externe si $\gamma > 1$

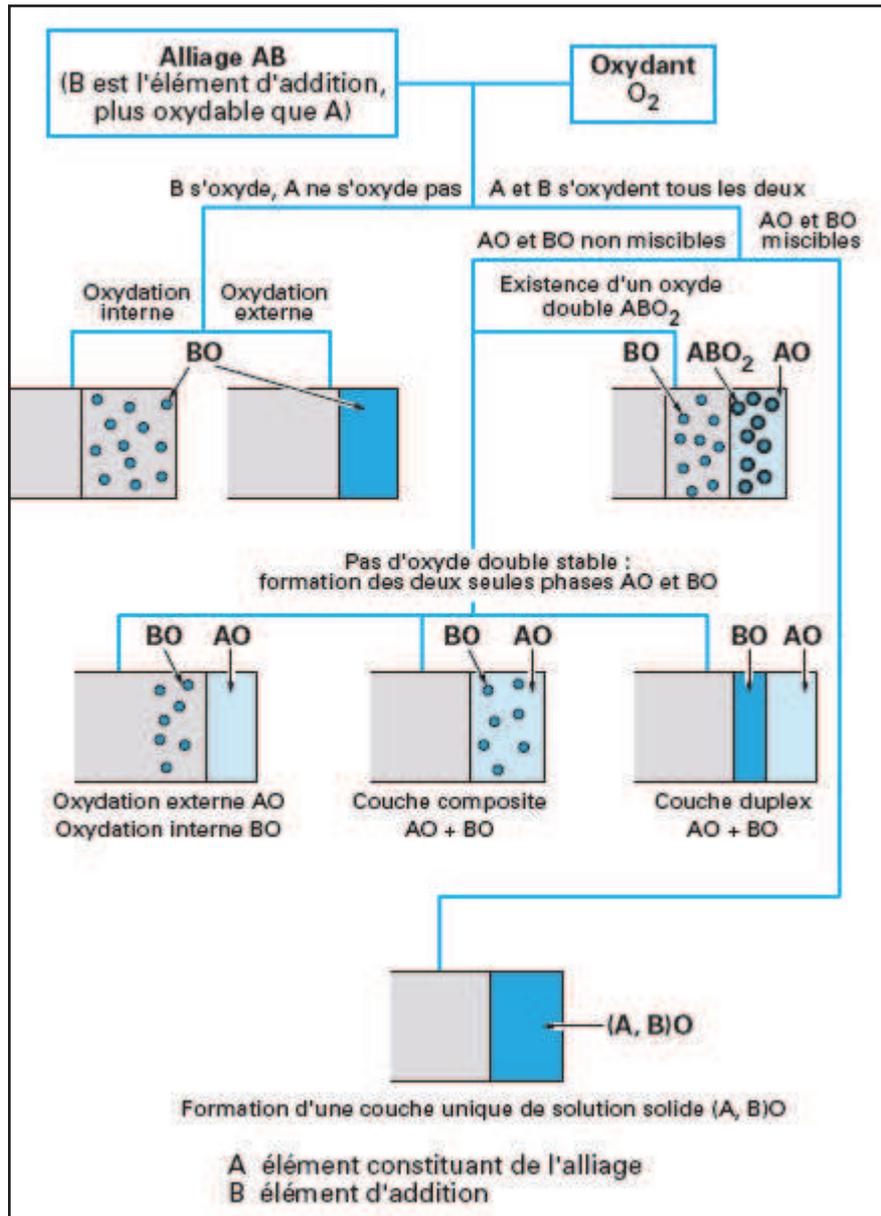


Figure II.16 : Représentation des différentes compositions et morphologies possibles de la couche de corrosion formée par oxydation thermique d'un alliage AB par l'oxygène [50]

II.3.2.3. Oxydation des alliages fer-chrome (aciers inoxydables)

Dans les alliages fer-chrome ou aciers inoxydables, le chrome est l'élément qui conditionne le plus fortement la résistance à l'oxydation. La formation d'un film protecteur de Cr_2O_3 , dont la stabilité augmente avec la teneur en chrome, implique l'oxydation sélective du chrome à la surface de l'alliage. La figure II.17 qui représente une section isotherme du diagramme de phase Fe-Cr-O à $1200^\circ C$. Ce diagramme montre qu'aux basses teneurs en chrome, les oxydes mixtes fer-chrome se forment sur la surface. Une somme de Cr entre en

- l'apport d'oxygène (O_2 gaz) à la surface du métal, puis à la surface de l'oxyde ;
- l'adsorption des molécules d' O_2 et leur dissociation en atomes d'oxygène selon $O_2 \rightarrow 2 O_{\text{ads}}$;
- l'ionisation de l'oxygène et son incorporation dans le réseau de l'oxyde.

II.3.4. Les types d'oxydes formés sur les aciers inoxydables

L'oxydation des aciers inoxydables entraîne principalement la formation de la chromine (Cr_2O_3). D'ailleurs les travaux de N. KARIMI et al [46] ont permis d'identifier les oxydes formés sur un acier inoxydable type 304 en oxydation isotherme à 1000°C , l'oxyde principal est le Cr_2O_3 , un spinelle de type $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ et des oxydes contenant du fer tels que Fe_2O_3 et $FeCr_2O_4$ après une certaine durée. La couche interne au contact du substrat est du chromine et la couche externe au contact de l'air qui présente une structure poreuse caractéristique des oxydes du fer.

M. Lenglet et al [47] ont aussi travaillé sur l'oxydation du même acier (18Cr,10Ni, ~ 2 Mn). Leurs résultats d'étude montrent que la couche d'oxyde formée contient du chrome (Cr_2O_3), l'oxyde $MnCr_2O_4$ et l'oxyde de fer $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ même aux temps courts d'oxydation de quelques minutes.

Les travaux de K. A. Habib [45] sur l'oxydation de l'acier inoxydable austénitique 304, montrent que la zone d'oxyde interne est enrichie en oxyde de chrome, en revanche la zone externe est riche en oxyde de fer et l'oxyde de nickel se trouve à l'interface des deux oxydes précédents.

II.3.5. Cinétique d'oxydation des aciers inoxydables

Plusieurs études montrent que l'oxydation des aciers inoxydables suit une loi parabolique où la croissance de l'oxyde varie avec la racine carrée du temps [31,46, 48]. La courbe cinétique relative à la prise de masse par unité de surface augmente avec le temps et la température d'oxydation. Il présente en générale un régime linéaire durant les dix premières heures d'oxydation, suivi d'un régime parabolique [46]. En effet la figure II.18 montre ce résultat.

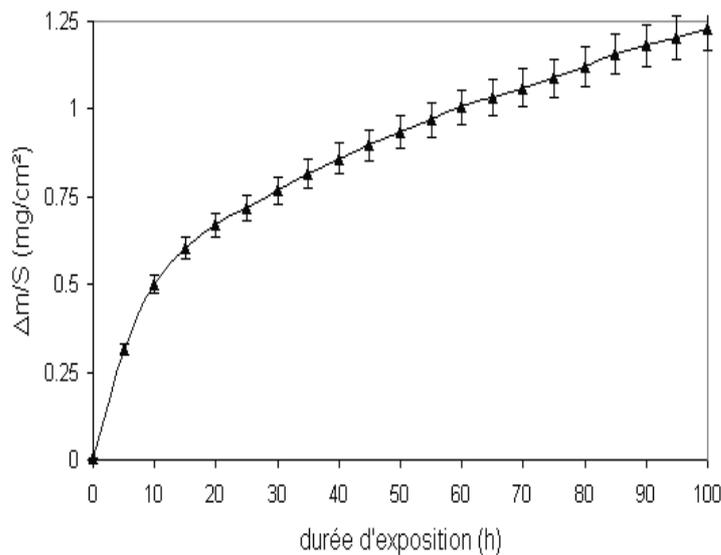


Figure II.18 : Courbe de prise de masse obtenue lors de l'oxydation isotherme de l'acier 304 à 1000°C [46].

II.3.6. Influence du silicium sur la couche d'oxyde

Le silicium améliore considérablement la résistance à l'oxydation des aciers inoxydables en facilitant la formation de la couche initiale de Cr_2O_3 , en formant des particules d'oxydes riches en silicium à la base de la Cr_2O_3 . Le silicium permet également la formation d'une fine couche continue de silice à l'interface interne alliage- Cr_2O_3 (voir figure II.19) agissant comme barrière de diffusion cationique vers l'extérieur des ions de chrome [50,31]. C'est la grande affinité du silicium pour l'oxygène qui permettrait son oxydation à l'interface interne en développant des îlots de SiO_2 le long des joints de grains de l'acier. Le silicium, supposé présent sous forme de silice, permet alors une diminution de la vitesse d'oxydation de l'acier. Elle est aussi à l'origine d'une baisse de la porosité à l'interface interne avec des particules d'oxydes internes qui agissent comme des pièges pour les lacunes. La présence de silicium se traduit également par une diminution de la quantité d'oxyde de fer peu protecteur et la disparition des nodules riches en fer.

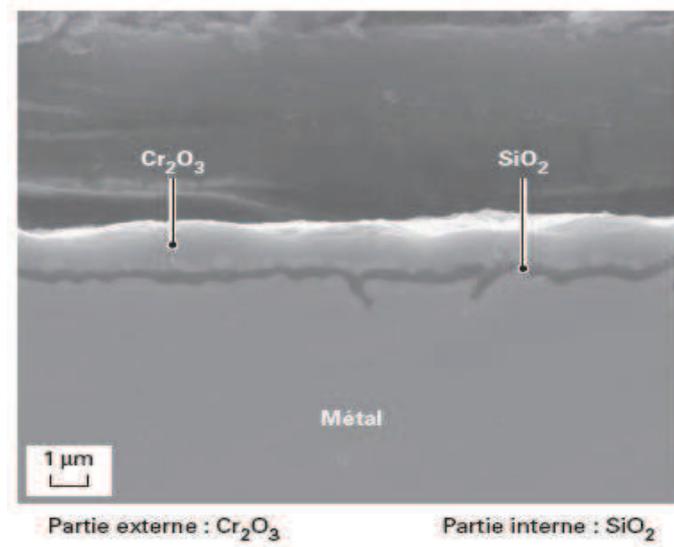


Figure II.19 : Couche protectrice formée à 900 °C sur un acier inoxydable ferritique contenant 17 % de chrome et 0,5 % de silicium [50]

Chapitre III

La calorisation des aciers inoxydables

III.1. Introduction

L'amélioration de la résistance à l'oxydation par l'addition d'éléments d'alliage dans la masse n'est pas toujours bénéfique car cela peut souvent affecter les propriétés thermomécaniques des matériaux [51]. C'est pourquoi, les traitements de surface sont largement pratiqués pour combler cette lacune.

Les techniques de traitements thermochimiques sont actuellement très applicables. Ils peuvent influencer sur plusieurs propriétés notamment l'augmentation de la résistance à l'oxydation. Ces traitements sont liées au phénomène de la diffusion et à la saturation de la surface du matériau avec différents éléments (aluminium, azote, chrome, carbone...etc) [52]. Ils changent non seulement la structure de l'acier, mais aussi la composition chimique des couches superficielles [52]. En générale ces traitements sert à :

- améliorer la résistance à l'oxydation en jouant le rôle de barrière de diffusion limitant à la fois la diffusion des cations métalliques et celle des anions O^{2-} à travers la couche de chromine ;
- améliorer la conductivité électrique de la couche d'oxyde et le contact électrique avec les électrodes ;
- diminuer la volatilisation des oxydes et des oxo-hydroxydes de chrome, limitant ainsi la détérioration des performances du reste de la cellule.

La calorisation est un de ces traitements que nous nous intéresserons essentiellement par la suite dans ce chapitre.

III.2. Généralités sur l'aluminium

L'aluminium est l'élément métallique le plus abondant et le troisième constituant de l'écorce terrestre (après l'oxygène et le silicium). Parmi les matériaux structuraux, il a été l'un des derniers à avoir été mis en œuvre. C'est un élément du III^{ème} groupe de la classification de Mendeleïev. A l'état naturel, l'aluminium n'est jamais retrouvé sous forme de métal pur mais en combinaison avec l'oxygène et autres éléments, il est principalement extrait d'un minerai appelé bauxite [53] où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine par le procédé Bayer. Cette méthode consiste à broyer la bauxite puis l'attaquer à chaud par de la

soûde. On obtient une liqueur qui après séparation des oxydes de fer et de silicium est envoyée dans des décomposeurs pour précipitation de l'alumine.

L'aluminium est obtenu à partir de l'alumine par électrolyse dans une cuve comportant un garnissage en carbone (cathode). L'aluminium formé par électrolyse se dépose au fond de la cuve.

Le tableau III.1 regroupe quelques caractéristiques de l'aluminium.

Tableau III.1 : Quelques caractéristiques de l'aluminium

| Nombre atomique | Masse atomique (g/mole) | Densité (g/cm ³) | Température de fusion (° C) |
|-----------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 13 | 27 | 2,7 | 660 |

III.2.1. Propriétés de l'aluminium

L'aluminium prend encore aujourd'hui une place importante dans les différents domaines de l'industrie. Son utilisation s'accroît de jour en jour grâce à ses propriétés particulières qu'il présente.

a) Propriétés physiques

L'aluminium est un métal mou, léger, à l'état solide, il se cristallise dans le réseau cubique à faces centrées (CFC) à paramètre de maille 4,049596 Å à toute température (de 4 à 933 K). Il est un excellent conducteur de la chaleur et d'électricité. Sa résistivité à l'état pur est de $2,63 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ à 20°C, sa conductibilité électrique est égale à 65% de celle du cuivre et son coefficient de dilatation thermique est de l'ordre de $2,3 \cdot 10^{-5} k^{-1}$.

b) Propriétés mécaniques

L'aluminium est beaucoup moins rigide que les aciers, son module de Young est de l'ordre de 65000 à 70000 MPa (contre 210000 MPa pour les aciers de construction). Il est déformable à chaud et à froid et cela à cause de sa structure cubique à face centrée. Sa faible dureté et sa faible limite élastique sont défavorables pour son emploi en mécanique.

Les propriétés mécaniques de l'aluminium dépendent :

- Des traitements mécaniques (forgeage, laminage, etc.).
- Des traitements thermiques (trempe, recuit, etc.).
- Des éléments d'addition (Fe, Cu, Mn, Zn, Mg, Si).

Les principales caractéristiques retenues pour l'aluminium et ces alliages sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Principales propriétés mécaniques de l'aluminium et ces alliages.

| Propriété | valeur |
|---|--------------------------------------|
| Module d'élasticité | 70000 MPa |
| Module de cisaillement | 27000 MPa |
| Coefficient de Poisson ν | 0,35 |
| Coefficient de dilatation linéique α | 23. 10 ⁻⁶ K ⁻¹ |
| Masse volumique ρ | 2700 Kg.m ⁻³ |

c) Propriétés chimiques

La formation d'une fine couche d'alumine (Al₂O₃) à leur surface au contact avec l'oxygène, fait que l'aluminium un bon résistant à la corrosion et à l'oxydation à des hautes températures. Cette couche se forme spontanément et se caractérise par sa compacité (coefficient de Pelling-Bedworth proche de l'unité) et sa réfractarité. L'anodisation permet par ailleurs de rendre cette couche plus épaisse et utiliser l'alliage pour protection extérieure. L'aluminium s'oxyde selon la réaction suivante :



Il est très résistant contre l'influence atmosphérique, ce qu'il élargisse son utilisation dans différents domaines de l'industrie (construction mécanique, l'aéronautique, ferroviaire, l'automobile et du transport maritime...etc). Il est aussi utilisé dans l'industrie chimique et alimentaire.

III.3. L'alumine et ces propriétés

L'alumine, ou oxyde d'aluminium a pour formule Al₂O₃, est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec l'oxyde de fer. On la trouve aussi comme minerai sous forme de corindon (α -Al₂O₃).

III.3.1. Les formes allotropiques de l'alumine

L'alumine existe sous différentes formes allotropiques : l'alumine δ , γ , θ et α . La seule forme d'alumine thermodynamiquement stable à haute température est l'alumine alpha (α -Al₂O₃) [32] comme se montre sur la figure III.1, mais des alumines métastables

(principalement θ - Al_2O_3) se forment généralement de façon transitoire lors de la première montée en température. Ces formes métastables, qui évoluent toujours vers la forme stable alpha, persistent d'autant plus longtemps qu'une température basse est maintenue [55].

La cinétique de croissance de l'alumine α est plus lente que celle des alumines métastables, de ce fait, les essais d'oxydation menés à des températures moyennes présentent deux périodes : **une période transitoire** avec une cinétique à croissance rapide liée à la présence des alumines métastables et **une période stationnaire** associée à la croissance de l'alumine α [56]. Sous de faibles températures ou bien aux tous premiers instants d'oxydation, les alumines δ et γ (de structure cubique) croissent. Au cours de l'oxydation, elles se transforment progressivement en phase monoclinique alumine θ qui elle-même se transforme progressivement en alumine α , de structure hexagonale [56].

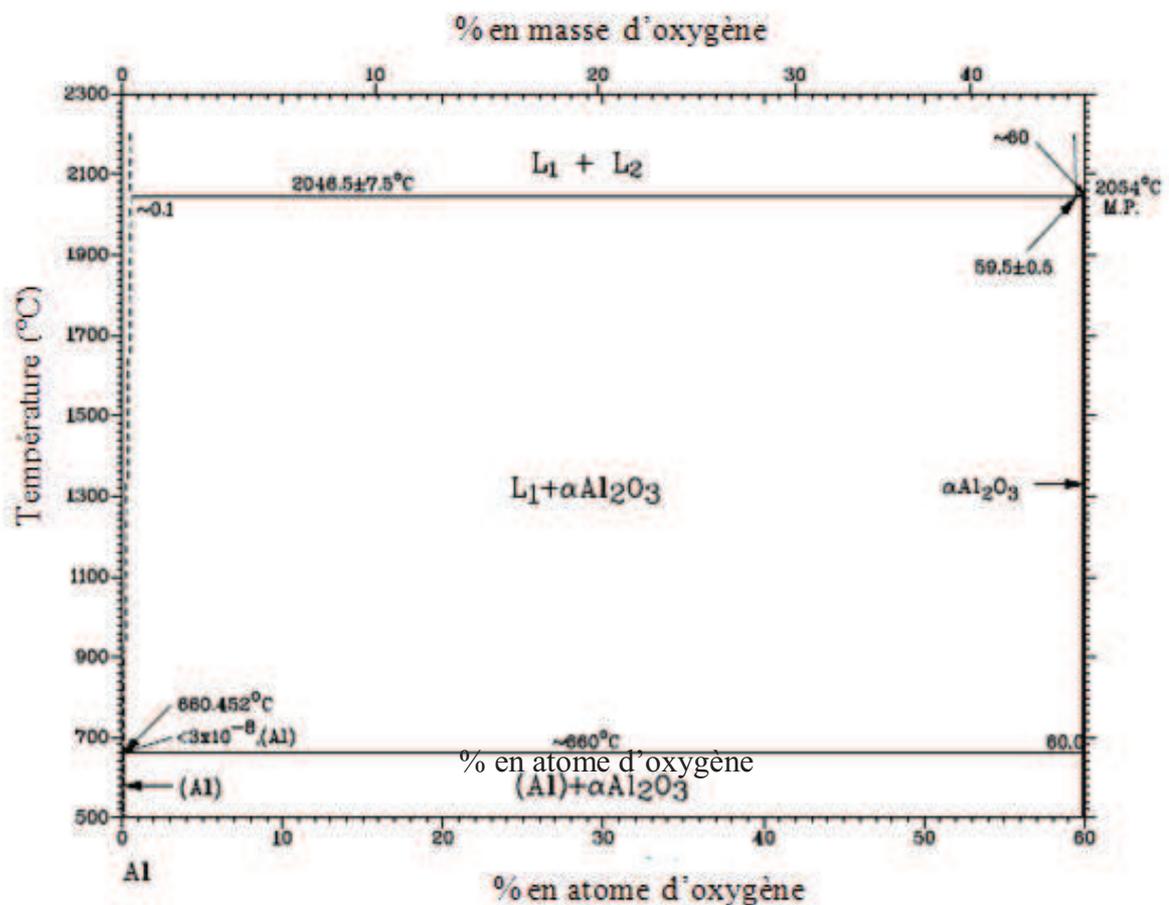
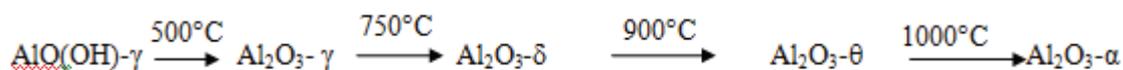


Figure III.1 : Diagramme binaire Al-O.



Le schéma précédent montre qu'aux basses températures la couche d'oxyde est composée de l'alumine γ , aux températures intermédiaires de l'alumine γ et θ et aux plus hautes températures la couche est constituée uniquement de l'alumine α .

Une fois l'alumine α formée, la transformation est irréversible. Les alumines δ , γ et θ sont alors souvent appelées alumines de transition ou alumines métastables [57].

Le tableau III.3 résume les différentes formes allotropiques de l'alumine.

Tableau III.3 : Les différentes formes allotropiques de l'alumine [58].

| Variétés allotropiques | Réseau cristallin | Désignation chimique | Formule chimique | Domaine de température de formation (°C) | Densité |
|------------------------|-------------------|--------------------------|------------------------------------|--|---------|
| Alumine amorphe | | Oxyde d'aluminium | Al_2O_3 | < 500 -600 | 3,40 |
| Bayétite | Monoclinique | Trihydroxyde d'aluminium | α - Al(OH)_3 | 600 -900 | 2,53 |
| Boehmite | Orthorhombique | Hydroxyde d'aluminium | γ - AlOOH | > 900 | 3,01 |
| Corindon | hexagonal | Oxyde d'aluminium | α - Al_2O_3 | > 3500 | 3,98 |

III.3.2. Les propriétés de l'alumine

Sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'oxydation, et son inertie chimique importante font de l'alumine un bon matériau de protection des surfaces métalliques [59]. C'est un composé très dur, seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants. Elle fond à plus de 2000 °C. On l'utilise donc comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques.

Les principales caractéristiques d'alumine sont résumées dans le tableau III.4.

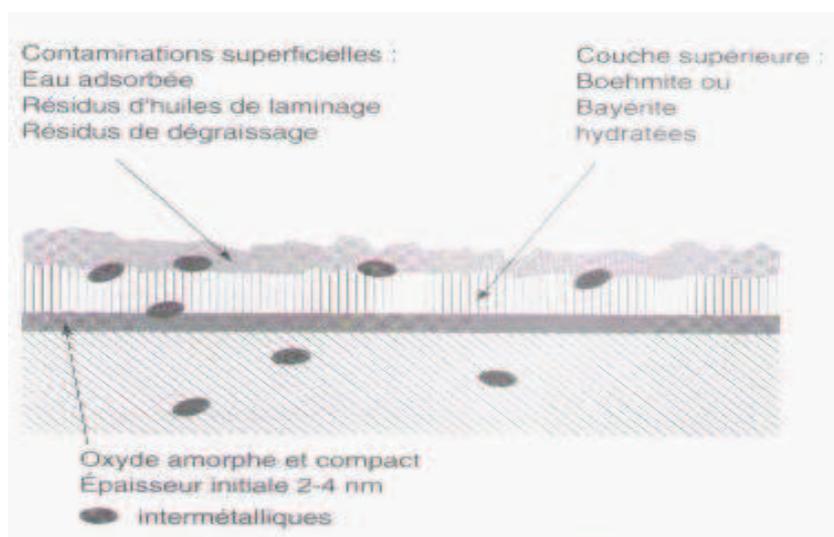
Tableau III.4 : Caractéristiques de l'alumine.

| Masse moléculaire | Température de fusion (°C) | Température de vaporisation (°C) | Densité (g/cm ³) | Formule brute |
|-------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 101.961 | 2053 | 3000 | 3.97 | Al ₂ O ₃ |

III.3.3. Structure du film d'oxyde d'aluminium naturel

La couche d'alumine est principalement constituée de deux parties superposées dont l'épaisseur totale varie entre 4 et 10 nm. La première est en contact direct avec le métal, elle se forme dès que le métal entre en contact de l'air ou d'un milieu oxydant quelque soit la température. Elle est très compacte dont son épaisseur est de l'ordre de 4 nm et dépend de la température à laquelle elle a été formée. Cette couche est appelée couche barrière compte tenu de ses propriétés diélectriques. Elle se forme dans un temps très court. La vitesse de formation est indépendante de la pression partielle de l'oxygène, cela signifie que la couche d'oxyde se reforme instantanément, y compris dans des zones peu ou mal aérées, lors des opérations de mise en forme et d'usinage qui détruisent localement le film d'oxyde naturel. La croissance de cette couche suit une loi parabolique jusqu'à 350 à 450°C et linéaire au dessus [58].

La deuxième qui se forme par réaction de la précédente avec le milieu extérieur plus particulièrement l'humidité de l'air, est appelée couche extérieure. Elle est de la boehmite ou de la bayérite hydratées. Son épaisseur peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres [58].

**Figure III.2** : Couches et adsorption sur le film d'oxyde [58].

III.4. Les procédés de calorisation

III.4.1. Introduction

L'utilisation des aciers à des hautes températures et dans des atmosphères oxydantes nécessite souvent l'application de revêtements afin d'augmenter leur résistance à l'oxydation. Les propriétés du dépôt (en surface) et de l'alliage sous-jacent sont ainsi couplées et permettent d'améliorer leur comportement à hautes températures. Parmi ces revêtements, on trouve la calorisation, appelé aussi l'aluminisation. C'est un traitement thermochimique de diffusion qui consiste à recouvrir les métaux ferreux (notamment l'acier) par l'aluminium [52]. Ce procédé permet de former en surface des intermétalliques de type Fe-Al qui communiquent à l'acier une tenue élevée à la calamine et une résistance à l'attaque par certains milieux corrosifs, par interaction avec l'oxygène de l'atmosphère, il se forme une couche d'alumine Al_2O_3 qui est fortement résistante à l'oxydation et à la corrosion à des températures élevées [60]. Cette couche est plus stable que Cr_2O_3 et NiO.

L'alumine se caractérise par une croissance lente [61]. C'est une couche dense, stable, adhérente et continue, elle inhibe la diffusion d'espèces endommageantes comme l'oxygène, l'azote et le soufre dans l'acier (ou substrat). Dans le cas des aciers inoxydables l'aluminium augmente la résistance à l'oxydation. D'ailleurs pour certains aciers inoxydables, la couche de chromine (Cr_2O_3) qui se forme lors de l'oxydation est un bon oxyde protecteur mais qui se volatilise au dessus de $800^\circ C$ en formant CrO_3 et ceci tend à transformer la couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 d'épaisseur de 50 à 200 μm pour former au début une couche moins protectrice, riche en oxydes de fer (Fe_2O_3 / Fe_3O_4) et moins épaisse [45]. De plus, sa croissance est très rapide au dessus de $1050^\circ C$. L'alumine- α est l'oxyde qui remplit le mieux tous ces critères. Pour cette raison on a l'intérêt au passage à la calorisation de ces aciers afin d'améliorer leur résistance à l'oxydation à hautes températures.

III.4.2. Préparation des surfaces à caloriser

Avant de procéder au processus de calorisation, un traitement de surface est nécessaire. Il est effectué dans le but d'obtenir une surface propre dénuée de toutes impuretés qui pourront perturber les résultats de la calorisation. Ceci permet de obtenir un contact aussi intime que possible entre la surface à recouvrir et le revêtement à exécuter.

La préparation de la surface comprend trois étapes : Le dégraissage, le décapage et le fluxage.

❖ Le dégraissage

Il consiste à débarrasser les surfaces à traiter de leur contamination en impuretés organiques ou minérales provenant des étapes d'élaboration des pièces (formage, usinage avec lubrifiant, stockage...) [62].

Dans la pratique, le dégraissage se subdivise généralement en deux grandes classes :

- *un pré-dégraissage aux solvants*, qui contribue à éliminer l'essentiel des polluants organiques ;
- *un dégraissage chimique suivi ou non d'un traitement électrolytique*, réalisés en milieu aqueux et destinés à détruire le résidu huileux de faible épaisseur.

Le dégraissage est effectué dans des bains contenant du carbonate de sodium ou de la soude (NaOH) avec addition de détergents et de tensioactifs à une température de 60°C à 80°C. Parfois, des dégraissants acides peuvent être utilisés. Un rinçage est nécessaire après le dégraissage afin d'éviter de polluer les opérations suivantes.

a) Le décapage

L'opération de décapage consiste à éliminer les couches d'oxydes superficielles formées lors de traitements thermiques et/ou mécaniques antérieurs ou des hydroxydes éventuellement engendrés au cours de la phase précédente [62]. Le décapage est effectué dans une solution d'acide chlorhydrique dilué à température ambiante, additionnée d'un inhibiteur qui permet d'éviter l'attaque de l'acier lorsqu'il est débarrassé de ses oxydes. Un rinçage est également effectué après le décapage afin de laver les pièces des sels de fer et des traces d'acide qui pollueraient l'opération suivante.

b) Le fluxage

Il permet d'éviter la réoxydation du métal. Il permet également de favoriser la réaction métallurgique fer/aluminium par la décomposition du flux, conduisant à un revêtement sans défauts.

Le fluxage présente trois objectifs principaux : le premier est la dissolution des oxydes de fer reformés au cours du rinçage ; le second est la protection de la surface des pièces par un film de flux qui évite la réoxydation ; et le dernier est d'assurer une bonne mouillabilité par l'aluminium fondu.

Le fluxage s'effectue avec des solutions à base de sel, telle que le chlorure d'ammonium et le chlorure de zinc sous forme de double sel $ZnCl_2 \cdot 2(NH_4Cl)$, et le chlorure de potassium (KCl).

Finalement on termine par le lavage et le rinçage qui permettent d'éliminer les contaminations peu adhérentes. Elles sont particulièrement nécessaires dans le cas des dépôts et des traitements par voie humide, ces derniers comportant généralement plusieurs étapes successives d'immersion dans des bains différents. Un séchage à l'air pulsé, sec et chaud (entre 110 et 150 °C), pendant 5 minutes est souvent recommandé [62].

III.4.3. Calorisation en phase gazeuse

La calorisation en phase gazeuse se réalise généralement par cémentation en caisse (pack cementation) est une des méthodes les plus utilisées car elle est peu coûteuse et permet de réaliser des dépôts sur des objets de tailles et de formes variées [63]. Elle sert à augmenter la résistance à l'oxydation à haute température des aciers sans altération de ces propriétés mécaniques [60].

Les pièces à revêtir sont introduites dans une caisse contenant un mélange de poudres. Le mélange contient une poudre d'aluminium (source d'Al), un halogénure (NaF, NH₄Cl, NaCl) agissant comme activateur et une poudre inerte généralement Al₂O₃. Le rôle de la poudre d'Al₂O₃ est de soutenir le substrat et de fournir un poreux chemin de diffusion pour les gaz produits par la réaction entre la source d'aluminium et l'activateur [32]. La caisse est habituellement remplie d'un gaz inerte (argon) pour éviter au maximum l'oxydation de la source d'aluminium et du substrat [32] et chauffée à haute température, l'activateur se volatilise et il se décompose. La poudre d'aluminium réagit avec l'activateur pour former un halogénure gazeux qui vient se décomposer à la surface de la pièce à traiter. Les espèces peuvent alors diffuser, la direction de la diffusion est déterminée par l'activité de l'aluminium et la quantité d'aluminium introduite dépend de la composition du pack [64].

La poudre de calorisation contient généralement 2 à 5% d'activateur, 25% d'aluminium et le reste est de l'alumine [32]. Des études précédentes ont utilisé des pourcentages de poudre différents. T.L. Hu et al [60] ont utilisé dans leurs expériences : 30% Al, 3% NH₄Cl et 67% Al₂O₃ effectué à 900°C pendant 5h.

Le processus de calorisation en phase gazeuse peut se résumer par les 3 étapes suivantes :

1. Processus assurant le dégagement de l'élément diffusant (Al).
2. Adsorption de l'élément diffusant
3. Diffusion solide de l'aluminium dans le matériau.

❖ Processus assurant le dégagement de l'élément diffusant (Al)

Prenant l'exemple de calorisation on utilisant un activateur NH_4Cl . Lorsque la température dépasse 335°C , l'agent chimique NH_4Cl se décompose suivant la réaction :



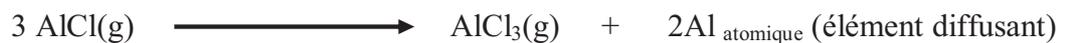
Le chlorure d'hydrogène ainsi obtenu attaque l'aluminium :



Pour former le trichlorure d'aluminium qui se décompose à son tour :



A la surface de la pièce aura lieu la réaction suivante :



❖ Adsorption de l'élément diffusant et sa pénétration dans le métal de base

L'élément diffusant (Al) libéré à l'état atomique est absorbé (c'est l'*adsorption chimique*) par le substrat, qui lui permet de former des liaisons chimiques avec le fer.

III.4.3.1. Constituants du mélange

Le mélange de calorisation est constitué généralement d'une poudre d'aluminium, une poudre d'alumine et un activateur (exemple NH_4Cl (chlorure d'ammoniac)).

a) Poudre d'aluminium

L'aluminium est un métal qui trouve un usage très répandu, grâce à ces caractéristiques, faible densité, conductivité électrique, propriétés mécaniques et sa très bonne résistance à la corrosion. Dans ce mélange, il est ajouté en proportions de 25 à 50%, il représente le générateur de l'aluminium.

b) Poudre d'alumine

En calorisation, l'alumine n'entre pas en réaction chimique car elle est inerte. Cependant, elle joue un rôle important, elle empêche le frittage de l'aluminium (la

solidification de l'aluminium en un bloc métallique), et peut dans une certaine mesure éviter la conglomération de celui-ci à la surface de la pièce. Celle-ci est ajoutée de 25 à 75%.

c) Le chlorure d'ammoniac (NH_4Cl)

C'est un sel jouant un rôle important, d'un agent chimique activant, dans le traitement thermo-chimique. En effet, bien qu'il soit utilisé en faible proportion (1 à 2 %), sans sa présence l'opération se réduirait à une situation analogue à une immersion dans un bain d'aluminium (absence de phase gazeuse). Il permet la production et le transport de l'aluminium à l'état gazeux combiné pour être cédé à l'état atomique à la surface du substrat. D'autres activateurs ont été utilisés tels que AlCl_3 , AlF_3 , NaCl et NaF . Z.D. Xiang et P.K. Datta [65] ont effectué des expériences de calorisation en caisse en utilisant ces différents activateurs dans le but d'identifier l'activant le plus approprié. Cependant, ces études ont montré qu'à 700°C , AlCl_3 représente le meilleur activateur en raison de sa réaction totale dans le mélange. Suite à une analyse par diffraction des rayons X, l'absence des raies de cet activateur confirme sa disparition à la fin de la réaction [65].

III.4.4. Calorisation en présence des feuilles d'aluminium

Cette technique consiste à fixer une série de feuilles d'aluminium, dont l'épaisseur d'une feuille est de $20\mu\text{m}$, sur le substrat d'acier. La diffusion de l'aluminium dans l'acier est assurée en appliquant une pression de l'ordre de 100MPa à chaud sur les feuilles d'aluminium à une température inférieure à celle de la fusion de l'aluminium [66].

La figure III.3 montre le dispositif utilisé. Les échantillons sont soumis au traitement de diffusion à une température de 650°C pendant 1 heure sous vide à une pression de 10^{-3}Pa . Ensuite, les traitements de diffusion sont réalisés sous air à des températures supérieures à celle de la fusion de l'aluminium (allant de 700 à 1000°C) et leur refroidissement est effectué à température ambiante.

Ceci assure la diffusion de l'aluminium vers l'acier et permet d'obtenir une fine et uniforme couche d'aluminium sur la surface de l'acier [66].

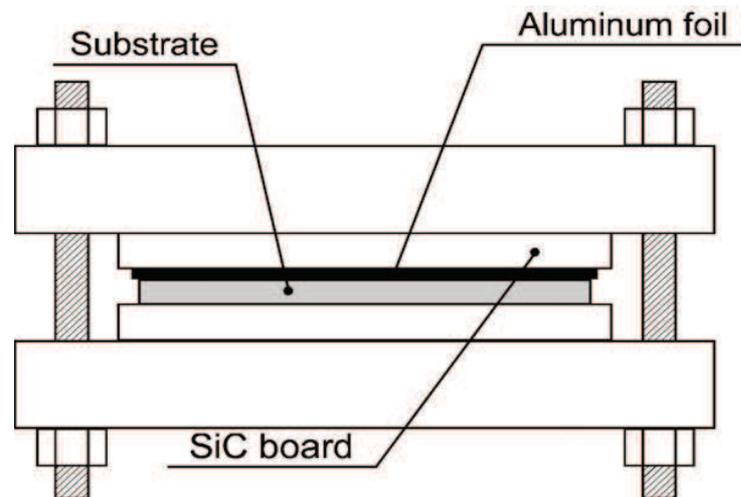


Figure III.3 : Schéma illustrant le processus de calorisation en feuilles d'aluminium [66].

Il en ressort de ces études que l'aluminium diffuse à partir de ces feuilles vers l'acier pour former les composés intermétalliques FeAl et Fe_2Al_5 avec une épaisseur plus importante [66]. En comparant cette méthode à la calorisation dans les bains de fusion, les auteurs montrent clairement qu'elle est meilleure et bénéfique [66] pour des raisons suivantes :

- Le taux de porosité qui existe dans la couche intermétallique Fe_2Al_5 et à l'interface FeAl/Al est réduit.
- Les couches intermétalliques FeAl sont formées avec une épaisseur importante en un temps minimum de maintien sous des températures plus basses que dans la calorisation dans les bains d'aluminium en fusion.

III.4.5. Calorisation en phase liquide

Cette technique consiste à introduire les pièces à traiter dans un bain d'aluminium fondu saturé en fer (jusqu'à 6 à 8%), ajouté pour éviter la dissolution de pièces à traiter dans l'aluminium. L'opération s'effectue à 700 ou 800°C pendant 45 à 90mn.

III.4.5.1. Constituants du bain de calorisation

Généralement, les bains de calorisation sont constitués essentiellement de l'aluminium et du fer. Ce dernier est introduit pour éviter la dissolution du substrat [52]. Cependant, des bains de calorisation à l'aluminium pur ainsi qu'à l'aluminium additionnée du silicium [67] ont pris place, dans le but de voir leur influence sur la diffusion de l'aluminium dans l'acier et le fer dans l'aluminium. Il n'est pas rare d'utiliser des bains contenant à la fois de l'aluminium, du fer et du silicium [68].

III.4.5.2. Influence de l'aluminium pur

Plusieurs études [67,68] ont montré que la couche intermétallique apparaît plus épaisse après calorisation à l'aluminium pur.

III.4.5.3. Influence de l'ajout du silicium

La présence du silicium dans le bain de calorisation a une influence sur la croissance de la couche intermétallique, Sung-Ha Hwang et al [68] ont montré que son addition fait retarder la croissance de la couche intermétallique en occupant les sites vacants présents à ce niveau, ce qui limite le phénomène de diffusion, or l'interdiffusion des deux éléments fer et aluminium. De plus, le silicium est un atome de petite taille et tend à diffuser dans la couche réactive, il diminue grandement la capacité des atomes de l'aluminium de diffuser pour réagir avec le carbone et le fer de l'acier.

Gul Hameed Awan et Faiz ul Hasan ont procédé à l'étude sur la variation de l'épaisseur des couches de Fe_2Al_5 et Fe_3Al en fonction de la teneur en silicium (dans un bain de calorisation (Al-6%Si)) [67]. En effet, la figure III.4 montre ce résultat. La couche Fe_2Al_5 perpendiculaire au substrat (qui se présente en profil en dents de scie) se forme avec une épaisseur importante lorsque la teneur en silicium est faible, mais plus le silicium augmente de concentration, l'épaisseur de la couche diminue et la morphologie change de profil et devient plane et homogène [67]. En revanche, l'autre couche adjacente à la couche d'aluminium qui est Fe_3Al , se construit en épaisseur et augmente en fonction de la teneur en silicium.

En trop grande quantité, le silicium fait baisser la température de fusion de l'alliage, ce qui aurait un effet désastreux au cours de son utilisation à haute température. Utilisé en revanche en petites quantités, il augmente l'adhérence de la couche d'alumine et forme certaines fois une couche protectrice d'oxyde de silice (SiO_2) en plus de celle d'alumine.

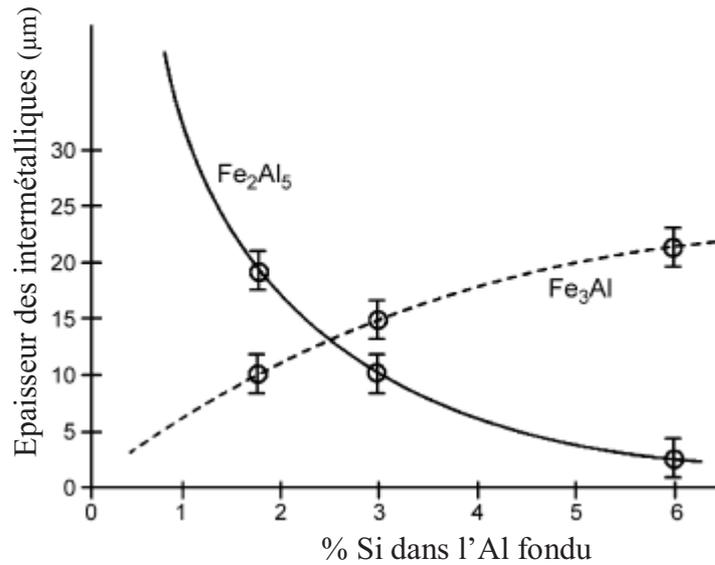


Figure III.4 : Variation de l'épaisseur des couches de Fe_2Al_5 et Fe_3Al en fonction de la teneur en silicium [67].

III.5. Diagramme de phase Fe-Al

III.5.1. formation des composés intermétalliques

Le diagramme de phase Fe-Al représenté sur la figure III.5 prévoit la formation de nombreux composés intermétalliques par diffusion du fer vers l'aluminium et inversement de l'aluminium dans le fer [71]. Parmi ces composés, il y a ceux qui sont stables tels que FeAl , Fe_3Al , FeAl_2 , Fe_2Al_5 et FeAl_3 et il existe des phases métastables telles que Fe_2Al_3 [72] comme le montre le tableau III.1. La phase FeAl_3 est souvent rencontrée dans la littérature sous la forme $\text{Fe}_{24}\text{Al}_{13}$ [72].

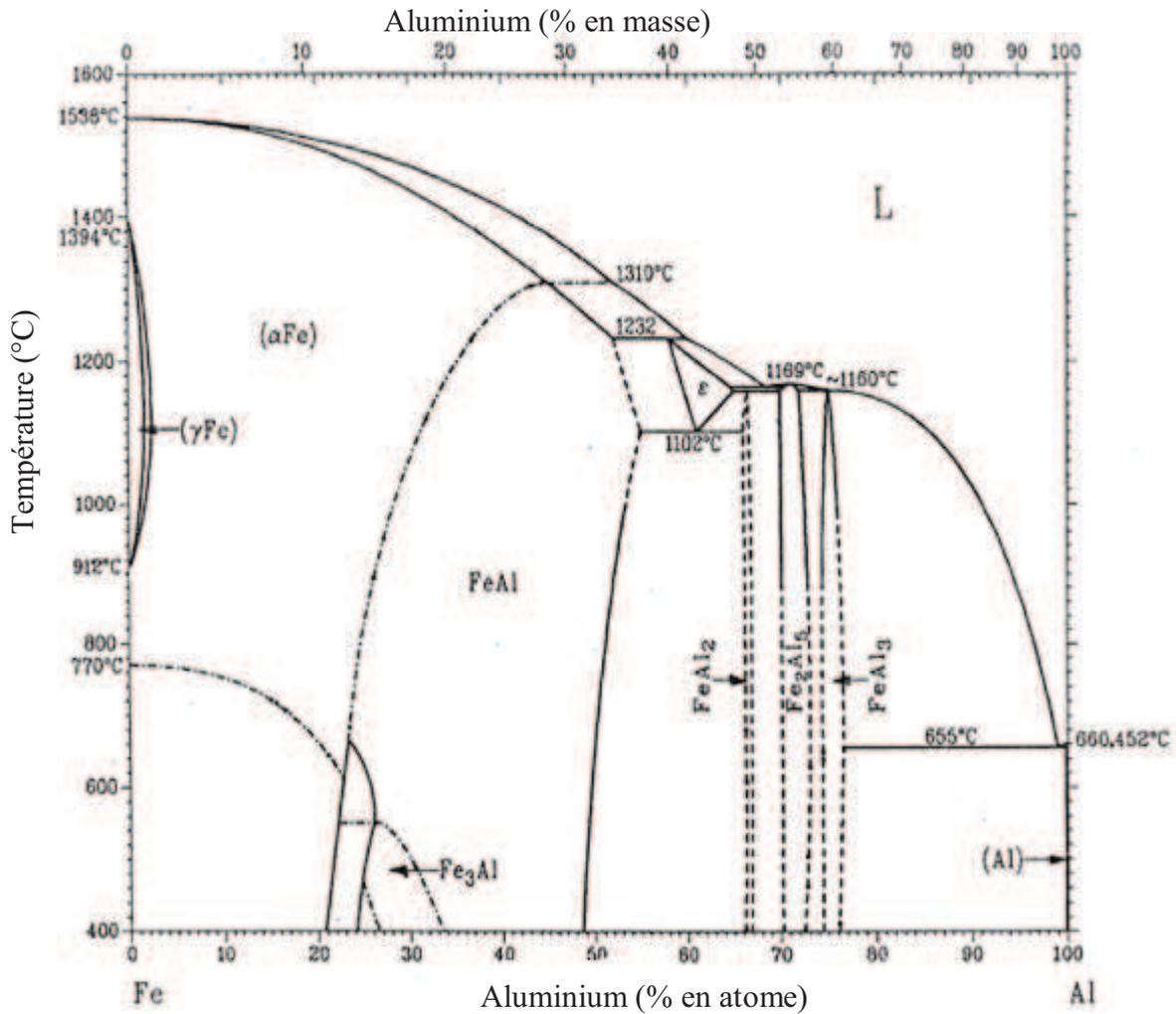


Figure III.5 : Diagramme d'équilibre Fe-Al [71].

Selon le diagramme d'équilibre Fe-Al, entre 23 et 52% atome en aluminium, on observe deux phases intermétalliques ordonnées Fe₃Al et FeAl qui se cristallisent respectivement dans les structures DO3 et B2, tandis que le domaine de composition de la structure désordonnée αFe correspond aux basses teneurs en aluminium [56]. La ferrite (α) évolue progressivement en FeAl et peut contenir jusqu'à 33% d'aluminium. Les composés intermétalliques FeAl₂ à environ 48%, Fe₂Al₅ entre 53 et 56% puis FeAl₃ entre 58 et 61% Al et enfin l'aluminium saturé en fer à environ 96% d'aluminium les phases en équilibre à 690°C [71].

Ces composés peuvent être classés en fonction de la teneur en Fe et Al en deux catégories :

- des composés intermétalliques avec une grande teneur en Al, sont FeAl₂, Fe₂Al₅ et FeAl₃, ils sont caractérisés par une dureté très élevée ;

- des composés riches en Fe, sont Fe_3Al et FeAl , ils sont caractérisés par une grande ténacité et une résistance élevée à l'oxydation et à la corrosion selon la teneur en Fe.

Ces différents phases et leur teneurs en aluminium peuvent se résumer dans le tableau (III.5).

Tableau III.5 : Les phases formées à différents % Al en masse

| phase | % Al en masse |
|---------------------------|---------------|
| (α Fe) | 0 à 28 |
| (γ Fe) | 0 à 0,6 |
| FeAl | 12,8 à ~37 |
| Fe_3Al | ~13 à ~20 |
| ϵ | ~40 à ~47 |
| FeAl_2 | 48 à 49,4 |
| Fe_2Al_5 | 53 à 57 |
| FeAl_3 | 58,5 à 61,3 |
| (Al) | 100 |
| Phases métastables | |
| Fe_2Al_9 | 68,5 |
| FeAl_6 | 74,3 |

III.5.2. Structures et propriétés des composés intermétalliques

Les composés intermétalliques Fe-Al sont caractérisés par leur point de fusion élevé, faible densité (la plupart du temps) et une bonne résistance aux environnements agressifs à des températures élevées [51]. Ils peuvent présenter une structure cristallographique ordonnée (B2 ou D03) ou désordonnée (A2) [56]. La structure cristallographique et/ou la proportion entre les deux phases étant fonction de la composition, de la température, et éventuellement des traitements thermiques.

Le tableau III.6 nous donne les structures cristallographiques et domaines de composition de ces phases.

Tableau III.6 : Structures cristallographiques et domaines de composition de ces phases dans le système binaire Fe-Al [72].

| Phases | Symbole | Structure cristallographique | Domaine de composition % at.Al | densité (Kg.mm ⁻³) |
|---------------------------------|----------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Fe(Al) | | CC | 0-45 | 7,8 |
| γ -Fe | | CFC | 0-1 ,3 | 7,8 |
| FeAl | B ₂ | CC | 23-55 | 5,58 |
| Fe ₃ Al | B ₁ | DO ₃ | 23-34 | 6,72 |
| Fe ₂ Al ₃ | ϵ | cubique | 58-67 | |
| FeAl ₂ | ζ | triclinique | 66-66,9 | |
| Fe ₂ Al ₅ | η | orthorhombique | 70-73 | 4,11 |
| FeAl ₃ | θ | monoclinique | 74,5-76,5 | 3,9 |
| Al(Fe) | | CFC | 99,998-100 | 2,69 |

III.6. La couche de calorisation

III.6.1. Morphologie de la couche de calorisation

La plupart des études ont montré que la couche de calorisation sur les aciers inoxydables se représente sous forme de plusieurs fines couches de différentes phases. Sa morphologie apparaît généralement sous une forme linéaire. Elle se compose principalement de deux zones, une zone externe (riche en aluminium) et une zone intermétallique au contact du substrat comme le montre la figure III.6. Cette couche peut atteindre une épaisseur d'environ 120 μm qui représente une excellente adhérence au substrat [69].

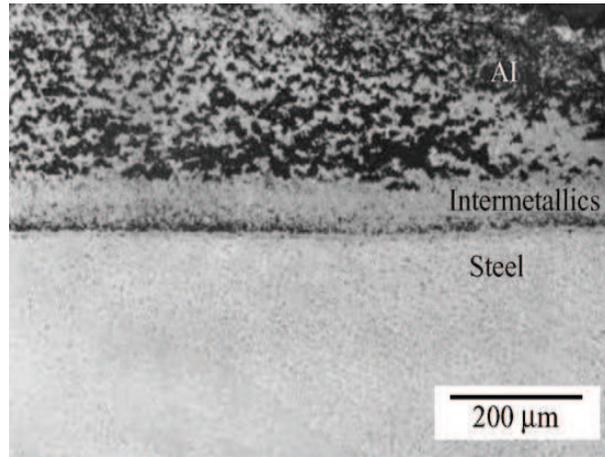


Figure III.6 : Microstructure d'un acier calorisé à 710 °C pendant 20 min [69].

La formation de la couche de calorisation est contrôlée par la composition des poudres de calorisation et la température utilisées pendant son processus [70]. Les travaux de H.M Soliman et al ont permis d'ailleurs de montrer que l'augmentation de la quantité de la poudre d'aluminium utilisé dans la caisse de calorisation fait augmenter l'épaisseur de la couche de diffusion. En revanche une longue durée de calorisation peut entraîner un appauvrissement en aluminium de la couche de calorisation, ceci est dû à la diffusion rapide de ce dernier vers le substrat [70].

T.L. Hu et al [60] ont constaté que la couche de calorisation sur l'acier inoxydable 310 se compose de deux zones, comme s'est schématisé sur la figure III.7. Une zone externe épaisse de matrice riche en $\delta\text{-Fe}_2\text{Al}_5$ avec des grains de Cr_5Al_8 et une zone intermédiaire en contact du substrat qui est composée de deux couches, une couche de grains mixte de $\alpha\text{-(Cr, Fe)}$ et $\beta\text{-FeAl}$ avec des précipités de $\beta\text{-FeAl}$ dans les grains de $\alpha\text{-(Cr, Fe)}$ et une couche de $\beta\text{-FeAl}$.

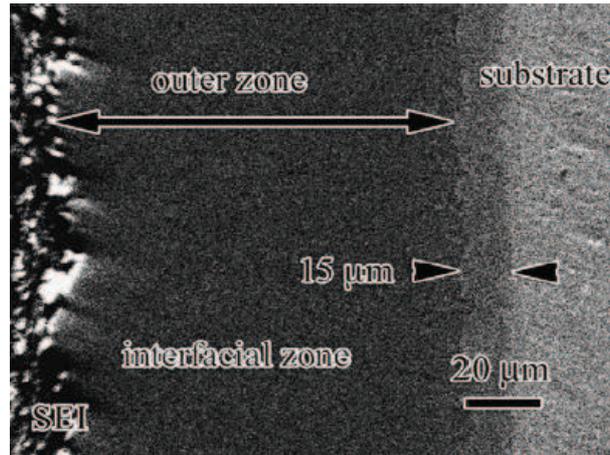


Figure III.7 : Microstructure de l'acier inoxydable 316 calorisé [70].

III.6.2. Epaisseur de la couche de calorisation

Comme s'est montrée sur les figures III.8 et III.9, l'épaisseur de l'aluminium sur le substrat en acier augmente avec l'augmentation de la durée de la calorisation, alors qu'elle diminue avec l'augmentation de la température de calorisation. Une plus basse température et un plus long temps favorisent une couche plus épaisse de l'aluminium sur le substrat. En plus L'épaisseur de la couche intermétallique dans le substrat en acier augmente avec la température et le temps de calorisation. Cependant, la température d'aluminisation plus élevée ne semble pas avoir un effet significatif dans l'épaisseur de la couche intermétallique [69].

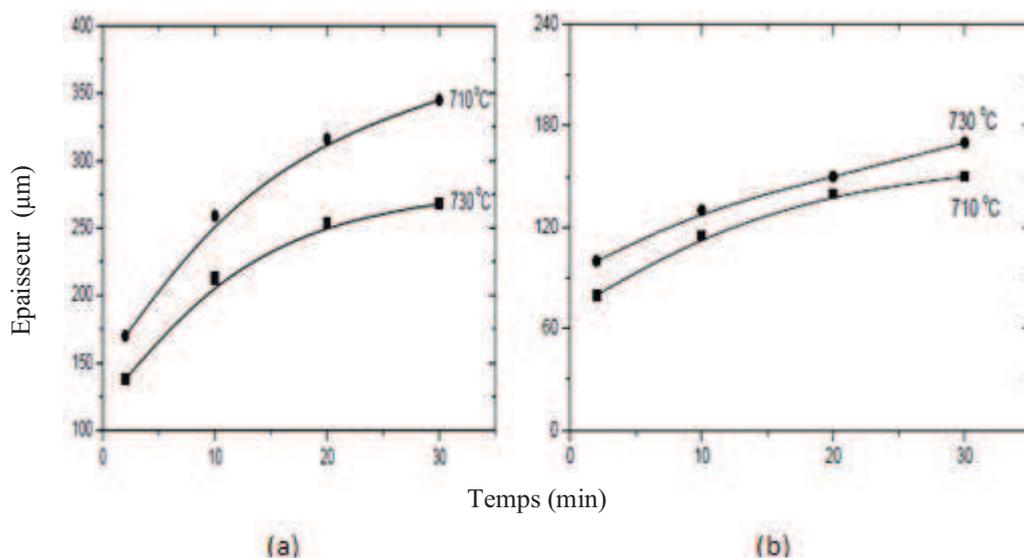


Figure III.8 : Effet de la température et de la durée de calorisation sur l'épaisseur de :
a) couche d'aluminium, b) couche intermétallique [69].

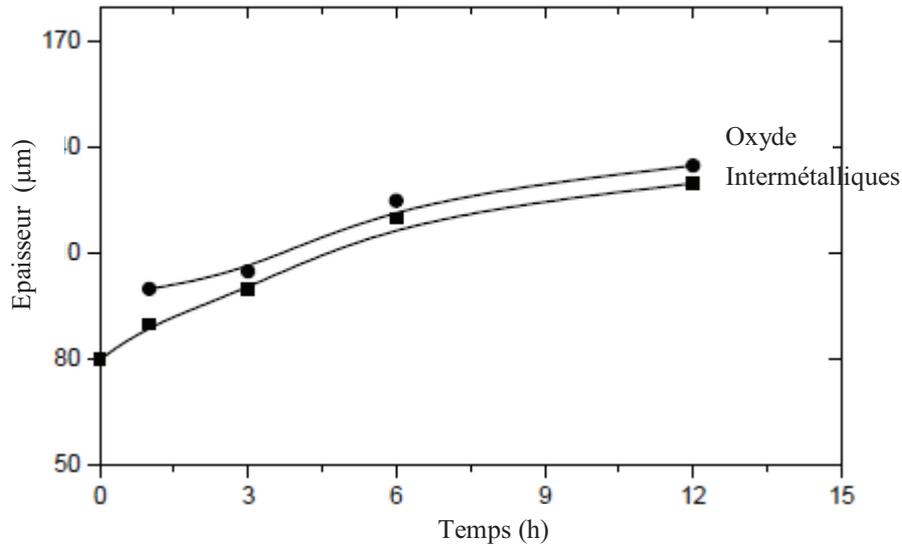


Figure III.9 : Épaisseur de la couche d'oxyde et de la couche intermétallique de l'acier inoxydable calorisé à 750 °C pendant 10h et oxydé à 800°C [69].

III.7. Résistance à l'oxydation de la couche de calorisation

La résistance à l'oxydation à haute température des aciers inoxydables calorisés est attribuée grâce à la présence de l'aluminium, qui favorise la formation de l'oxyde protecteur Al_2O_3 au lieu de Cr_2O_3 [70]. Cet oxyde est caractérisé par son point de fusion élevé, grande dureté et une stabilité plus élevée [69], améliorant ainsi probablement la résistance à l'oxydation.

Wen-Ta Tsai et al [70] ont réalisé une étude comparative entre la morphologie de la couche d'oxyde formée après oxydation sur un acier inoxydable type 310 nu et celui calorisé. Leurs résultats montrent que l'oxydation de l'acier nu révèle la formation d'un film composé d'une couche interne de Cr_2O_3 et d'une couche externe de d'oxyde mixte $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_4$, tandis que celui calorisé forme uniquement une couche de Al_2O_3 (voir figure III.10).

En outre les travaux de Deqing Wang et Ziyuan Shi [69] ont montré que l'oxydation de l'acier 1Cr18Ni9 aluminisé entraîne la formation d'une couche d'oxyde de type $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et des composés intermétalliques type Al_4Cr et $\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$.

Chapitre IV

Techniques expérimentales et de caractérisation

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons les différentes techniques expérimentales et de caractérisation utilisées dans ce travail. Nous aborderons le principe de fonctionnement et le mode opératoire de chaque appareillage ainsi que les paramètres d'expérience.

IV.2. Techniques expérimentales

IV.2.1. Préparation des échantillons

a) Prélèvement des échantillons

Dans notre étude, nous avons utilisé un acier inoxydable austénitique de nuance X5CrNi18-10 (18%Ni et 10%Ni) sous forme d'une barre de diamètre de 7mm.

Des petits échantillons de forme cylindrique ont été découpés à l'aide d'une scie métallique.

b) Préparation des surfaces

Les échantillons ont subi un cycle de polissage réalisé sur une polisseuse de type Struers Pedmax 2 tournant à 150 et 300 tours/min sur lequel est collé un papier abrasif. Le polissage est réalisé sous lubrification continue (jet d'eau) pour éviter tout échauffement local suite au frottement, en utilisant des papiers abrasifs de différentes granulométries : 800, 1000, 1200, 2400 et 4000. Les papiers ont été utilisés successivement dans l'ordre décroissant de la granulométrie en prenant soin de tourner l'échantillon de 90° afin d'éliminer les rayures laissées par le polissage précédent. Sur chaque papier, on maintient en contact l'échantillon pendant 2 à 3 minutes. Pour la finition, nous avons utilisé une suspension d'alumine Al_2O_3 dispersée sur un feutre collé à un disque tournant.

c) Attaque électrolytique

Pour révéler la microstructure des différents échantillons, nous avons procédé à l'attaque de la surface polie. Cette attaque peut être soit chimique ou électrolytique, selon le type d'alliage à attaquer. Dans notre étude, nous avons utilisé l'attaque électrolytique qui a pour but de révéler les joints de grains austénitiques.

Pour cela, nous avons utilisé une polisseuse électrolytique de type Polectrol. Cette polisseuse est constituée d'un disque sur lequel est maintenu l'échantillon. L'ajustement de l'intensité du courant et la tension entre la cathode (échantillon) et l'anode (solution d'attaque) sont contrôlées au moyen d'un régulateur électrique commandant la polisseuse.

❖ Mécanisme de l'attaque électrolytique

L'attaque électrolytique consiste à mettre la surface à attaquer en contact avec un électrolyte puis à faire passer un courant électrique à travers l'échantillon jouant le rôle d'une électrode. La tension, le temps d'exposition et le type de l'électrolyte utilisé dépendent de l'alliage à attaquer. Dans notre cas, les échantillons sont en acier inoxydable austénitique X5CrNi18-10, les paramètres utilisés sont résumés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Les paramètres utilisés pendant l'attaque électrolytique.

| Désignation | Composition | Temps et tension |
|---|--|-------------------------------------|
| Solution aqueuse d'acide oxalique ($C_2H_2O_4, 2H_2O$). | 10g d'acide oxalique ; 100ml d'eau. | De 20 à 40s sous une tension de 6v. |

Pour l'observation de la morphologie des couches d'oxydes et afin de mesurer ses épaisseurs, les échantillons oxydés ont été enrobés de sorte à pouvoir réaliser par polissage une coupe mettant en évidence cette couche.

IV.2.2. Essai d'oxydation

Une étude du comportement à l'oxydation a été réalisée sur l'acier nu et l'acier calorisé. Ceci est effectué dans le but de déterminer les cinétiques de croissance des couches d'oxyde formées à chaque température (750, 900 et 1000°C). Elle consiste à suivre la variation de la masse d'un échantillon soumis à des essais d'oxydation à hautes températures sous air. La variation relative de la masse est obtenue après avoir pesé l'échantillon après chaque temps de maintien à température à l'aide d'une balance de précision de type KERN.

IV.2.2.1. Four d'oxydation

Les différents essais d'oxydation isotherme ont été réalisés dans un four électrique à moufle qui permet d'atteindre la température maximale de 1200°C. La régulation de la température et de la vitesse de chauffe est assurée par un régulateur électronique. Comme s'est schématisé sur la figure IV.1, ce four est constitué de :

1. Portière garnie de laine d'alumine

2. résistance électrique
3. Thermocouple de commande
4. Tube en céramique pour traitement sous atmosphère
5. Sole de four
6. Carcasse en tôle
7. Briques réfractaires
8. Levier d'ouverture muni d'un contrepoids
9. Bride d'étanchéité
10. Poussoir d'arrêt automatique lors de l'ouverture de la porte
11. Câble d'alimentation reliant les résistances au boîtier de commande
12. Câble du thermocouple relié au régulateur.

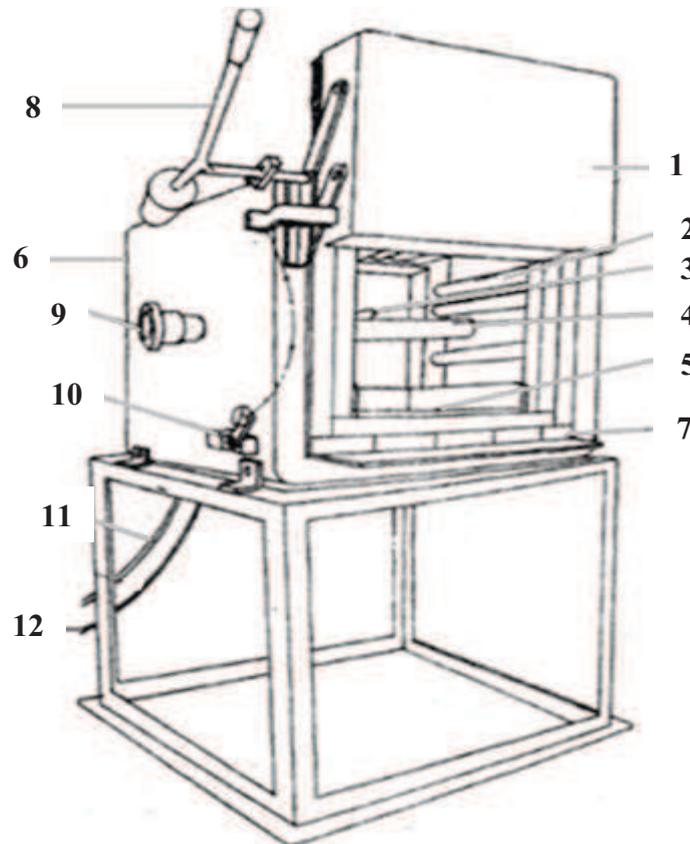


Figure IV.1 : Four à moufle utilisé.

IV.2.2.2. Procédure d'oxydation

- Les échantillons ont été disposés chacun dans une nacelle en céramique, puis pesés et introduit dans le four ;

- Ils ont été ensuite portés à température et maintenus pendant un temps approprié au bout duquel une nouvelle pesée permet de noter une variation de masse due au phénomène d'oxydation après leur retrait du four à l'aide d'une pince et leur refroidissement à l'air ;
- Cette opération répétée plusieurs fois nous a permis d'enregistrer la variation relative de masse au cours du temps.

IV.2.3. Calorisation de l'acier inoxydable

La calorisation est la saturation de la couche superficielle de l'acier par l'aluminium en vue de créer une couche de protection contre l'oxydation.

IV.2.3.1. Préparation du dispositif de calorisation

Le dispositif de calorisation est un creuset cylindrique muni d'un bouchon. Il est réalisé en acier XC45 par tournage. Son schéma est représenté sur la figure IV.2.

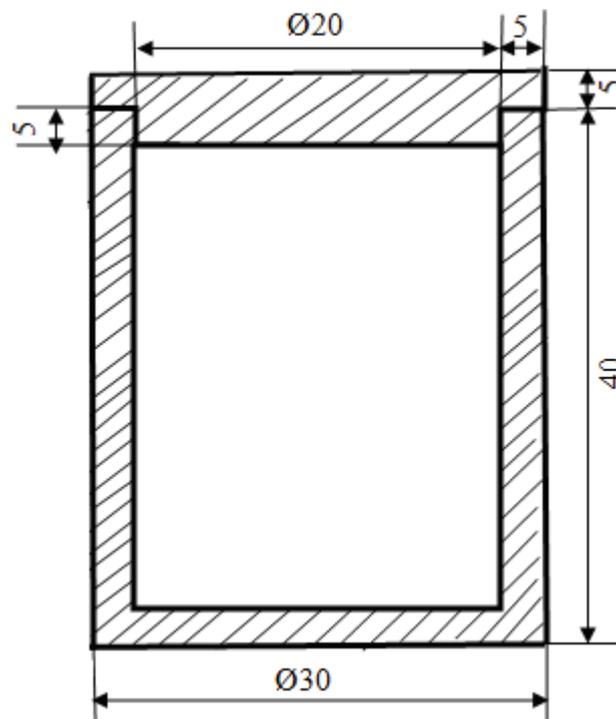


Figure IV.2 : Dispositif de la calorisation.

IV.2.3.2. Échantillons et poudres de calorisation

Les échantillons à caloriser sont en acier inoxydable austénitique de nuance X5CrNi18-10 dont la composition chimique est donnée dans le tableau IV.2.

Nous avons effectué une calorisation en phase gazeuse réalisée par cémentation en caisse dans un dispositif contenant un mélange de trois poudres différentes :

- Une poudre d'aluminium.
- Une poudre de chlorure d'ammonium (NH_4Cl), agissant comme activateur.
- une poudre inerte d'alumine (Al_2O_3).

Tableau IV.2 : Composition chimique de l'acier inoxydable X5CrNi18-10.

| C% | Cr% | Ni% | Si% | Mn% | P% | S% | N% |
|----------|----------|--------|----------|----------|--------------|-------|------|
| Max 0,07 | 17-19 ,5 | 8-10,5 | ≤ 1 | ≤ 2 | $\leq 0,045$ | 0,015 | 0,11 |

IV.2.3.3. Procédure de calorisation

L'opération consiste à placer l'échantillon au milieu du mélange de poudre dans un conteneur de calorisation comme représentée sur la figure IV.3. Le mélange est homogénéisé au préalable dans un turbulat pendant 15 minutes avant de le mettre dans le dispositif. Afin de limiter l'oxydation par pénétration d'oxygène, nous avons disposé sous le bouchon une fine couche de graphite et une couche d'argile.

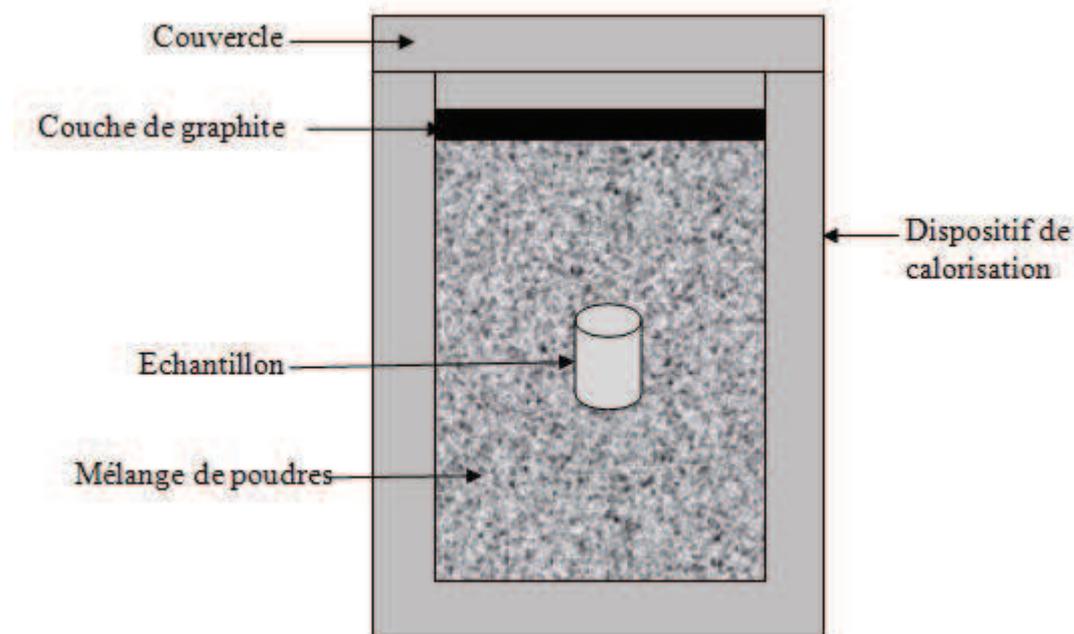


Figure IV.3 : Position de l'échantillon dans le dispositif de la calorisation.

Les proportions des poudres du mélange sont portées dans le tableau IV.3. Le conteneur est ensuite revêtu entièrement d'une pâte de ciment blanc. L'ensemble est séché au four à 100°C puis soumis à un traitement de recuit à 900°C pendant 5 heures.

Tableau IV.3 : La composition du mélange de poudres de calorisation

| Poudres | Al ₂ O ₃ | Al | NH ₄ Cl |
|------------|--------------------------------|----|--------------------|
| % en masse | 85 | 10 | 5 |

L'opération de calorisation est réalisée dans un four à moufle, alimenté par une tension de 380V et qui permet de réaliser des traitements thermiques sous air à des températures pouvant atteindre 1000°C. La régulation de la température est assurée par un régulateur électronique. Ce four est constitué principalement de :

- Résistances électriques
- Thermocouple NiCr/Ni
- Isolant thermique en brique réfractaire par une carcasse métallique.

Après refroidissement l'échantillon est récupéré après ouverture du conteneur.

IV.3. Techniques de caractérisation

Les échantillons sont caractérisés par plusieurs techniques. La caractérisation des microstructures est assurée par la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB). L'identification des phases formées est réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X.

IV.3.1. Microscope Optique (MO)

Afin de mettre en évidence la microstructure de nos échantillons, nous avons effectué l'examen métallographique des surfaces polies au microscope optique.

Nous avons utilisé un microscope optique de type HUND WETZLAR T 100 équipé de 4 objectifs de grossissements 40, 100, 200 et 400 fois et de deux oculaires avec un grossissement de 10 fois. L'acquisition des micrographies a été effectuée au moyen d'une caméra vidéo solidaire du microscope et reliée à un ordinateur contenant le logiciel d'acquisition (Eye'sCora) et de traitement des résultats (PicedCora).

❖ Principe du microscope optique

Le principe du microscope métallographique repose sur la réflexion de la lumière par les échantillons métalliques et l'agrandissement des images effectué par un jeu de lentilles

disposées dans les objectifs et les oculaires. Une source lumineuse émet une lumière focalisée grâce à un condenseur et éclaire l'échantillon pour donner une image agrandie grâce à la lentille objectif. Un miroir permet de transformer l'image sur l'oculaire et sur la caméra. L'étalonnage de mesure des dimensions réelles après agrandissement est effectué au moyen d'une réglette, fournie avec le microscope, de 1 mm de taille, divisée en 100 subdivisions. La figure (IV.4) montre le schéma de principe du microscope optique utilisé.

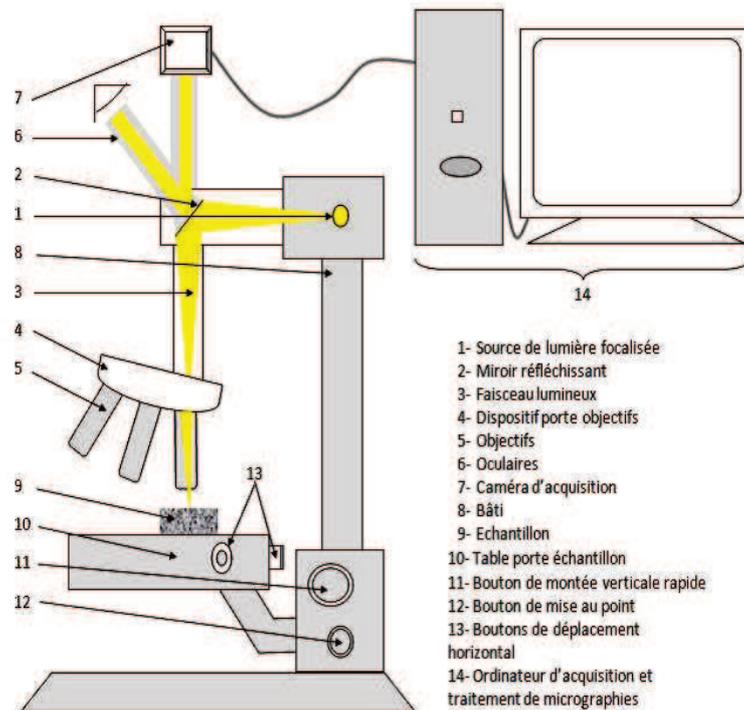


Figure IV.4 : Schéma de principe du microscope optique.

IV.3.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage permet d'explorer la surface de l'échantillon avec une haute résolution. Elle nous fournit des informations sur la composition chimique de l'échantillon ainsi que sa morphologie. Dans notre étude, le MEB utilisé est de type Philips XL30 équipé d'un système de micro-analyse par dispersion d'énergie EDS-X (Energy Dispersive of X-Rays).

❖ Principe de fonctionnement

Son principe est basé sur les interactions électrons-matière qui produisent des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des électrons Auger et des rayonnements X caractéristiques. Un faisceau d'électrons, émis par un filament en tungstène, balaie la surface

de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des rayons X. Trois types de détecteurs sont disposés dans la colonne du microscope : le détecteur des électrons rétrodiffusés, le détecteur des électrons secondaires et celui des rayons X.

a) Electrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés ont une grande énergie. Leur profondeur de pénétration étant plus grande, de l'ordre de 100 à 1000Å. Ces électrons proviennent d'un volume plus grand que celui des électrons secondaires. La résolution à atteindre est de l'ordre de 100 à 500Å en général, en fonction de l'échantillon. Les images obtenues en électrons rétrodiffusés se caractérisent par un contraste de couleur qui traduit la différence de masse atomique des éléments constituant les phases en présence. En effet, les éléments chimiques lourds rétrodiffusent davantage d'électrons par rapport aux éléments légers.

b) Electrons secondaires

Les électrons secondaires ont une faible énergie contrairement aux électrons rétrodiffusés.

Les images obtenues en mode électrons secondaires donnent une topographie de la surface examinée du fait qu'ils ont une faible énergie et proviennent de la surface de l'échantillon. Un point de l'image en électrons secondaires est d'autant plus clair que le point correspondant de l'objet émet plus d'électrons (crêtes, bord des pores...).

c) Microanalyse X

L'analyse EDS-X (Energy Dispersive Spectroscopy of X-Rays) permet une caractérisation chimique des différentes phases. Son principe consiste à enregistrer le rayonnement X produit lorsqu'un point, une ligne ou une surface de l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons. L'impact provoque l'émission de rayons X (raies K, L, M) caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. La détection et le traitement des rayonnements diffusés permettent d'accéder aux teneurs des éléments dans la zone ciblée. De même, le logiciel identifie les rayonnements X caractéristiques émis par une surface de l'échantillon et distingue les différents éléments chimiques correspondants. Ce qui permet d'obtenir une cartographie X où chaque élément est distingué par une couleur. Dans notre cas, l'élément recherché est représenté par une couleur claire dans une zone sombre.

IV.3.3. Analyse par diffraction des rayons X

Afin de caractériser les phases, une analyse par diffraction des rayons X est effectuée. La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes dans l'échantillon, la nature des couches d'oxyde créées après l'oxydation à différentes températures et celles des couches de calorisation.

Dans notre étude nous avons utilisé un diffractomètre de type Philips Panalytical, équipé d'un tube à rayon X avec une anticathode en cuivre de longueur d'onde (λ) de rayonnement de 1,540598Å.

Les spectres de diffraction ont été obtenus dans un intervalle de balayage de 0 à 120° couvrant les pics intenses des composés susceptibles d'être présents dans l'échantillon. Le temps d'exposition est d'une seconde par pas de 0,02 degré.

❖ Principe de fonctionnement

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1Å et 10Å.

L'échantillon à analyser est placé dans un porte échantillon qui est fixé par aimantation sur le goniomètre. Il reçoit un faisceau de rayons incidents provenant du tube et qui est renvoyé, après diffraction, sur le détecteur des rayons X tournant autour de cet échantillon. Une rotation de θ du l'échantillon et de 2θ du détecteur avec une source de RX fixe (figure IV.5) ou bien une rotation de θ du détecteur et de la source de RX avec un échantillon fixe. Le diffractomètre est piloté par ordinateur où sont injectés les paramètres d'analyse dans le logiciel X pert High Score.

Le traitement des spectres utilise le logiciel EVA afin d'identifier les phases par comparaison avec les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) existantes dans la banque de données du logiciel et qui sont réalisées par ASTM (American Society of Testing and Material). Le même logiciel permet également de déterminer précisément les angles et les intensités de diffraction. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction est connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime sous la forme:

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

Avec : d_{hkl} : distance réticulaire entre deux plans de même famille.

θ : angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

λ : Longueur d'onde du faisceau incident.

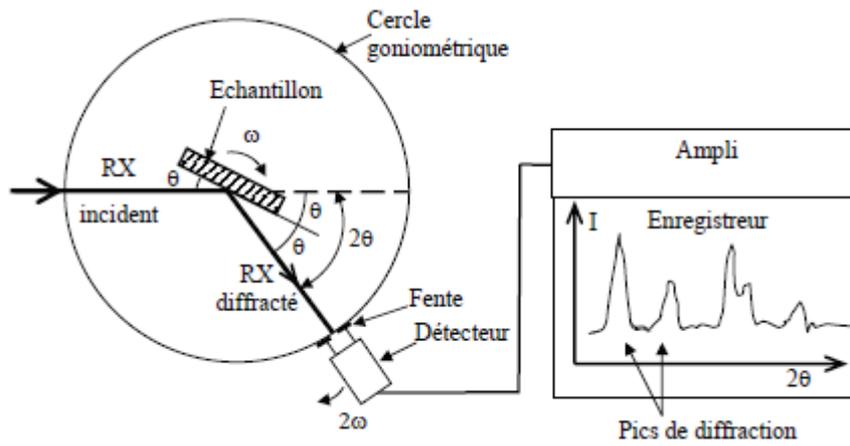


Figure IV.5 : Principe d'une diffraction des RX.

Chapitre V

Résultats et interprétation

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des expériences menées au cours de ce travail et leur interprétation.

V.2. Matières premières

V.2.1. Analyse micrographique de l'acier inoxydable utilisé

Dans cette étude, nous avons utilisé un acier inoxydable austénitique de nuance X5CrNi18-10.

Une analyse au microscope électronique à balayage (MEB) en mode d'électrons rétrodiffusés de cet acier a permis de mettre en évidence les différentes phases de sa microstructure représentée sur la figure V.1.

Ces micrographies montrent une structure austénitique avec la présence des macles.

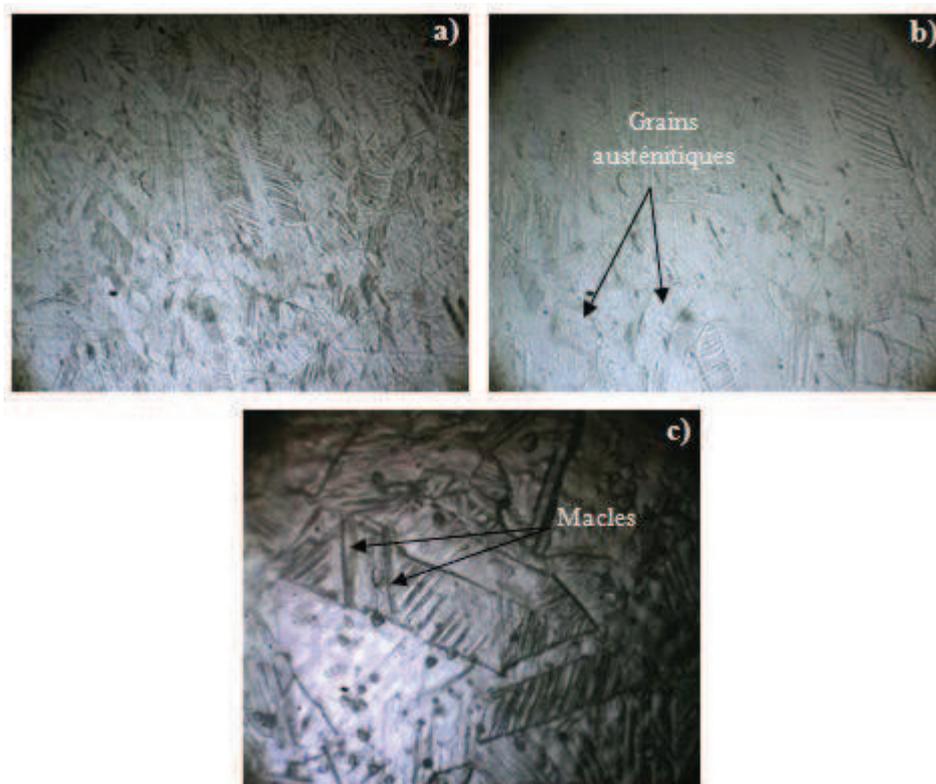


Figure V.1 : Morphologie MEB de l'acier inoxydable de base, (a) 100x, (b) 200x, (c) 400x.

V.2.2. Analyse par diffraction des rayons X

Le diffractogramme de l'acier inoxydable utilisé (figure V.2), révèle des raies coïncidant avec celles de la fiche JCPDS de l'acier inoxydable austénitique dont la composition est de 19%Cr, 70%Fe et 11%Ni avec la présence des raies d'une solution solide Fe-Cr-Ni de faibles intensités.

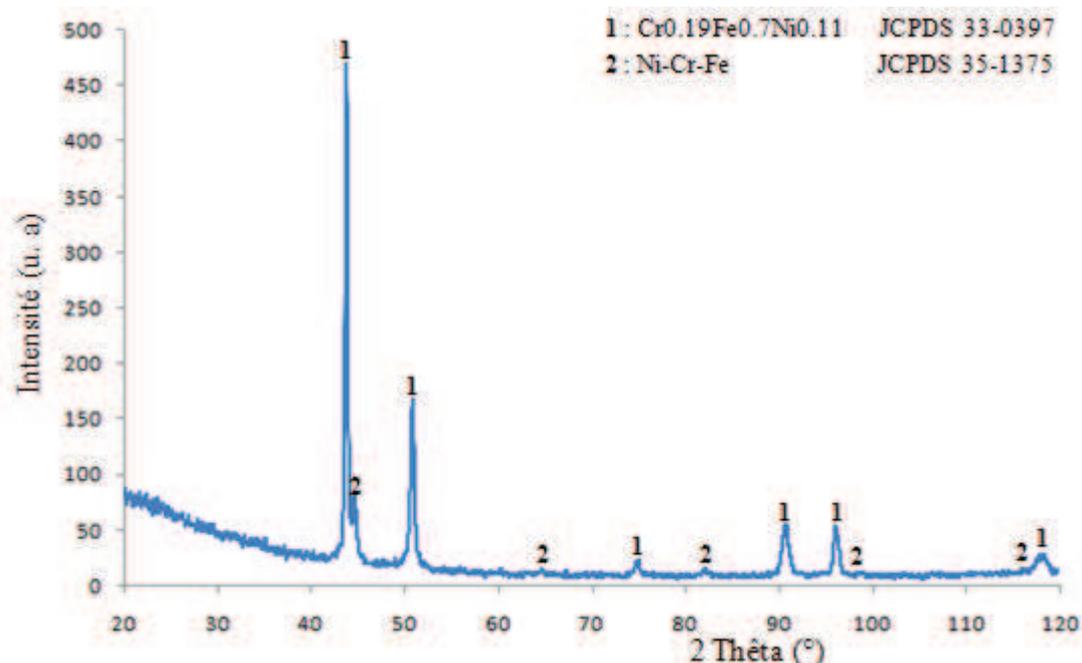


Figure V.2 : Diffractogramme de l'acier de départ.

V.3. Calorisation de l'acier inoxydable X5CrNi18-10

La calorisation est la saturation superficielle d'un matériau par l'aluminium, ceci est effectué dans le but d'améliorer certaine propriété notamment la résistance à l'oxydation. Cette calorisation est susceptible de donner des composés intermétalliques possédant une longue durée de vie à haute température en formant essentiellement une couche d'oxyde interne de Al_2O_3 après oxydation, dont le rôle protecteur est plus marqué que celui de NiO et Cr_2O_3 .

Dans notre étude, nous avons réalisé une calorisation en phase gazeuse de notre matériau. Cette calorisation est effectuée à 900°C pendant 5 heures.

V.3.1. Analyse par Microscopie électronique à balayage

L'analyse au microscope électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés, de l'échantillon calorisé à 900°C pendant 5h (figure V.3), montre clairement que la couche de

diffusion évolue en profil linéaire. Elle révèle la présence de trois régions distinctes qui peuvent être facilement identifiées :

- La couche externe riche en aluminium qui apparaît en couleur sombre ;
- La couche intermétallique (intermédiaire ou d'interdiffusion) qui apparaît en couleur plus claire que la couche externe;
- le substrat (métal de base).

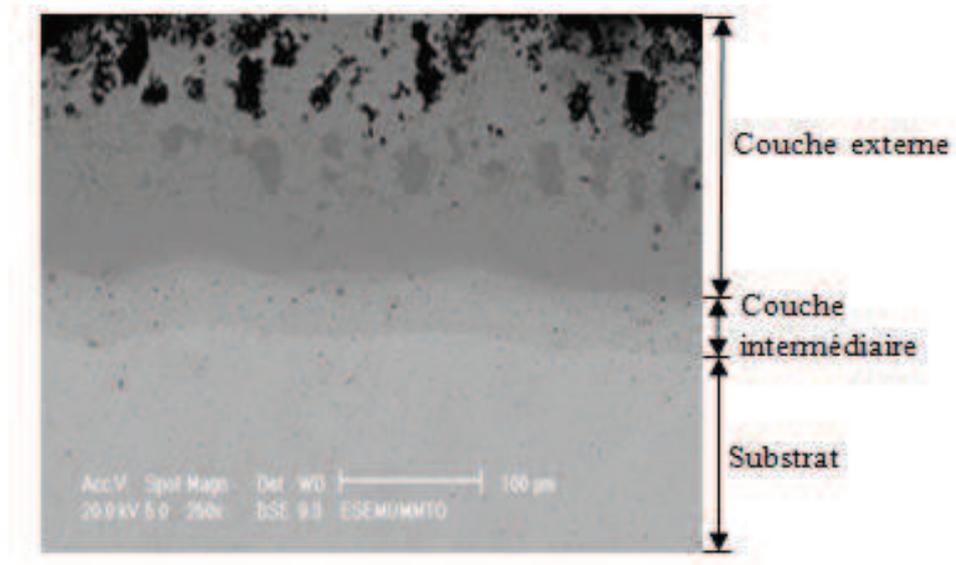


Figure V.3 : Micrographie MEB de l'échantillon calorisé.

Cette micrographie montre aussi une forme régulière et homogène de la couche intermédiaire compacte. Elle est moins épaisse (environ 30,85 µm) que la couche externe (environ 139,5µm).

La figure V.4 qui représente la couche externe révèle la présence des composés intermétalliques riche en aluminium et moins riche en fer (en gris) dans une matrice moins riche en aluminium et plus riche en fer (en clair).

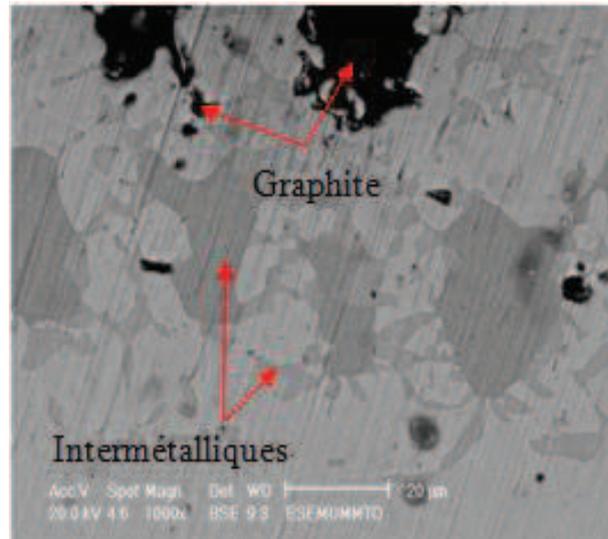


Figure V.4 : Micrographie de la couche extérieure de calorisation à 900°C pendant 5h.

La présence des zones riches en carbone et en oxygène (en noir) sont probablement dues à la diffusion du graphite utilisé pendant la calorisation et la pénétration de l'oxygène lors du traitement.

Au niveau de la couche intermédiaire, le contraste observé est nettement plus sombre que le substrat et plus clair que la couche externe, ce qui suggère que cette phase est moins riche en aluminium avec la présence de faibles quantités du nickel, du chrome et des traces de Mn et Si. Ceci est dû à l'interdiffusion de ces éléments.

V.3.2. Analyses ponctuelles EDS-X de l'échantillon calorisé

Afin de vérifier les résultats obtenus par MEB, des microanalyses ponctuelles EDS-X ont été effectuées sur l'échantillon calorisé. La figure V.5 montre la zone ciblée de la microstructure, les points d'analyses ainsi que les spectres d'énergie des rayons X caractéristiques. Les teneurs correspondantes des éléments présents en chaque point de l'échantillon sont représentées dans le tableau V.1.

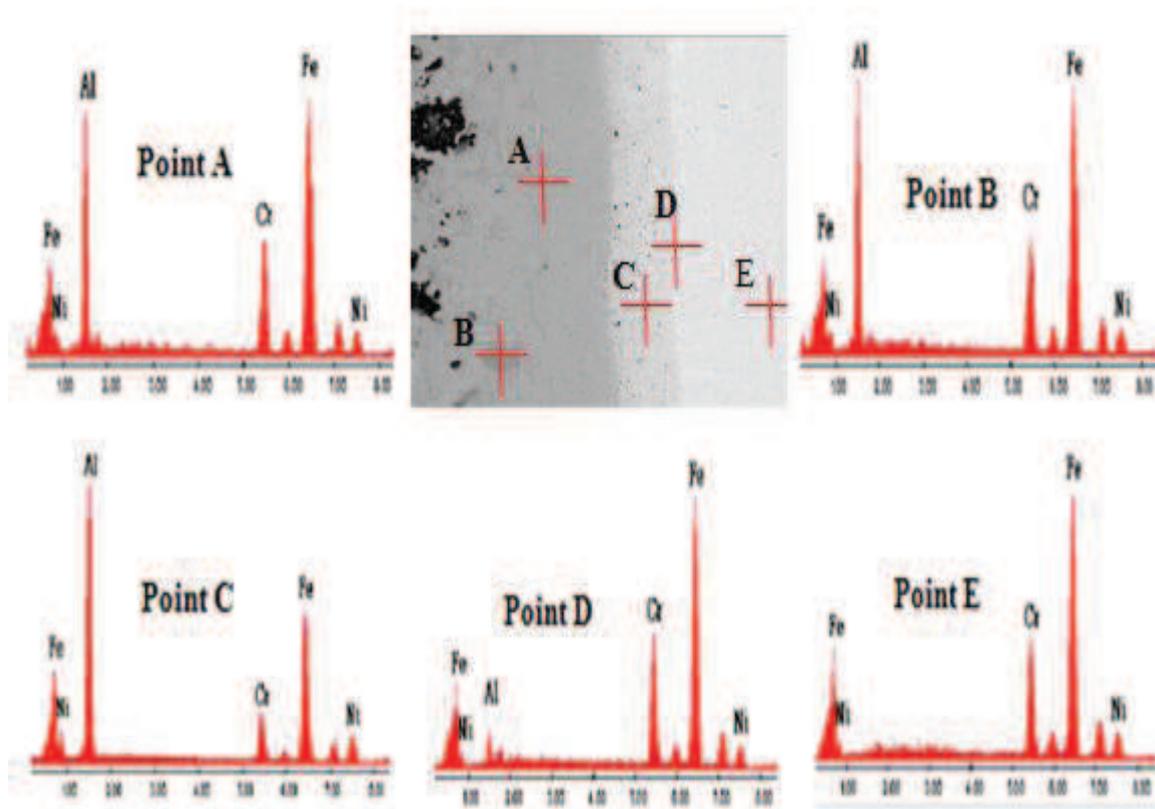


Figure V.5 : Microanalyses EDS-X de l'échantillon calorisé.

Tableau V.1 : Composition chimique des points ciblés.

| Zone/Élément | Fe | | Cr | | Ni | | Al | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| | Wt% | At% | Wt% | At% | Wt% | At% | Wt% | At% |
| A | 54,15 | 43,35 | 14,75 | 12,68 | 8,44 | 6,43 | 22,66 | 37,55 |
| B | 53,33 | 42,47 | 15,02 | 12,85 | 8,40 | 6,36 | 23,25 | 38,32 |
| C | 45,68 | 33,63 | 8,78 | 6,94 | 12,12 | 8,49 | 33,42 | 50,94 |
| D | 68,11 | 64,92 | 20,77 | 21,26 | 7,63 | 6,92 | 3,49 | 6,89 |
| E | 69,69 | 69,03 | 19,81 | 21,07 | 10,50 | 9,90 | / | / |

Au niveau de la couche externe (point A et B), on constate que le taux du fer est supérieur à celui de l'aluminium. Donc le fer a diffusé en quantité importante vers l'extérieur de l'échantillon.

Au niveau de la couche intermédiaire et au point C, on constate que les taux d'aluminium et de fer sont relativement plus élevés par rapport aux point A et B.

Au point D (plus profond) la présence d'une faible quantité d'aluminium (3,49% en masse), traduit sa diffusion interne dans le substrat. Par contre au point E, on constate que l'aluminium est absent et le fer, le chrome et le nickel prédominent.

D'après ces résultats d'analyse, on constate que le rapport des taux aluminium/fer en surface est de 37/43 % en atomes). En revanche, ce rapport passe à 50/33 dans la couche intermédiaire. Ce phénomène d'interdiffusion des éléments est la source de formation des composés intermétalliques : FeAl, $Ni_{0,9}Al_{1,1}$ et $FeAl_{0,23}Ni_{0,77}$ identifiés par diffraction des rayons X.

V.3.3. Répartition des éléments (Cartographie-X) de l'échantillon calorisé

La cartographie X effectuée sur l'échantillon calorisé a permis de montrer la répartition et la diffusion des éléments notamment l'aluminium.

Les résultats représentés sur la figure V.6 montrent que l'aluminium (en vert) est présent en quantité appréciable dans la couche externe, il est moins concentré dans la couche intermédiaire. Le fer (en rouge) et le chrome (en bleu) sont répartis de façon homogène dans le substrat et dans la couche de calorisation, excepté à l'interface couche externe/couche intermédiaire. Le nickel (en mauve), initialement contenu dans l'acier est essentiellement concentré à l'interface couche externe/couche intermédiaire.

Cette cartographie permet d'aboutir aux résultats suivants :

- ✚ La couche externe représente la phase intermétallique FeAl;
- ✚ L'interface couche externe/couche intermédiaire représente la phase intermétallique riche en nickel : $FeAl_{0,23}Ni_{0,77}$;
- ✚ La couche intermédiaire représente la phase $Ni_{0,9}Al_{1,1}$.

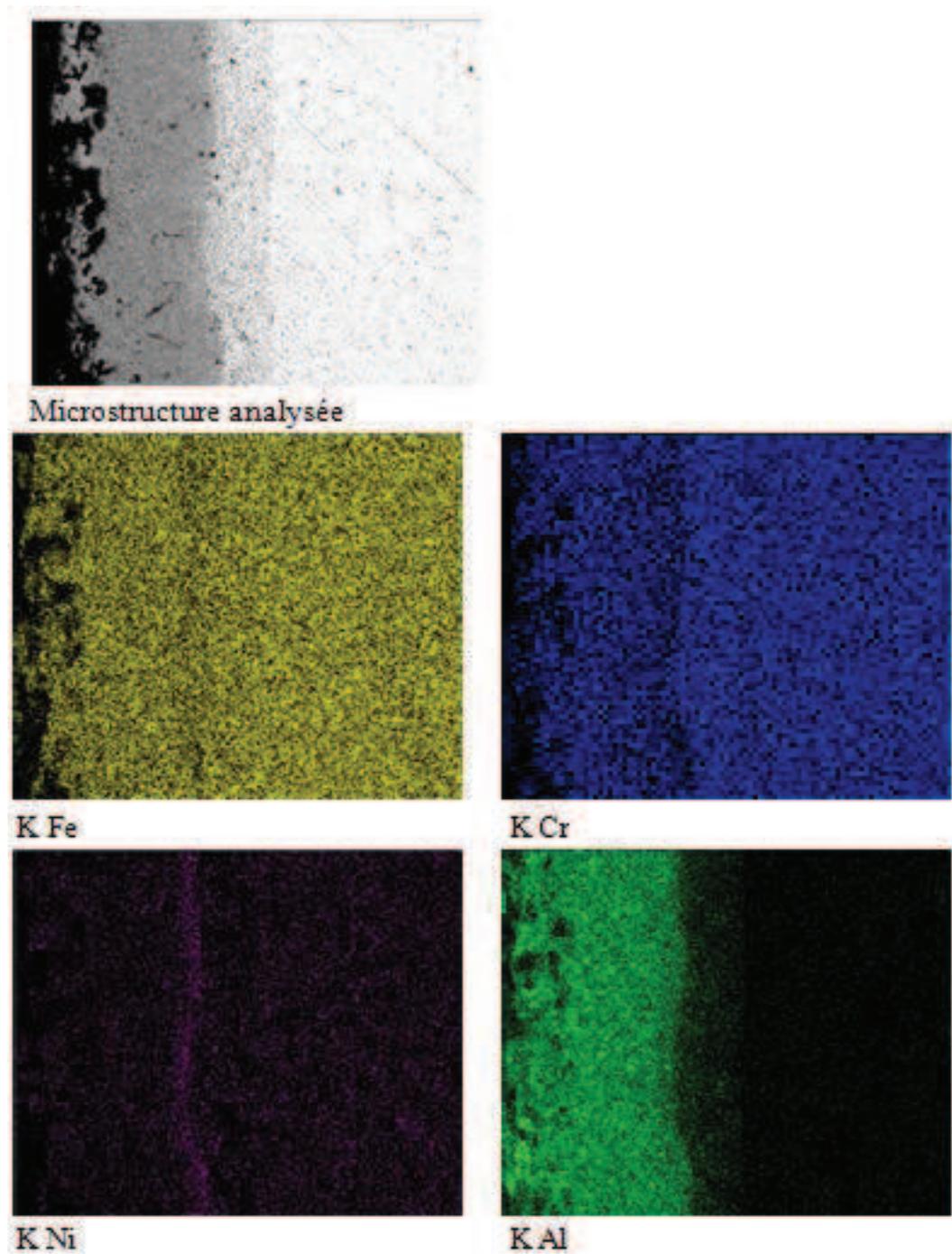


Figure V.6 : Microstructure analysée et cartographie X de l'échantillon calorisé.

V.3.4. Profil de concentration de l'échantillon calorisé

L'échantillon est soumis à l'analyse à travers l'interface substrat/couche de diffusion pour déterminer le profil de concentration des éléments constituant comme le montre la figure V.7.

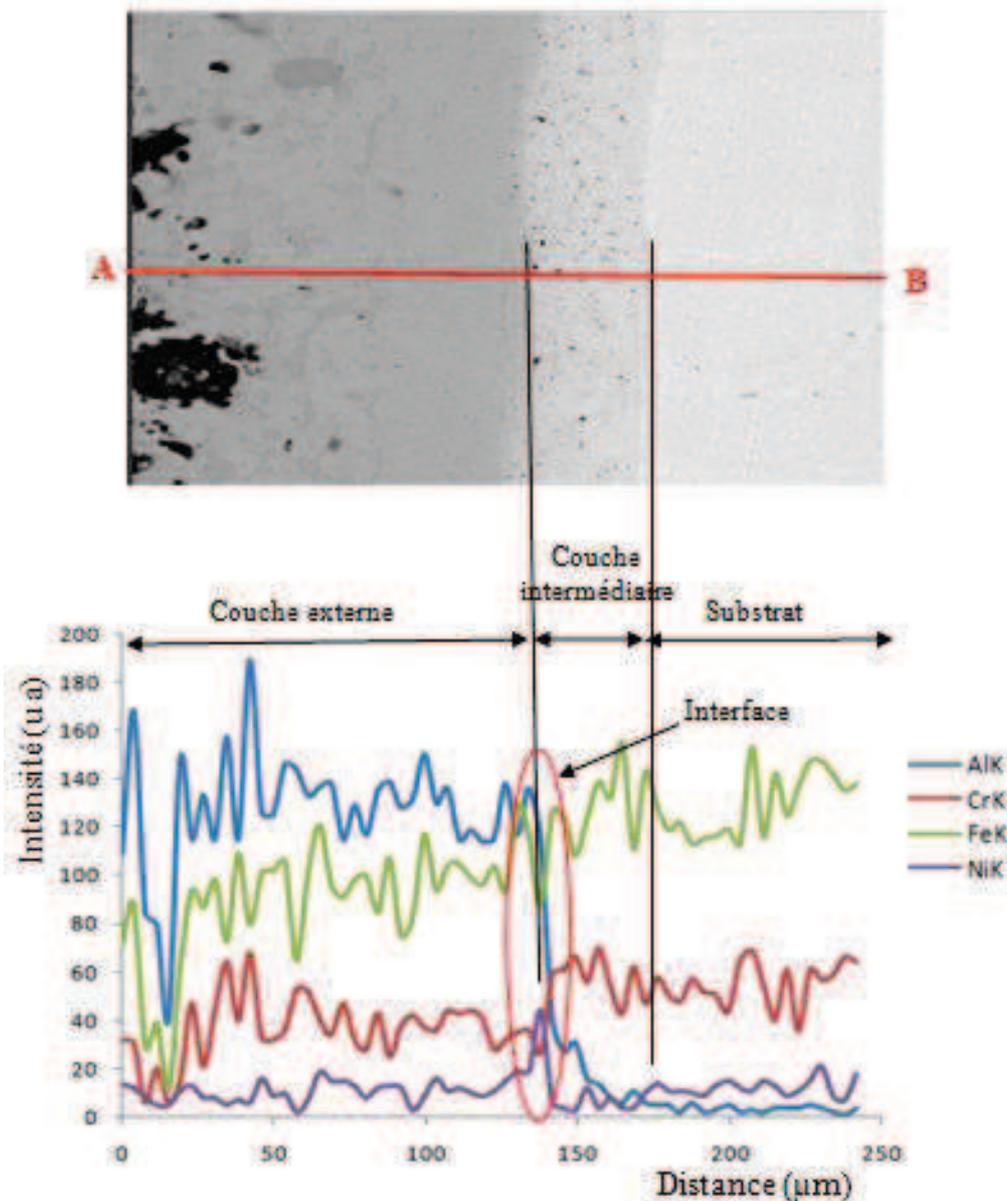


Figure V.7 : Profil de concentration des éléments fer, chrome, nickel et aluminium correspondant à l'acier calorisé.

L'analyse est réalisée suivant la droite AB en allant de la couche externe vers le cœur de l'échantillon. On constate plusieurs intervalles :

- ✚ Couche externe : la concentration de l'aluminium est maximale et celle du fer est moyenne tandis que le chrome et le nickel se trouvent en faible quantité. On constate une perturbation des profils de concentration des éléments dans les zones proches de la surface (épaisseur voisine de 50 µm).

✚ Couche intermédiaire : Le taux d'aluminium tend à diminuer jusqu'à atteindre une valeur minimale en quittant cette couche. On constate également une augmentation des taux de chrome, nickel et fer.

✚ Couche profonde (substrat) : plus on se déplace en profondeur, le taux d'aluminium tend à s'annuler tandis que les éléments de base (Fe, Cr et Ni) se retrouvent en quantités plus ou moins importantes.

L'analyse des profils de concentration montre clairement une bonne concentration de l'aluminium dans la couche externe, une concentration importante des deux éléments Al et Fe dans la couche intermétallique (présence de phase intermétallique FeAl). Un enrichissement en nickel est observé à l'interface interne couche externe/couche intermétallique.

Les microanalyses par dispersion d'énergie EDS-X ont permis de montrer la distribution des éléments de diffusion. On peut conclure que l'aluminium est l'élément principal ayant diffusé en profondeur ce qui a pu mener à la formation des composés intermétalliques FeAl, $Al_{0,9}Ni_{1,1}$ et le $AlFe_{0,23}Ni_{0,77}$. D'ailleurs, une analyse par diffraction des rayons X (figure V.8) a permis de vérifier ce résultat.

V.3.5. Analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon calorisé

L'analyse par diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon calorisé donne le diffractogramme illustré sur la figure V.8. Cette figure montre trois phases identifiées dans le matériau calorisé :

- Le composé FeAl au niveau de la couche externe comme justifié par les analyses ponctuelles et la cartographie
- Deux autres composés intermétalliques apparaissent au niveau de la couche intermédiaire. Ce sont les phases $Al_{0,9}Ni_{1,1}$ et $AlFe_{0,23}Ni_{0,77}$ (riche en nickel). Ce dernier se concentre à l'interface couche externe/couche intermédiaire qui s'enrichit en nickel (cartographie X). Ces trois phases présentent des angles de diffraction voisins comme le montre la figure V.8 et les fiches JCPDS présentées en annexe.

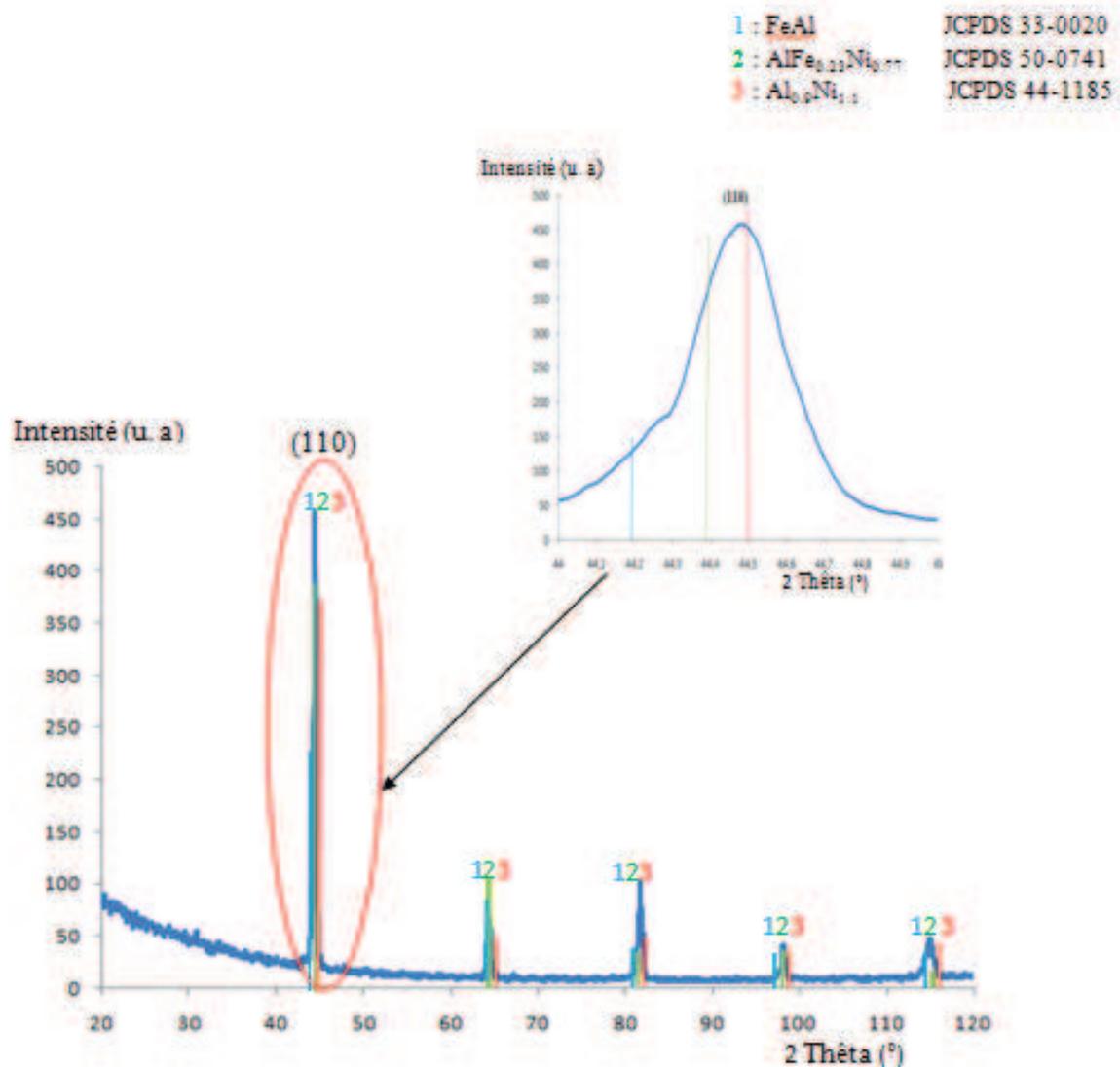


Figure V.8 : Diffractogramme de l'échantillon calorisé.

V.4. Cinétique d'oxydation

V.4.1. Influence de la température sur les cinétiques d'oxydation de l'acier inoxydable non calorisé

Afin de mettre en évidence l'influence de la température sur le comportement à l'oxydation de l'acier inoxydable non calorisé, nous avons effectué une oxydation isotherme sous air à de différentes températures, soit : 750, 900 et 1000°C pendant 28 heures.

Les variations de masse relatives à l'unité de surface, de chaque échantillon ont été déterminées par pesée et portées dans le tableau V.2. Les courbes d'oxydation sont représentées sur la figure V.9.

Tableau V.2 : Variations de masse des échantillons oxydés à différentes températures.

| Temps (h) | $\Delta m / S_0$ (mg/mm ²) à 750°C | $\Delta m / S_0$ (mg/mm ²) à 900°C | $\Delta m / S_0$ (mg/mm ²) à 1000°C |
|-----------|---|---|--|
| 2 | 0,002645 | 0,026151 | 0,0377 |
| 5 | 0,003355 | 0,029065 | 0,0725 |
| 8 | 0,003678 | 0,030151 | 0,0982 |
| 11 | 0,003871 | 0,030636 | 0,1603 |
| 16 | 0,004194 | 0,032599 | 0,2397 |
| 20 | 0,004388 | 0,034203 | 0,2637 |
| 22 | 0,004581 | 0,034923 | 0,3040 |
| 28 | 0,004969 | 0,037051 | 0,3353 |

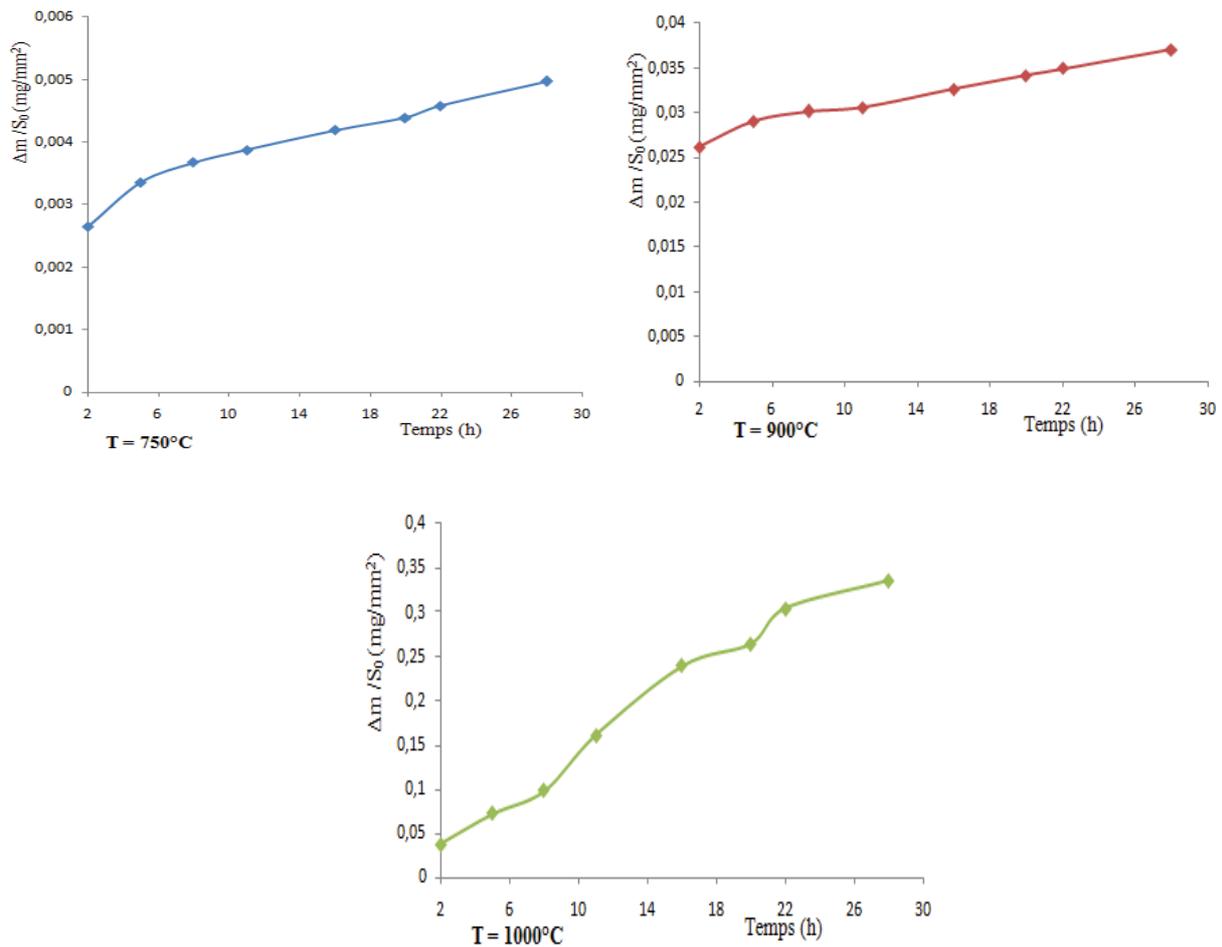


Figure V.9 : Courbes de prise de masse des échantillons non calorisés oxydés à différentes températures.

❖ Comparaison des cinétiques d'oxydation

La superposition des trois courbes de variation de masse des échantillons oxydés à 750, 900 et 1000°C est représentée sur la figure V.10.

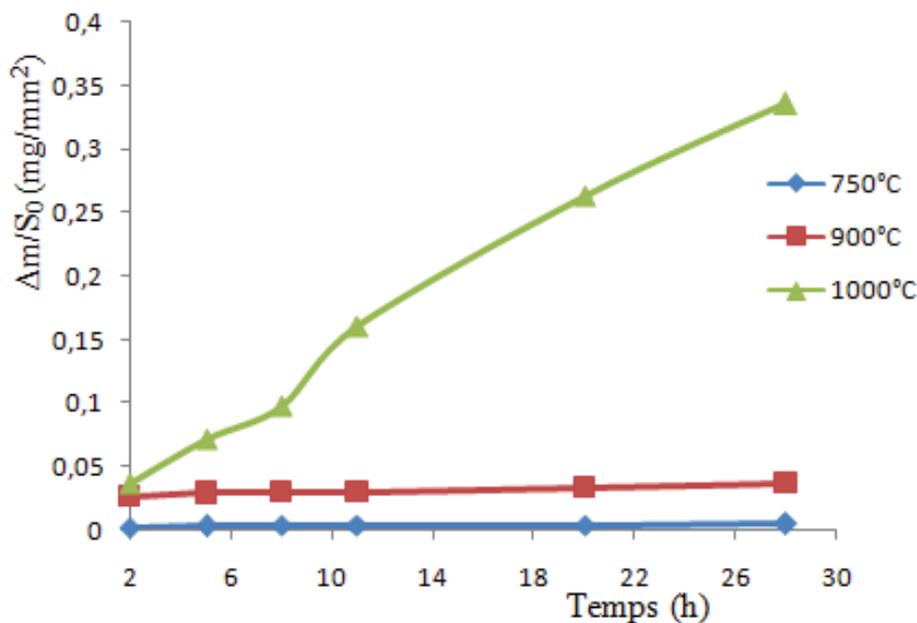


Figure V.10 : Superposition des courbes de prise de masse des échantillons nus oxydés à différentes températures.

Les trois courbes d'oxydation, à 750, 900 et 1000°C, sont d'allure parabolique et on constate une oxydation relativement plus élevée à 1000°C (figure V.10). Ceci est probablement dû à la décomposition de la chromine (Cr_2O_3) pour former des oxydes moins stables et moins protecteurs tels que CrO et CrO_2 . Ceci est conforté par les résultats de diffraction des rayons X effectués sur l'échantillon oxydé à 1000°C. Pour un temps d'oxydation suffisant, on aura une oxydation de Cr_2O_3 et la formation de CrO_3 qui se volatilise à environ 950°C [45]. Dans ce cas, on peut considérer qu'à 1000°C la protection de cet acier n'est plus assurée par ses éléments d'addition. La prise de masse est très faible lors de l'oxydation à 750°C comparée à celles obtenues à 900 et 1000°C. Elle est relativement plus importante à 1000°C. Ceci explique que la vitesse d'oxydation augmente avec l'augmentation de la température d'oxydation. Cet acier est fortement protégé à 750 et 900°C en raison de la formation d'une pellicule de chromine (Cr_2O_3) à sa surface qui joue le rôle de barrière de diffusion de l'oxygène. Les lois d'oxydation paraboliques sont déterminées avec des coefficients de corrélation allant de 0,97 à 0,99. Les équations sont portées dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Equations des courbes de tendance

| Température | Equation de la courbe de tendance | Coefficient de corrélation |
|-------------|--|----------------------------|
| 750°C | $y = -2E-06x^2 + 0,000134x + 0,002578$ | $R^2 = 0,97$ |
| 900°C | $y = -4E-06x^2 + 0,000496x + 0,025902$ | $R^2 = 0,981$ |
| 1000°C | $y = -0,0002x^2 + 0,0174x - 0,0084$ | $R^2 = 0,987$ |

V.4.2. Oxydation de l'acier inoxydable calorisé

Pour mettre en évidence l'influence du traitement de calorisation sur le comportement à l'oxydation, nous avons effectué une oxydation isotherme à 1000°C pendant 28h d'un échantillon calorisé à 900°C pendant 5h. La mesure de la variation de la masse de cet échantillon en fonction du temps de traitement (tableau V.4) a permis d'établir sa cinétique d'oxydation représentée sur la figure V.11.

Tableau V.4 : Variation de masse de l'échantillon calorisé et oxydé à 1000°C.

| Temps (h) | $\Delta m / S_0$ (mg/mm ²) |
|-----------|--|
| 2 | 0,019053 |
| 5 | 0,03572 |
| 8 | 0,046216 |
| 11 | 0,048836 |
| 14 | 0,050255 |
| 17 | 0,055527 |
| 20 | 0,056513 |
| 23 | 0,058826 |
| 25 | 0,060737 |
| 28 | 0,062032 |

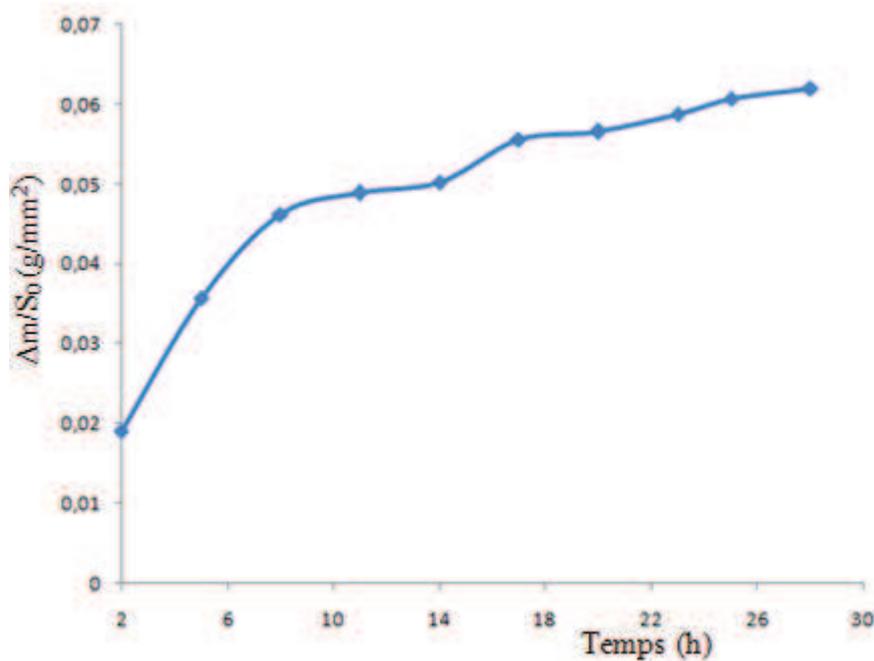


Figure V.11 : Courbe de prise de masse de l'échantillon calorisé-oxydé à 1000°C.

Le tableau ci-dessous présente l'équation de la courbe de tendance et le coefficient de corrélation pour l'acier calorisé-oxydé à 1000°C.

Tableau V.5 : Equation de la courbe de tendance.

| Equation de la courbe de tendance | Coefficient de corrélation |
|-----------------------------------|----------------------------|
| $y = -7E-05x^2 + 0,003x + 0,017$ | $R^2 = 0,947$ |

V.4.3. Influence de la calorisation de l'acier sur son oxydation à 1000°C

Pour montrer l'effet de l'aluminium sur le comportement à l'oxydation, nous avons effectué une comparaison entre les deux courbes d'oxydation à 1000°C de l'échantillon non calorisé et de celui calorisé.

L'influence du traitement de calorisation est mise en exergue par la superposition de ces deux courbes d'oxydation à 1000°C montrée sur la figure V.12. Nous constatons un gain de masse de l'acier nu relativement important que celui de l'acier calorisé. Ceci explique que la présence de l'aluminium en surface augmente la résistance à l'oxydation de cet acier. Cette résistance est assurée par la formation d'une couche d'alumine compacte et réfractaire qui représente une barrière de diffusion de l'oxygène dans l'acier. En absence d'aluminium (acier

non calorisé) la décomposition de l'oxyde de chrome en produits volatils permet une oxydation plus rapide de cet acier à 1000°C.

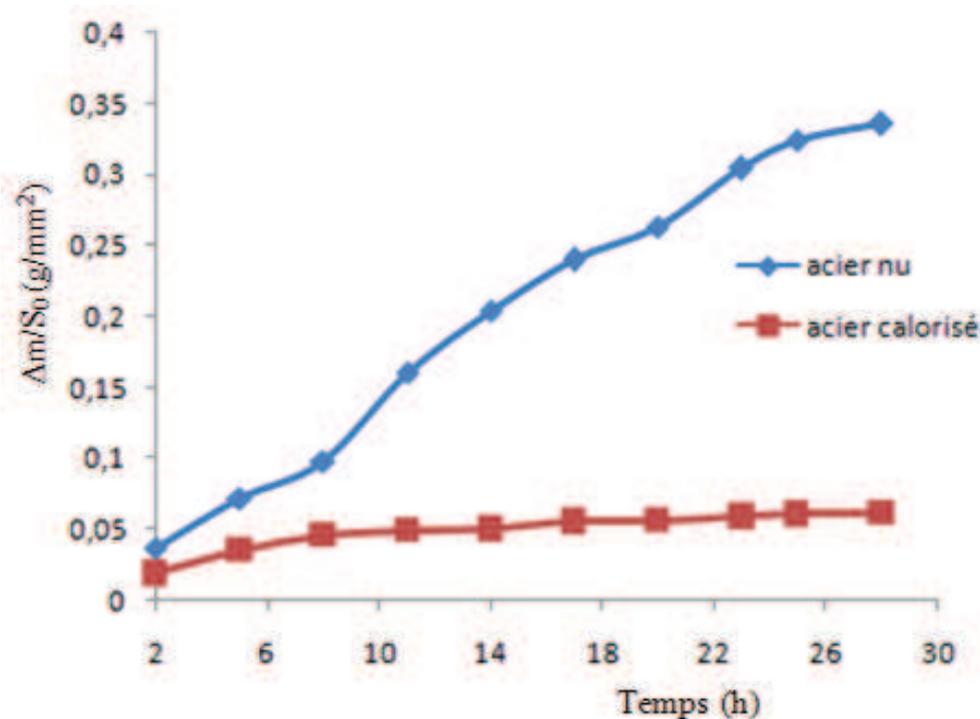


Figure V.12 : Superposition des courbes de prise de masse à 1000°C de l'acier nu et de l'acier calorisé.

V.5. Caractérisation des produits d'oxydation

V.5.1. Echantillons non calorisé

Lors de l'oxydation des aciers inoxydables austénitiques, on observe souvent la croissance de plusieurs strates superposées qui suivent l'ordre des activités d'oxygène à l'équilibre depuis la surface de contact avec l'oxygène jusqu'au substrat métallique. Les oxydes les moins stables thermodynamiquement forment la strate externe et ceux les plus stables forment la strate interne.

V.5.1.1. Analyse par microscopie électronique à balayage

La figure V.13 représente les micrographies en mode d'électrons rétrodiffusés des échantillons oxydés à 750, 900 et 1000°C pendant 28h. Ces micrographies révèlent la présence d'une couche d'oxyde qui est constituée principalement de Cr_2O_3 à 750 et 900°C et de Cr_2O_3 , CrO et CrO_2 à 1000°C. On constate aussi que :

- A 1000°C la couche d'oxyde formée est constituée de deux zones, une zone d'oxydation interne pénétrante dans le substrat et une zone d'oxydation externe. L'épaisseur de cette couche d'oxyde augmente avec l'augmentation de la température d'oxydation.
- Un grossissement des grains du substrat est remarqué en fonction de la température. En effet un maintien de 28 heures à température favorise l'accroissement des grains.
- La présence d'une oxydation intergranulaire dans les échantillons oxydés à 900 et 1000°C (figure V.14), elle est plus importante à 1000°C. Cette oxydation est due à une diffusion lacunaire préférentielle suivant les joints de grains.

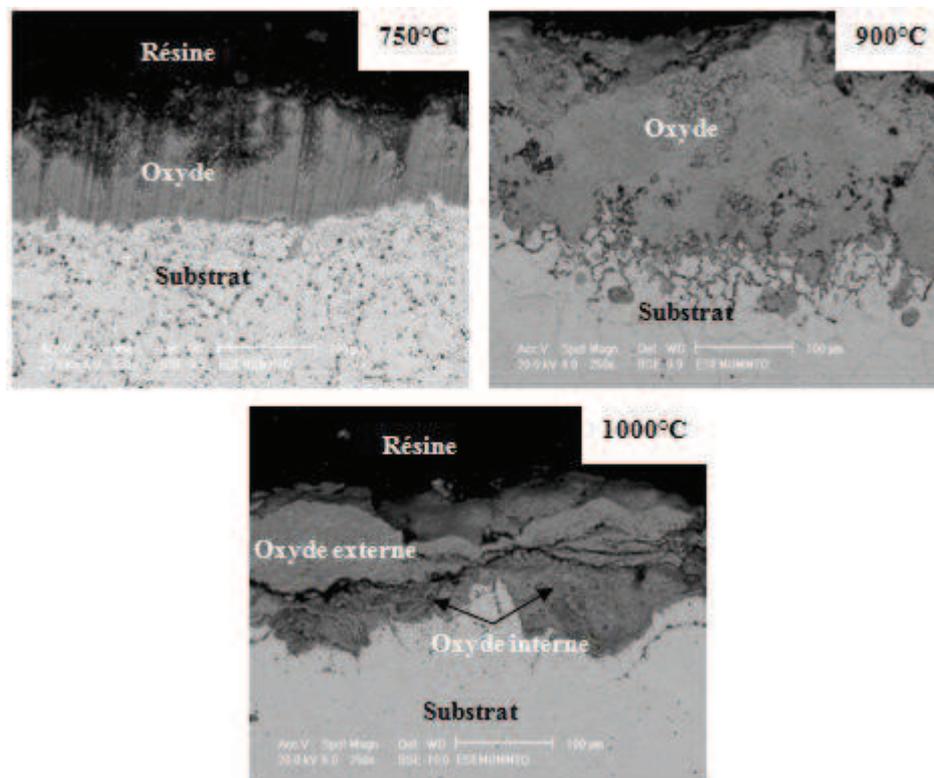


Figure V.13 : Micrographies MEB des échantillons oxydés à différentes températures.

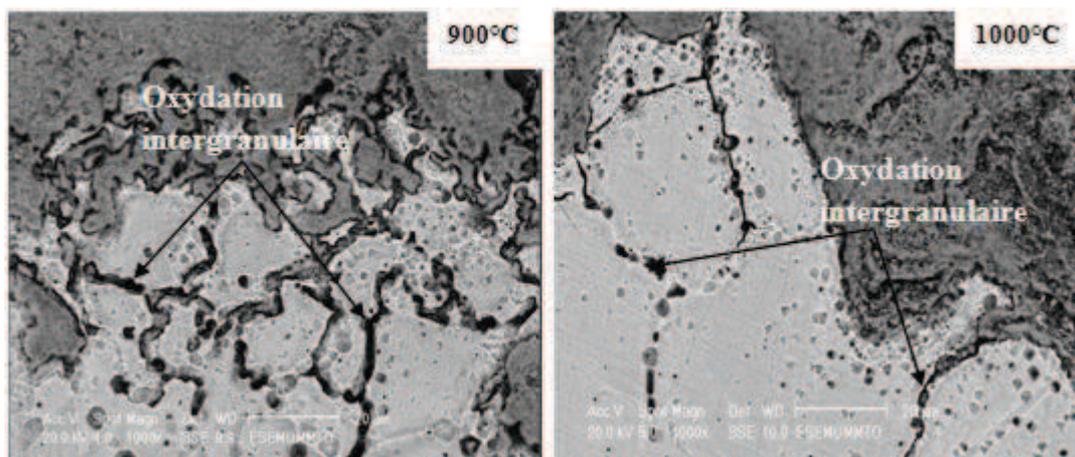


Figure V.14 : Présence d'une oxydation intergranulaire à 900 et 1000°C.

V.5.1.2. Analyse ponctuelle EDS-X de l'échantillon oxydé à 1000°C

Un autre échantillon oxydé à 1000°C, dans les mêmes conditions, a fait l'objet de microanalyses ponctuelles EDS-X. La figure V.15 montre la zone ciblée dans la microstructure et les points d'analyses ainsi que les spectres d'énergie des rayons X caractéristiques. Les teneurs correspondantes des éléments présents en chaque point de l'échantillon sont représentées dans le tableau V.6.

Au niveau de la couche d'oxyde (point A), on constate que le taux de chrome en masse est de 37,43% supérieur à celui du fer (25,49%) avec un taux d'oxygène de 30,48%. Donc la couche d'oxyde formée est constituée principalement des oxydes de chrome. D'ailleurs l'analyse par diffraction des rayons X confirme la présence de trois oxydes : Cr_2O_3 , CrO et CrO_3 . Des zones plus claires apparaissent à l'intérieur de cette couche, l'analyse ponctuelle (point B) montre que ces zones sont riches en nickel (37,75% en masse) et en oxygène (51,84 en masse).

A l'interface substrat/oxyde, on constate principalement un taux de chrome élevé (32,41%) avec 25,88% en oxygène. Donc jusqu'à ce niveau, les oxydes de chrome sont présents.

Au point D, le taux de fer, du chrome et du nickel convient avec la composition de l'acier. En revanche, le taux de l'oxygène est quasiment nul (5,93%) ce qui correspond au cœur de l'acier.

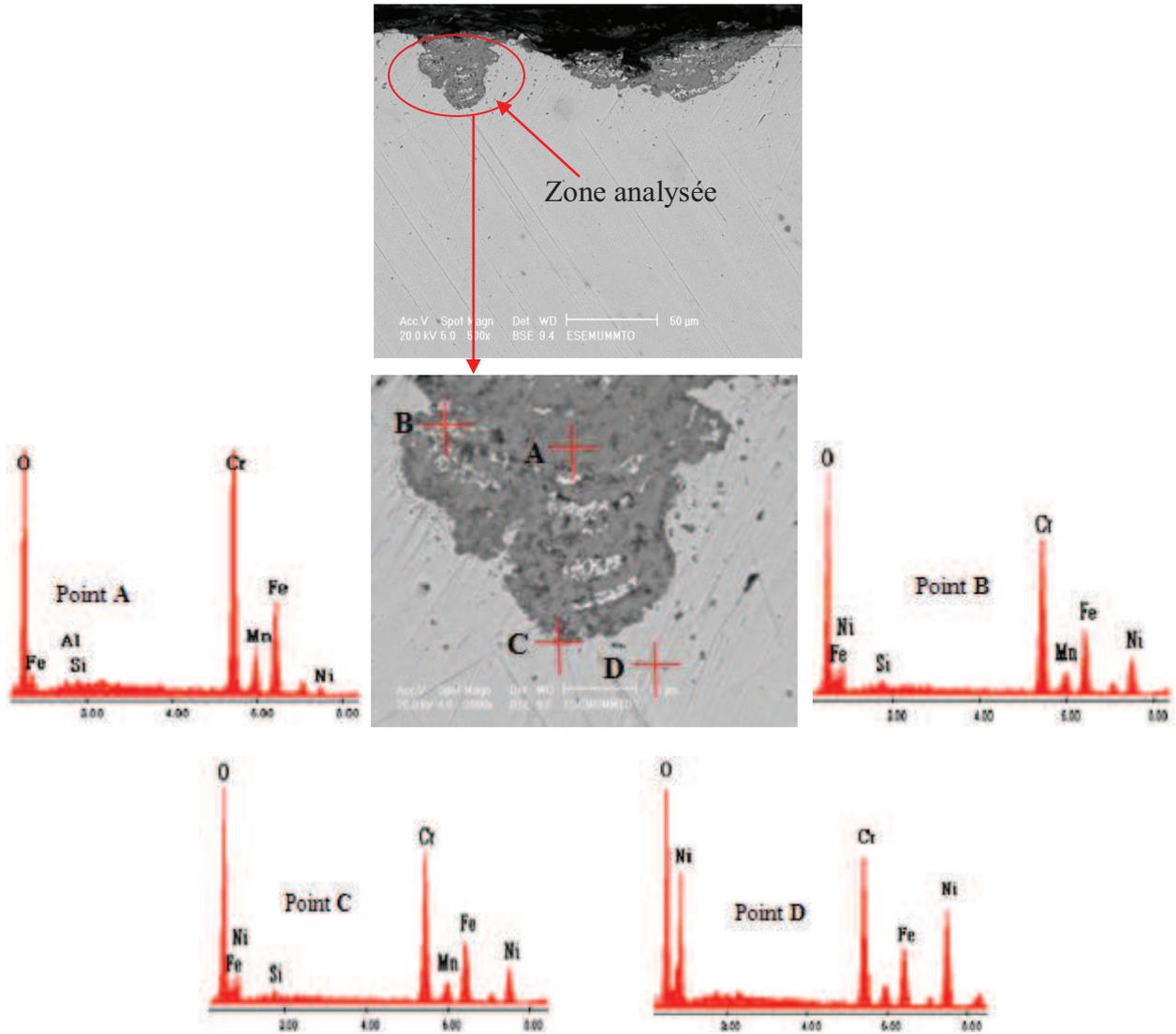


Figure V.15 : Résultats de microanalyses EDS-X de l'échantillon oxydé à 1000°C.

Tableau V.6 : Composition chimique des points ciblés

| Zone/Elément | O | | Fe | | Cr | | Ni | | Si | | Mn | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| | Wt% | At% | Wt% | At% | Wt% | At% | Wt% | At% | Wt% | At% | Wt% | At% |
| A | 30,48 | 59,44 | 25,49 | 14,24 | 37,43 | 22,46 | 5,68 | 3,09 | 0,56 | 0,63 | 0,37 | 0,21 |
| B | 23,57 | 51,84 | 13,90 | 8,76 | 24,79 | 16,78 | 37,75 | 22,63 | / | / | / | / |
| C | 25,88 | 54,15 | 21,91 | 13,13 | 32,41 | 20,87 | 18,07 | 10,30 | 0,86 | 1,02 | 0,86 | 0,52 |
| D | 5,93 | 17,77 | 64,78 | 55,58 | 18,55 | 17,09 | 9,85 | 8,04 | 0,89 | 1,52 | / | / |

V.5.1.3. Répartition des éléments (Cartographie-X)

Pour mettre en évidence la répartition des éléments fer, chrome, nickel et oxygène dans l'échantillon oxydé à 1000°C, une cartographie élémentaire par EDS-X a été effectuée. Cette cartographie représentée dans la figure V.16, indique que la couche d'oxyde formée est riche en oxydes de chrome.

Les résultats montrent que le chrome (en vert) est présent en quantité appréciable à côté de l'oxygène (en rouge) dans la couche d'oxyde. Contrairement au fer (en mauve), qui est essentiellement concentré dans le substrat traduisant sa teneur initial contenu dans cet acier.

Une faible quantité du fer est constatée dans l'oxyde, qui est due à sa diffusion à travers cette couche. Le nickel (en vert) se répartie dans le substrat et on remarque également des petites zones riches en nickel à l'intérieur de la couche d'oxyde. Ce résultat explique la diffusion externe du nickel. Le fer, le chrome et le nickel sont bien répartis dans le substrat, ce qui traduit leur présence dans la composition de l'acier.

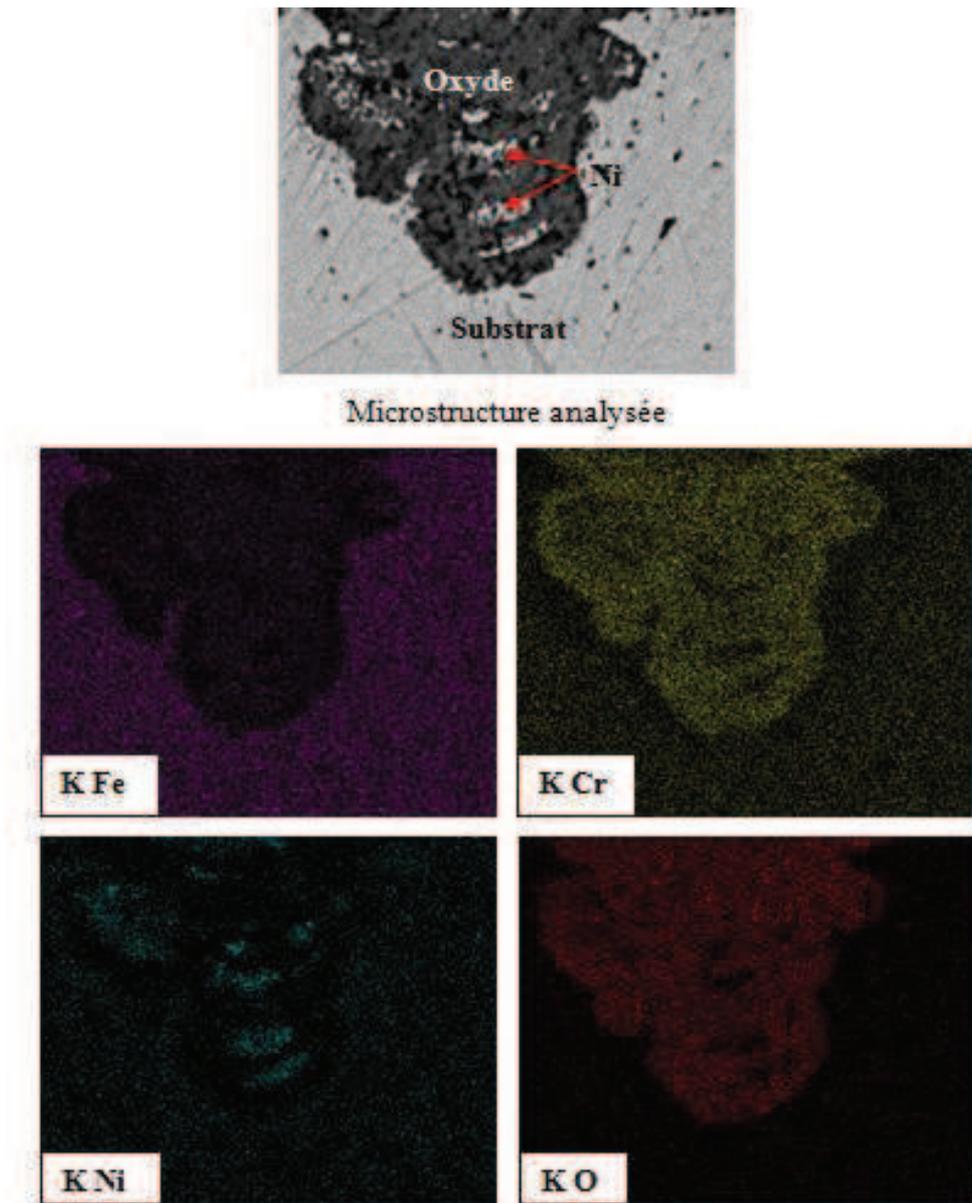


Figure V.16 : Microstructure analysée et cartographie X de l'échantillon oxydé à 1000°C.

V.5.1.4. Analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon oxydé à 1000°C

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée pour identifier les types d'oxydes formés après oxydation à 1000°C pendant 28h. Le diffractogramme de cet échantillon est donné sur la figure V.17. Cette figure montre la présence des pics de grandes intensités d'oxyde de chrome CrO et des pics moins intenses de dioxyde de chrome CrO₂. Le diffractogramme révèle également la présence de la chromine Cr₂O₃ en faible quantité. Ces résultats montrent que la chromine commence à se décomposer à environ 1000°C pour former les deux oxydes moins protecteurs CrO et CrO₂. Le temps d'oxydation de 28h est insuffisant

pour que Cr_2O_3 se transforme totalement en oxyde volatil CrO_3 qui se forme au dessus de 950°C [45]. Ce diffractogramme montre également la présence des pics du nickel en petite quantité qui est concentré à l'intérieure de la couche d'oxyde formée.

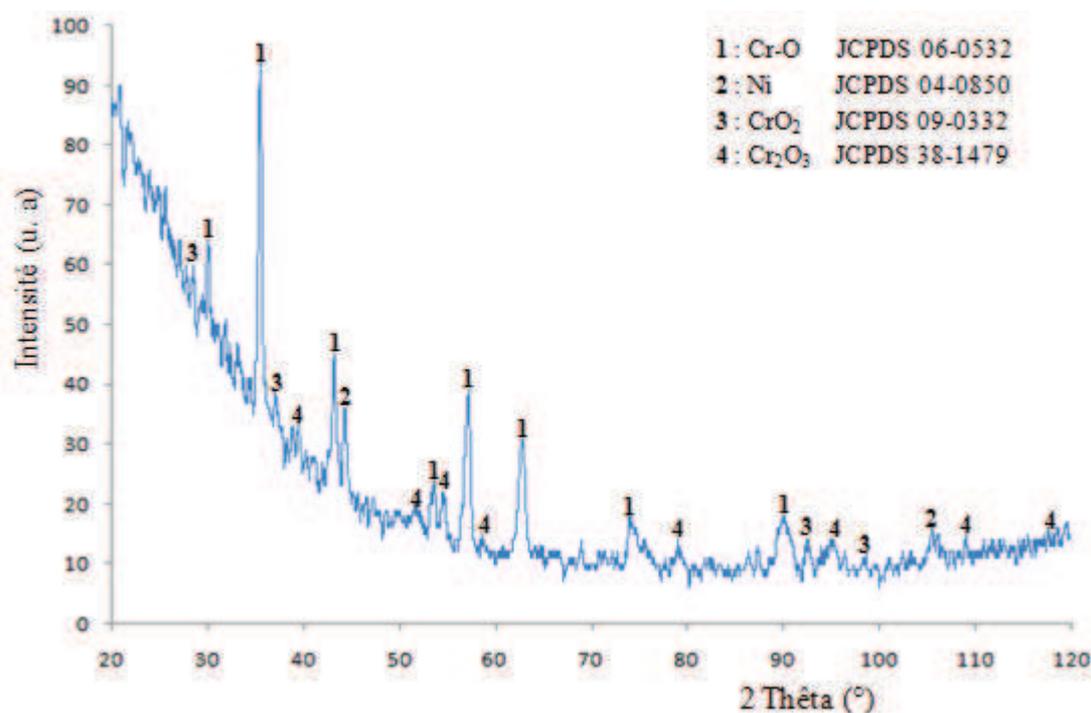


Figure V.17 : Diffractogramme de l'échantillon oxydé à 1000°C pendant 28h.

V.5.2. Analyse de l'échantillon calorisé-oxydé

La présence des composés intermétalliques de type FeAl améliorent la résistance à l'oxydation à haute température par formation d'une couche d'oxyde compacte adhérente et protectrice d'alumine (Al_2O_3) qui agit comme une barrière de diffusion de l'oxygène vers le métal.

V.5.2.1. Analyse par Microscopie électronique à balayage

Un échantillon calorisé à 900°C pendant 5h et oxydé à 1000°C pendant 28h a été examiné au MEB en mode électrons rétrodiffusés. La figure V.18 représente la micrographie de cet échantillon. Elle révèle la présence d'une fine couche d'oxyde interne d'alumine (Al_2O_3), avec la présence du composé intermétallique FeAl et une nouvelle phase intermétallique riche en nickel et en aluminium (Al_4Ni_3) à l'interface substrat/oxyde. Ces résultats sont en bon accord avec les analyses par diffraction des rayons X.

Les joints de grain de la phase intermétallique apparaissent clairement après oxydation, ce qui traduit le grossissement des grains sous l'effet de la température élevée. Ceci a facilité la diffusion de l'oxygène.

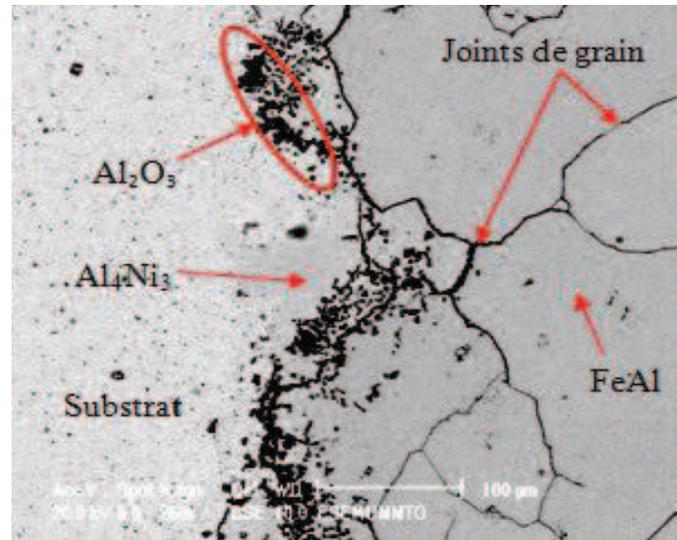


Figure V.18 : Micrographie d'un échantillon calorisé et oxydé à 1000°C.

V.5.2.2. Analyses ponctuelles EDS-X de l'échantillon calorisé et oxydé

Des microanalyses EDS-X effectuées sur l'échantillon calorisé et oxydé ont permis d'identifier et de quantifier la composition chimique en quelques points de l'échantillon. La figure V.19 regroupe la zone ciblée de la microstructure, les points d'analyse ainsi que les spectres d'énergie des rayons X caractéristiques et les teneurs correspondantes des éléments présents en chaque point sont regroupées dans le tableau V.7.

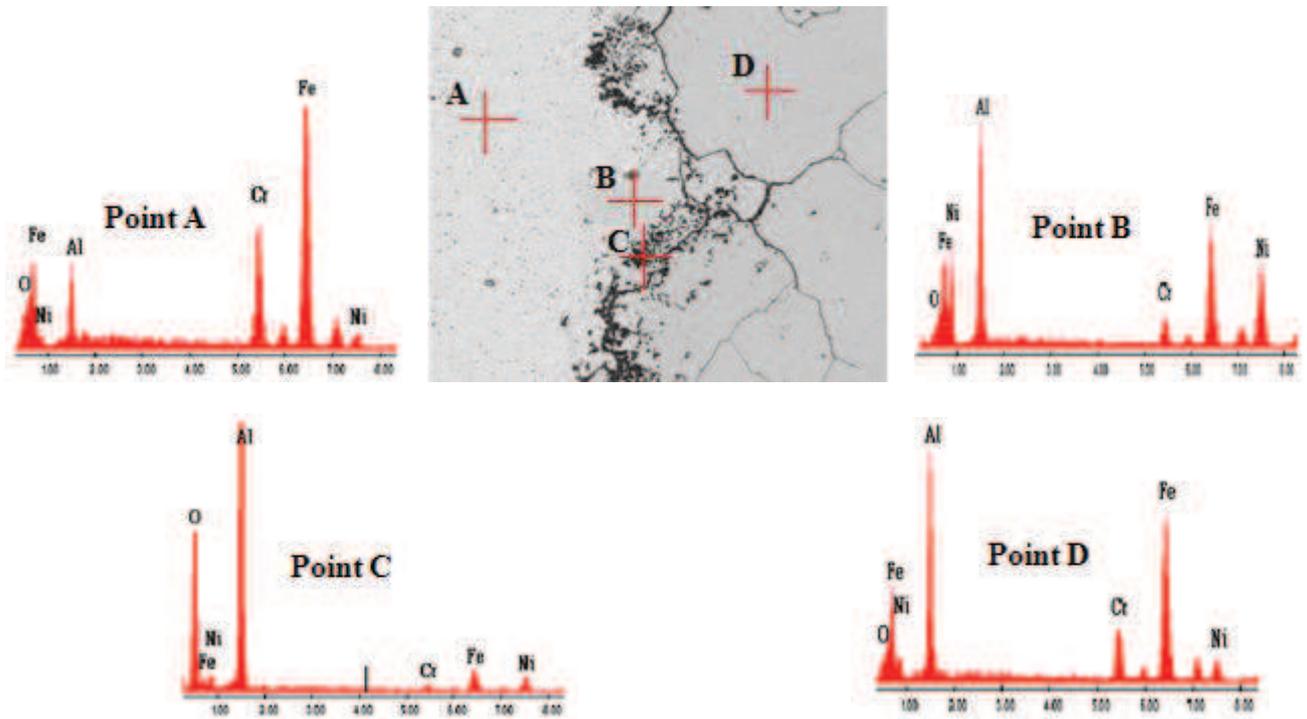


Figure V.19 : Résultats de microanalyses EDS-X de l'échantillon calorisé-oxydé.

Tableau V.7 : Composition chimique des points ciblés

| Zone/Elément | O | | Fe | | Cr | | Ni | | Al | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Wt% | At% |
| A | 4,92 | 13,95 | 60,92 | 49,47 | 19,46 | 16,98 | 5,61 | 4,34 | 9,08 | 15,26 |
| B | 3,33 | 8,54 | 31,00 | 22,80 | 5,27 | 4,17 | 33,38 | 23,35 | 27,02 | 41,14 |
| C | 33,43 | 49,44 | 8,18 | 3,46 | 1,53 | 0,69 | 7,32 | 2,95 | 49,55 | 43,45 |
| D | 4,18 | 10,50 | 49,18 | 35,43 | 9,99 | 7,73 | 10,32 | 7,73 | 26,34 | 39,28 |

D'après ces résultats, on peut constater qu'au niveau du substrat (point A), une faible quantité d'aluminium a diffusé vers l'intérieur (9,08% en masse). Le taux d'oxygène est très faible (4,92% en masse), ceci explique une meilleure protection qui est assurée par la couche

d'alumine qui a joué le rôle d'une barrière de diffusion de l'oxygène vers le substrat. Une diminution du taux de fer (60,92%) et du nickel (5,61%) par rapport à la composition de départ explique la diffusion externe de ces deux éléments pour former des composés intermétalliques par combinaison à l'aluminium.

Au point B, on constate que le taux du nickel est élevé (33,38% en masse) à côté du fer (27,02% en masse), ceci explique la présence de la phase intermétallique Al_4Ni_3 identifiées par DRX.

Au point C, on constate que le taux de l'aluminium est élevé (49,55% en masse) à côté de l'oxygène qui représente un taux de 33,43% en masse. Ceci s'explique par la présence de l'alumine dans cette zone.

Au point D, les taux du fer et de l'aluminium, relativement élevés, justifient la formation de l'intermétallique FeAl.

V.5.2.3. Cartographie-X de l'échantillon calorisé-oxydé

La cartographie X effectuée sur l'échantillon calorisé-oxydé (figure V.20) a permis de montrer la répartition des éléments fer, chrome, nickel, oxygène et aluminium.

Cette cartographie montre que l'aluminium (en vert) est présent en quantité appréciable dans la couche intermétallique et dans la couche d'oxyde ainsi que dans l'interface oxyde/substrat. Le fer (en vert) et le chrome (en mauve) sont répartis de façon homogène dans le substrat. Le fer est aussi concentré dans la couche intermétallique. Le nickel (en bleu), initialement contenu dans l'acier est essentiellement concentré à l'interface oxyde/substrat. L'oxygène (en rouge) est concentré principalement dans la couche d'oxyde.

De ces résultats, on peut conclure que :

- ✚ La couche intermétallique représente la phase FeAl;
- ✚ L'interface oxyde/substrat est riche en composé intermétallique Al_4Ni_3 ;
- ✚ La couche d'oxyde située à l'interface substrat/intermétallique est riche en alumine (Al_2O_3).

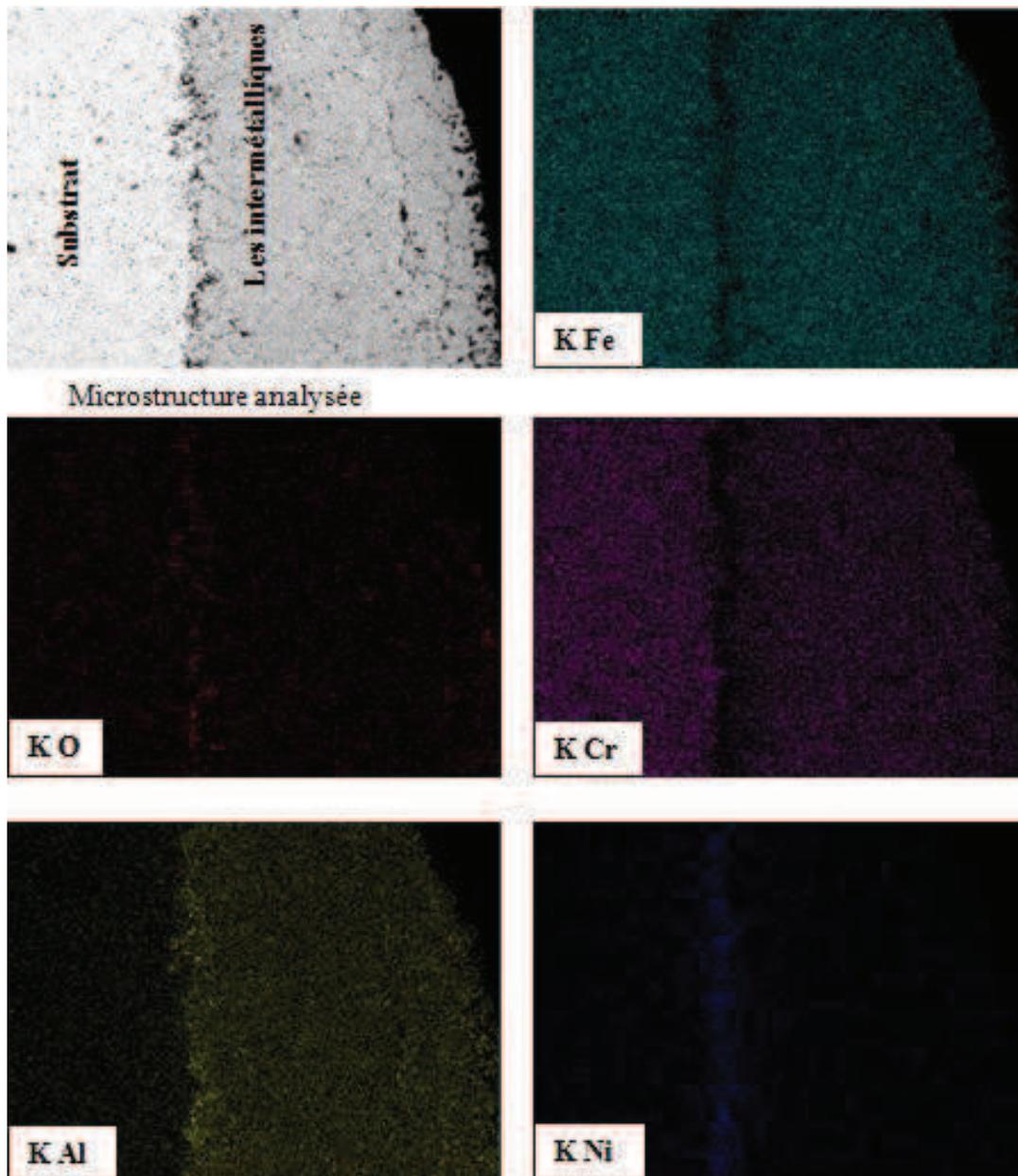


Figure V.20 : Microstructure analysée et cartographie X de l'échantillon calorisé-oxydé.

V.5.2.4. Analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon calorisé-oxydé

L'analyse par diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon calorisé-oxydé à 1000°C donne le diffractogramme représenté sur la figure V.21. Cette figure montre la présence des composés FeAl formé lors de la calorisation et une nouvelle phase Al_4Ni_3 . Des pics correspondant à l'alumine métastable γ sont détectés mais en faible intensité tandis que l'alumine stable α a été identifiée en quantité relativement importante.

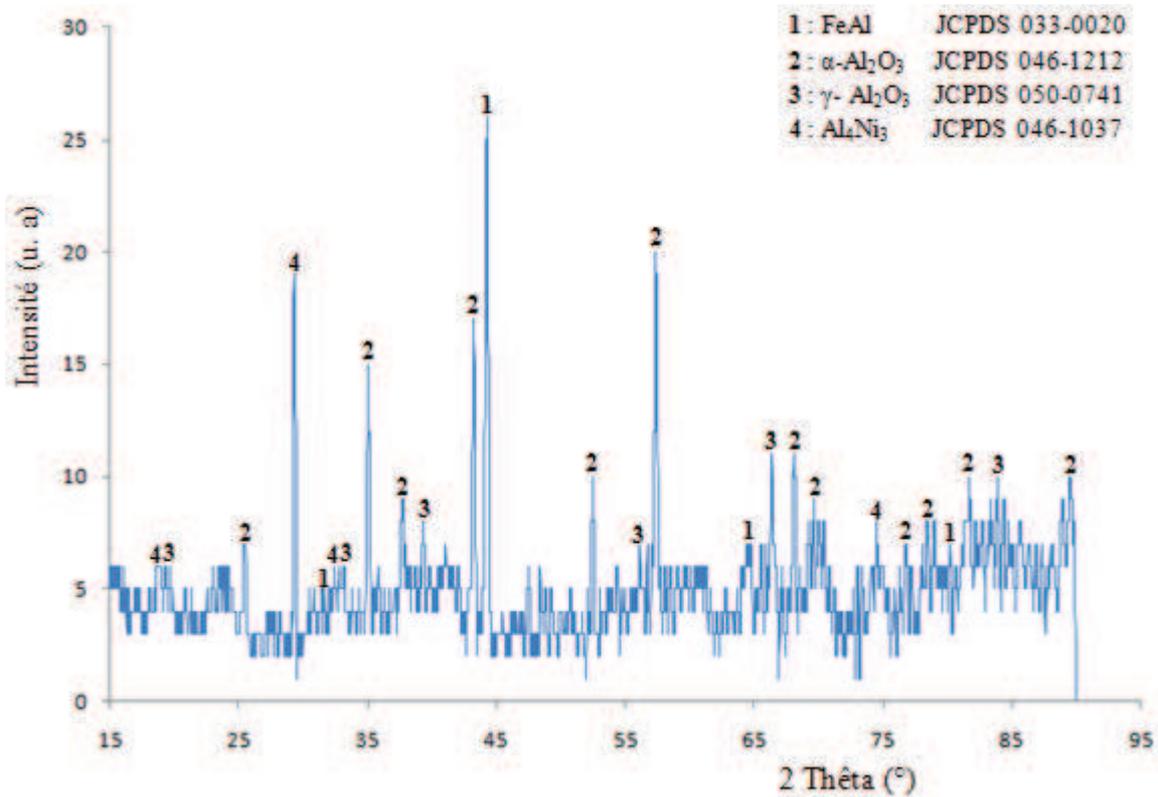


Figure V.21 : Diffractogramme de l'échantillon calorisé-oxydé.

V.5.2.5. Profil de concentration

Le profil de concentration effectué sur l'échantillon calorisé-oxydé est représenté sur la figure V.22. Ce profil montre clairement que l'aluminium et l'oxygène se concentrent à l'interface substrat/couche intermétallique sous forme d'alumine (Al₂O₃). Une concentration importante du nickel et de l'aluminium est observée à proximité du substrat. Ceci traduit la présence du composé intermétallique Al₄Ni₃. Au niveau de la couche intermétallique, on constate que la concentration en fer et aluminium sont importantes. Cette dernière est alors constituée de la phase intermétallique FeAl.

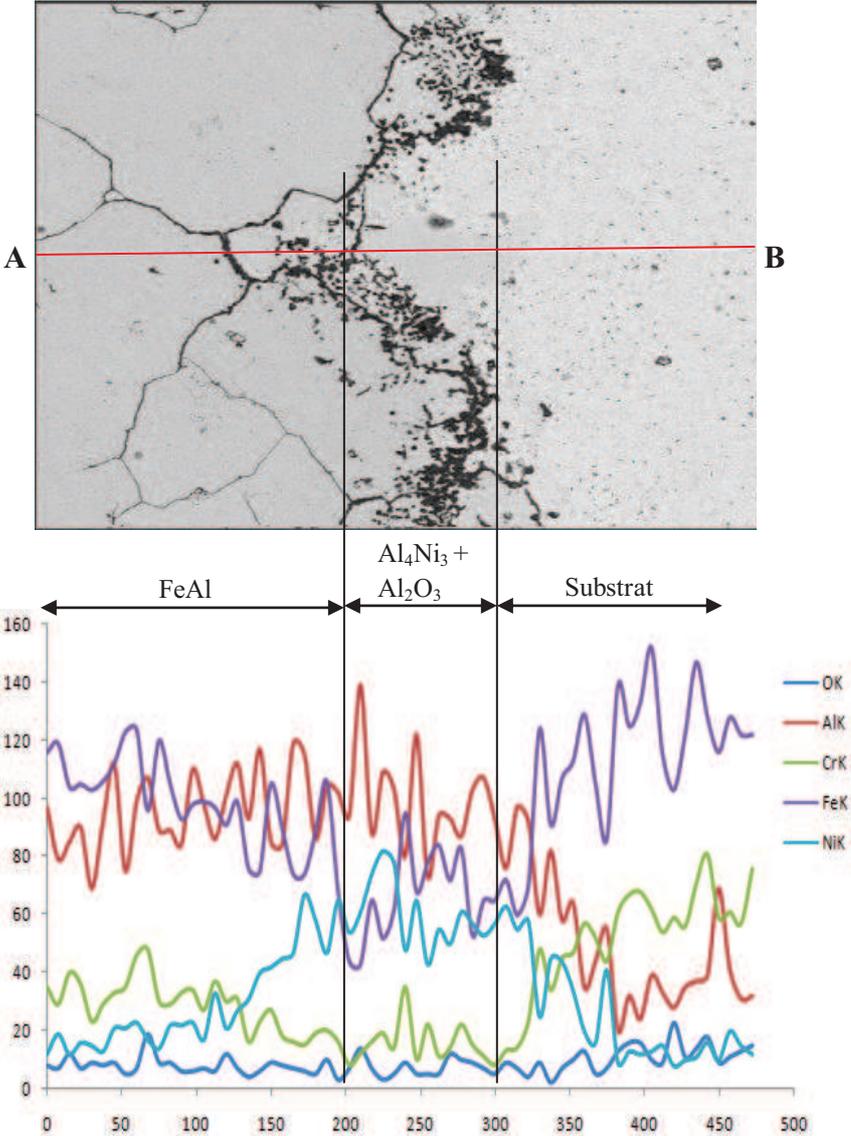


Figure V.22 : Profil de concentration des éléments dans l'acier calorisé-oxydé.

Conclusion générale

L'étude des alliages réfractaires notamment les aciers inoxydables ont fait l'objet de nombreuses études à causes de leurs propriétés importantes, en particulier leur résistance à la corrosion et à l'oxydation à haute température. Cette résistance est assurée par la formation d'une fine couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 protectrice compact et adhérente au substrat. Cette dernière joue le rôle d'une barrière de diffusion vis à vis des éléments agressifs de l'atmosphère et protégeant ainsi le matériau.

A des températures élevées et qui dépassent généralement 900 à 1000°C, les alliages chromino-formeurs, en particulier les aciers inoxydables sont sujets, lors de la croissance de la couche de chromine, à la formation d'espèces volatiles de Cr, telles que CrO_3 , ce qui dégrade les performances de résistance à l'oxydation et la formation des oxydes de chrome moins protecteurs tels que CrO et CrO_2 .

Notre étude a montré que le traitement de calorisation en phase gazeuse, de l'acier inoxydable austénitique, permet une saturation de la couche superficielle en aluminium qui permet de former une couche d'alumine protectrice à température.

Notre étude a concerné la résistance à l'oxydation à haute température de la nuance d'acier inoxydable austénitique X5CrNi18-10.

En première étape, la détermination des cinétiques d'oxydation et l'analyse des couches oxydées permis de révéler la formation d'une couche de chromine Cr_2O_3 qui protège l'acier jusqu'à 900°C par contre à plus haute température (1000°C) cette oxyde se décompose en oxydes moins protecteurs tels que CrO et CrO_2 qui se transforment en oxyde volatil CrO_3 pour des temps d'oxydation importants. La diffusion du nickel à l'intérieur de la couche d'oxyde est également observée. Ceci explique l'oxydation sélective du chrome.

Le traitement de calorisation en phase gazeuse a permis un apport d'aluminium dans les couches superficielles. Les résultats de MEB et de DRX ont révélé la présence de trois composés intermétalliques : NiAl , FeAl et $\text{AlFe}_{0,23}\text{Ni}_{0,77}$, ces derniers sont produits suite à l'interdiffusion des éléments fer, aluminium et nickel. Une nouvelle phase intermétallique Al_4Ni_3 a été également identifiée.

Une meilleure résistance à l'oxydation a été observée sur l'acier calorisé. Ceci est dû à la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) parfaitement compacte, adhérente et réfractaire et qui présente une meilleure protection par rapport à NiO et Cr_2O_3 .

Des analyses par DRX effectuées sur l'échantillon calorisé et oxydé à 1000 °C ont permis d'identifier deux types d'alumine: l'alumine stable α en grande quantité et l'alumine de transition γ en quantité relativement faible.

En perspective, nous souhaitons mener une étude approfondie sur l'influence de l'aluminium sur l'oxydation de cet acier à des temps plus importants et des températures relativement élevées.

Al_{0.9}Ni_{1.1}

Aluminum Nickel

| 2th | i | h | k | l |
|---------|-----|---|---|---|
| 31.076 | 14 | 1 | 0 | 0 |
| 44.510 | 100 | 1 | 1 | 0 |
| 55.263 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| 64.769 | 13 | 2 | 0 | 0 |
| 73.562 | 2 | 2 | 1 | 0 |
| 81.960 | 26 | 2 | 1 | 1 |
| 98.462 | 7 | 2 | 2 | 0 |
| 106.912 | 1 | 3 | 0 | 0 |
| 115.703 | 12 | 3 | 1 | 0 |

Lattice : Cubic

Mol. weight = 88.85

S.G. : Pm3m (221)

Volume [CD] = 23.81

a = 2.87700

Dx = 6.196

Z = 1

Dm = 6.180

Sample preparation: The powder sample was produced from ingot extruded at 1000 C and area reduction ratio 7:1 by filing and grinding to reduce the particle size. The resulting powder was sieved to -400 mesh. The powder was annealed at 700 C for 2 hours and furnace-cooled in vacuum.
Data collection flag: Ambient.

Baker, I., Thayer School of Eng., Dartmouth College, Hanover, New Hampshire, USA., ICDD Grant-in-Aid (1992)

Radiation : CuKα

Filter : Not specified

Lambda : 1.54184

d-sp : Diffractometer

SS/FOM : F9= 86(0.0117,9)

Pattern : 00-050-0741

Radiation = 1.540600

Quality : Indexed

γ -Al₂O₃

Aluminum Oxide

| 2th | i | h | k | l |
|--------|-----|---|---|---|
| 19.348 | 50 | 1 | 1 | 1 |
| 31.855 | 75 | 2 | 2 | 0 |
| 37.539 | 90 | 3 | 1 | 1 |
| 39.277 | 30 | 2 | 2 | 2 |
| 45.668 | 100 | 4 | 0 | 0 |
| 56.745 | 50 | 4 | 2 | 2 |
| 60.546 | 75 | 5 | 1 | 1 |
| 66.602 | 100 | 4 | 4 | 0 |
| 84.469 | 30 | 4 | 4 | 4 |

Lattice : Face-centered cubic

Mol. weight = 101.96

S.G. : Fd-3m (227)

Volume [CD] = 500.38

a = 7.93900

Dx = 3.722

Z = 11

Additional pattern: See 10-425 for additional reflections below 1.146.
Data collection flag: Ambient.

Liddell, K., Univ. of Newcastle, Dept. of Mechanical, Materials & Manufacturing Engineering, England, UK., Private Communication (1996)

Radiation : CuK α 1

Filter : Monochromator crystal

Lambda : 1.54056

d-sp : Guinier

SS/FOM : F9= 73(0.0082,15)

Internal standard : KCl

α -Al₂O₃

Aluminum Oxide
Corundum, syn

| 2th | i | h | k | l |
|--------|-----|---|---|----|
| 25.579 | 45 | 0 | 1 | 2 |
| 35.153 | 100 | 1 | 0 | 4 |
| 37.777 | 21 | 1 | 1 | 0 |
| 41.676 | 2 | 0 | 0 | 6 |
| 43.356 | 66 | 1 | 1 | 3 |
| 46.176 | 1 | 2 | 0 | 2 |
| 52.550 | 34 | 0 | 2 | 4 |
| 57.497 | 89 | 1 | 1 | 6 |
| 59.741 | 1 | 2 | 1 | 1 |
| 61.118 | 2 | 1 | 2 | 2 |
| 61.300 | 14 | 0 | 1 | 8 |
| 66.521 | 23 | 2 | 1 | 4 |
| 68.214 | 27 | 3 | 0 | 0 |
| 70.420 | 1 | 1 | 2 | 5 |
| 74.299 | 2 | 2 | 0 | 8 |
| 76.871 | 29 | 1 | 0 | 10 |
| 77.226 | 12 | 1 | 1 | 9 |
| 80.422 | 1 | 2 | 1 | 7 |
| 80.700 | 2 | 2 | 2 | 0 |
| 83.217 | 1 | 3 | 0 | 6 |
| 84.359 | 3 | 2 | 2 | 3 |
| 85.143 | 1 | 1 | 3 | 1 |
| 86.363 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| 86.503 | 3 | 1 | 2 | 8 |
| 88.997 | 9 | 0 | 2 | 10 |

Lattice : Rhombohedral

Mol. weight = 101.96

S.G. : R-3c (167)

Volume [CD] = 254.81

a = 4.75870

Dx = 3.987

c = 12.99290

Z = 6

Sample source or locality: The sample is an alumina plate as received from ICDD.

General comments: Unit cell computed from d_{obs} .

Optical data: A=1.7604, B=1.7686, Sign=-

Data collection flag: Ambient.

Huang, T., Parrish, W., Masciocchi, N., Wang, P., Adv. X-Ray Anal., volume 33, page 295 (1990)

Radiation : CuK α 1

Filter : Not specified

Lambda : 1.54056

d-sp : Diffractometer

SS/FOM : F25=358(0.0028,25)

Al₄Ni₃

Aluminum Nickel

| 2th | i | h | k | l |
|--------|-----|---|---|---|
| 19.062 | 90 | 2 | 1 | 1 |
| 29.258 | 80 | 3 | 2 | 1 |
| 31.351 | 50 | 4 | 0 | 0 |
| 36.933 | 5 | 3 | 3 | 2 |
| 43.427 | 80 | 5 | 2 | 1 |
| 44.927 | 100 | 4 | 4 | 0 |
| 49.207 | 50 | 5 | 3 | 2 |
| 54.526 | 5 | 6 | 3 | 1 |
| 55.803 | 10 | 4 | 4 | 4 |
| 59.506 | 30 | 5 | 5 | 2 |
| 64.233 | 20 | 6 | 5 | 1 |
| 65.397 | 90 | 8 | 0 | 0 |
| 68.779 | 30 | 6 | 5 | 3 |
| 73.217 | 10 | 7 | 5 | 2 |
| 74.296 | 10 | 8 | 4 | 0 |

Lattice : Body-centered cubic

Mol. weight = 284.03

S.G. : Ia3d (230)

Volume [CD] = 1484.67

a = 11.40800

Dx = 5.083

Z = 16

Sample preparation: Prepared from Ni and Al melted under argon, heated at 850 C for 1 day and at 560 C for 127 days.

Data collection flag: Ambient.

Ellner, M., Kek, S., Predel, B., J. Less-Common Met., volume 154, page 207 (1989)

Radiation : CuKα1

Filter : Monochromator crystal

Lambda : 1.54060

d-sp : Guinier

SS/FOM : F15= 47(0.0113,28)

Internal standard : Si

AIFe

Aluminum Iron

| 2th | i | h | k | l |
|---------|-----|---|---|---|
| 30.819 | 8 | 1 | 0 | 0 |
| 44.187 | 100 | 1 | 1 | 0 |
| 54.858 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| 64.318 | 14 | 2 | 0 | 0 |
| 73.007 | 2 | 2 | 1 | 0 |
| 81.339 | 25 | 2 | 1 | 1 |
| 97.596 | 8 | 2 | 2 | 0 |
| 105.924 | 1 | 3 | 0 | 0 |
| 114.537 | 9 | 3 | 1 | 0 |
| 134.332 | 4 | 2 | 2 | 2 |

Lattice : Cubic
S.G. : Pm3m (221)

Mol. weight = 82.83
Volume [CD] = 24.27

a = 2.89540

Z = 1

Dx = 5.666

Color: Dark gray
Sample source or locality: The sample was obtained from the Metallurgy Section of the National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, USA.
Sample preparation: It had been heated to 800 C for 5 days and cooled to room temperature in 4 days.
Additional pattern: To replace 1-1257.
Data collection flag: Ambient.

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 18, page 5 (1981)
 CAS Number: 12042-17-0

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F10= 54(0.0169,11)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer
Internal standard : W



Aluminum Iron Nickel

| 2th | i | h | k | l |
|---------|-----|---|---|---|
| 30.999 | 13 | 1 | 0 | 0 |
| 44.391 | 100 | 1 | 1 | 0 |
| 55.112 | 4 | 1 | 1 | 1 |
| 64.563 | 7 | 2 | 0 | 0 |
| 73.316 | 2 | 2 | 1 | 0 |
| 81.682 | 13 | 2 | 1 | 1 |
| 98.072 | 6 | 2 | 2 | 0 |
| 106.225 | 1 | 3 | 0 | 0 |
| 115.106 | 2 | 3 | 1 | 0 |

Lattice : Cubic

Mol. weight = 85.03

S.G. : Pm3m (221)

Volume [CD] = 24.01

a = 2.88490

Dx = 5.880

Z = 1

Sample preparation: The material was repeatedly arc melted and ground into powder. The powders were sieved to -400 mesh and annealed at 800 C for 2 hours and furnace-cooled.

General comments: The values shown are the averages of 3 measurements.

Unit cell: Reference reports: a=2.8825.

General comments: Cell parameter generated by least squares refinement.

Data collection flag: Ambient.

Baker, I., Thayer School of Engineering, Dartmouth College, Hanover, NH, USA., ICDD Grant-in-Aid (1994)

Radiation : CuK α

Filter : Not specified

Lambda : 1.54184

d-sp : Diffractometer

SS/FOM : F9= 23(0.0490,8)

Cr₂O₃

Chromium Oxide
Eskolaite, syn
Also called: green cinnabar, chrome green

Lattice : Rhombohedral
S.G. : R-3c (167)
a = 4.95876
c = 13.59420
Z = 6

Mol. weight = 151.99
Volume [CD] = 289.49
Dx = 5.231

Sample preparation: Chromium nitrate hydrate, Cr (N O₃)₃ · 9 H₂ O, was heated to 500 C for 4 hours then annealed at 1200 C for 1 day in a chromium crucible.
Color: Dark grayish yellow-green
Structure: The structure of chromium oxide was determined by Wretblad (1) and later on was redetermined by Saalfeld (2).
Temperature of data collection: The mean temperature of data collection was 26.1 C.
Additional pattern: To replace 6-504, Swanson et al. (3).
Powder data (additional reference): Further literature citations may be found in reference 3.
Data collection flag: Ambient.

McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Zhang, Y., Powder Diffraction, volume 2, page 45 (1987)

CAS Number: 1308-38-9

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F30= 76(0.0094,42)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer
Internal standard : Si

| 2th | i | h | k | l |
|---------|-----|---|---|----|
| 24.494 | 73 | 0 | 1 | 2 |
| 33.597 | 100 | 1 | 0 | 4 |
| 36.196 | 93 | 1 | 1 | 0 |
| 39.749 | 7 | 0 | 0 | 6 |
| 41.480 | 35 | 1 | 1 | 3 |
| 44.194 | 6 | 2 | 0 | 2 |
| 50.220 | 38 | 0 | 2 | 4 |
| 54.852 | 87 | 1 | 1 | 6 |
| 57.111 | 1 | 2 | 1 | 1 |
| 58.397 | 7 | 1 | 2 | 2 |
| 63.449 | 28 | 2 | 1 | 4 |
| 65.106 | 39 | 3 | 0 | 0 |
| 72.944 | 14 | 1 | 0 | 10 |
| 73.329 | 6 | 1 | 1 | 9 |
| 76.851 | 9 | 2 | 2 | 0 |
| 79.056 | 6 | 3 | 0 | 6 |
| 80.200 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| 82.092 | 4 | 3 | 1 | 2 |
| 84.239 | 7 | 0 | 2 | 10 |
| 85.682 | 2 | 0 | 0 | 12 |
| 86.539 | 7 | 1 | 3 | 4 |
| 90.202 | 13 | 2 | 2 | 6 |
| 93.193 | 1 | 0 | 4 | 2 |
| 95.328 | 9 | 2 | 1 | 10 |
| 96.734 | 1 | 1 | 1 | 12 |
| 97.591 | 2 | 4 | 0 | 4 |
| 104.385 | 1 | 2 | 3 | 2 |
| 106.995 | 1 | 2 | 2 | 9 |
| 108.985 | 6 | 3 | 2 | 4 |
| 110.588 | 5 | 4 | 1 | 0 |
| 114.145 | 1 | 4 | 1 | 3 |
| 118.608 | 7 | 1 | 3 | 10 |
| 120.267 | 3 | 3 | 0 | 12 |
| 121.081 | 1 | 2 | 0 | 14 |
| 125.624 | 10 | 4 | 1 | 6 |
| 132.174 | 3 | 4 | 0 | 10 |
| 134.164 | 1 | 2 | 2 | 12 |
| 135.174 | 6 | 1 | 2 | 14 |
| 135.363 | 3 | 0 | 5 | 4 |
| 137.504 | 4 | 3 | 3 | 0 |
| 149.845 | 5 | 3 | 2 | 10 |



Chromium Iron Nickel
Also called: 304-stainless steel, austenite

| 2th | i | h | k | l |
|---------|-----|---|---|---|
| 43.583 | 100 | 1 | 1 | 1 |
| 50.792 | 45 | 2 | 0 | 0 |
| 74.699 | 26 | 2 | 2 | 0 |
| 90.697 | 30 | 3 | 1 | 1 |
| 95.968 | 12 | 2 | 2 | 2 |
| 118.161 | 3 | 4 | 0 | 0 |

Lattice : Face-centered cubic

Mol. weight = 55.43

S.G. : Fm-3m (225)

Volume [CD] = 46.31

a = 3.59110

Dx = 7.950

Z = 4

Color: Black
Analysis: Quantitative analysis by Atomic Absorption Spectroscopy: chromium 17.9%, nickel 11.4%, molybdenum <0.01%, silicon 0.88%.
General comments: Austenitic Steel.
Additional pattern: To replace 31-619.
General comments: Synthetic taenite is Ni-Fe rich analog.
Data collection flag: Ambient.

Pfoertsch, Ruud, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid (1982)

Radiation : CuK α

Filter : Monochromator crystal

Lambda : 1.54188

d-sp : Diffractometer

SS/FOM : F6= 57(0.0177,6)

Internal standard : Si

Cr-O

Chromium Oxide

| 2th | i | h | k | l |
|---------|-----|---|---|---|
| 30.273 | 40 | 2 | 2 | 0 |
| 35.598 | 100 | 3 | 1 | 1 |
| 43.254 | 40 | 4 | 0 | 0 |
| 53.649 | 20 | 4 | 2 | 2 |
| 57.168 | 40 | 5 | 1 | 1 |
| 62.823 | 60 | 4 | 4 | 0 |
| 74.200 | 20 | 5 | 3 | 3 |
| 90.144 | 20 | 7 | 3 | 1 |
| 145.082 | 20 | 9 | 5 | 1 |

| | | |
|--------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| Lattice : Face-centered cubic | | Mol. weight = 68.00 |
| S.G. : F (0) | | Volume [CD] = 584.28 |
| a = 8.36000 | Z = 32 | Dx = 6.184 |

General comments: Formula could not be determined by analysis because specimen contained CrOOH in addition to the cubic oxide.
Reason 'O' quality was assigned: O assigned because composition uncertain. (Ed.)
Data collection flag: Ambient.

Laubengayer, McCune., J. Am. Chem. Soc., volume 74, page 2362 (1952)

| | |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| Radiation : MoKa | Filter : Not specified |
| Lambda : 0.71070 | d-sp : Not given |
| SS/FOM : F9= 12(0.0196,37) | |

CrO₂

Chromium Oxide

| 2th | i | h | k | l |
|---------|-----|---|---|---|
| 28.643 | 100 | 1 | 1 | 0 |
| 37.058 | 60 | 1 | 0 | 1 |
| 40.855 | 10 | 2 | 0 | 0 |
| 42.444 | 20 | 1 | 1 | 1 |
| 45.888 | 10 | 2 | 1 | 0 |
| 56.253 | 75 | 2 | 1 | 1 |
| 59.096 | 25 | 2 | 2 | 0 |
| 63.834 | 15 | 0 | 0 | 2 |
| 66.871 | 15 | 3 | 1 | 0 |
| 71.278 | 10 | 1 | 1 | 2 |
| 71.653 | 25 | 3 | 0 | 1 |
| 78.383 | 5 | 2 | 0 | 2 |
| 85.950 | 10 | 3 | 2 | 1 |
| 88.491 | 5 | 4 | 0 | 0 |
| 92.428 | 10 | 2 | 2 | 2 |
| 95.335 | 5 | 3 | 3 | 0 |
| 99.669 | 20 | 3 | 1 | 2 |
| 102.328 | 5 | 4 | 2 | 0 |
| 108.340 | 5 | 1 | 0 | 3 |
| 121.889 | 5 | 4 | 0 | 2 |
| 124.153 | 10 | 2 | 1 | 3 |
| 130.592 | 5 | 3 | 3 | 2 |
| 131.155 | 15 | 4 | 3 | 1 |
| 140.556 | 5 | 4 | 2 | 2 |
| 143.414 | 5 | 3 | 0 | 3 |
| 154.292 | 10 | 5 | 2 | 1 |

Lattice : Tetragonal

Mol. weight = 83.99

S.G. : P42/mnm (136)

Volume [CD] = 56.99

a = 4.42100

Dx = 4.894

c = 2.91600

Z = 2

Color: Black

Additional pattern: Validated by calculated pattern 43-1040.

Data collection flag: Ambient.

Thamer et al., J. Am. Chem. Soc., volume 79, page 547 (1957)

CAS Number: 12018-01-8

Radiation : CuKα

Filter : Beta

Lambda : 1.54180

d-sp : Debye-Scherrer

SS/FOM : F26= 8(0.0740,43)

Ni

Nickel
Nickel, syn

| 2th | i | h | k | l |
|---------|-----|---|---|---|
| 44.508 | 100 | 1 | 1 | 1 |
| 51.847 | 42 | 2 | 0 | 0 |
| 76.372 | 21 | 2 | 2 | 0 |
| 92.947 | 20 | 3 | 1 | 1 |
| 98.449 | 7 | 2 | 2 | 2 |
| 121.936 | 4 | 4 | 0 | 0 |
| 144.679 | 14 | 3 | 3 | 1 |
| 155.666 | 15 | 4 | 2 | 0 |

| | | |
|--------------------------------------|--------------|----------------------------|
| Lattice : Face-centered cubic | | Mol. weight = 58.70 |
| S.G. : Fm3m (225) | | Volume [CD] = 43.76 |
| a = 3.52380 | Z = 4 | Dx = 8.911 |

Color: White
Sample source or locality: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd.
Analysis: Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca.
Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C.
Data collection flag: Ambient.

Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume I, page 13 (1953)
 CAS Number: 7440-02-0

| | |
|----------------------------------|-------------------------|
| Radiation : CuKα1 | Filter : Beta |
| Lambda : 1.54050 | d-sp : Not given |
| SS/FOM : F8= 87(0.0115,8) | |

Ni-Cr-Fe

Chromium Iron Nickel

| 2th | i | h | k | l |
|---------|-----|---|---|---|
| 44.647 | 100 | 1 | 1 | 0 |
| 64.977 | 14 | 2 | 0 | 0 |
| 82.301 | 35 | 2 | 1 | 1 |
| 98.882 | 11 | 2 | 2 | 0 |
| 116.308 | 15 | 3 | 1 | 0 |

Lattice : Body-centered cubic

Mol. weight = 166.54

S.G. : Im3m (229)

Volume [CD] = 23.57

a = 2.86730

Dx = 7.743

l/cor = 0.40

Sample source or locality: Specimen provided by Tempres, Division of Leco, Bellefonte, Pennsylvania, USA.

General comments: Inconel X-750 CG Equalized.

Analysis: Nominal chemical analysis: Ni 71.58, Cr 15.41, Fe 7.75, Ti 2.49, Co 0.12, S 0.005, C 0.042, Al 0.72, Cu 0.02, Si 0.08, Mn 0.01.

Color: Black

Data collection flag: Ambient.

Pfoertsch, Ruud, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid (1984)

Radiation : CuK α

Filter : Monochromator crystal

Lambda : 1.54188

d-sp : Diffractometer

SS/FOM : F5= 67(0.0149,5)

Internal standard : Si

Références bibliographiques

- [1] : C. Pierre-Jean : Acier inoxydable, Critère de choix et structure, Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol, MB4, dossier M4540, Paris (2000).
- [3] : K.H.Lo,C.H.Shek,J.K.L.Lai : Recent developments in stainless steels, Materials Science and Engeneering R 65 (2009).
- [4] : J. Baralis & G. Maeder : Précis métallurgie, Nathan, Paris, 1997.
- [5] : Madeleine Durand-Charre : La microstructure des aciers et des fontes, Genèse et interprétation, SIRPE éditeur, Paris, 2003.
- [6] : Pierre-Jean CUNAT : Aciers inoxydables, Critères de choix et structure, Techniques de l'Ingénieur, M 1115.
- [7] : M. K. AHN, H.S.Know & H.M.Lee : Quantitative comparison of the influences of tungsten and molybdenum on the passivity of Fe-29Cr ferritic stainless steels, Elsevier (1998).
- [8] : Seok Joo Doh , Jung Ho Je, Jim Suk Kim : Influence of Cr and Mo on the passiaation of stainless steel of stainless steel 430 (18Cr) and 444 (18Cr–2Mo): In situ XANES study, Elsevier (2003).
- [9] : S M.Addasi, A Shokuhfar : Improvement of Mechanical Properties of Cr-Ni-Mo-Cu-Ti Stainless Steel With Addition of Vanadium, Journal of iron and steel research, International (2007).
- [10] : Jean VARRIOT : Chaudronnerie en aciers inoxydables, Techniques de l'Ingénieur, A 869.
- [11] : Yao Fu, Xinqiang Wua, En-Hou Han, Wei Ke, Ke Yang, Zhouhua Jiang : Effects of nitrogen on the passivation of nickel-free high nitrogen and manganese stainless steels in acidic chloride solutions, Electrochimica Acta 54 (2009).
- [12] : Johan Andre : Optimisation des propriétés de conduction électrique et de passivité d'aciers inoxydables pour la réalisation de plaques bipolaires de pile a combustible de type PEMFC, Thèse de doctorat, 2007.
- [13] : I. Olefjord & L. Wegrelius : The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels, Elsevier (1996).

- [14] : LI Hua-bing, JIANG Zhou-hua, ZHANG Zu-mi, XU Bao-yu, LIU Fu-bin: Mechanical properties of nickel free high nitrogen austenitic stainless steels, Materials Symposium (2007).
- [15] : Wu Di & Li Zhuang : A new Ph-free machinable austenitic stainless steel, Journal of iron and steel research, International(2010).
- [16] : Sourisseau T, Chauveau,E. & Baroux,B : Mechanism of copper action on pitting phenomena observed on stainless steels in chloride media. Corrosion Science (2005).
- [17] : M. Schaeffler : Constitution diagram for stainless steel weld metal, Metal Progress, 56, (1949), pp. 680-681.
- [18] : M. Spiedel, P. Uggowitzer : High manganese, high nitrogen austenitic stainless steel: their strength and toughness, Proceedings of Conference of High Manganese high Nitrogen Austenitic Steels, USA, (1992), pp. 135-141.
- [19] : Laurent ANTONI &Alain GALERIE : Corrosion sèche des métaux, Techniques de l'Ingénieur, M 4224.
- [20] : Dudognon Julien : Étude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques, thèse de doctorat de l'université d'Orleans, Décembre 2006.
- [21] : Hervé SASSOULAS : Traitements thermiques des aciers inoxydables, Techniques de l'ingénieur, M 1160.
- [22] : C.-O.A Olsson, D Landolt : Passive films on stainless steels, chemistry, structure and growth (2003).
- [23] : Food Science & Technology : Passivation of stainless steel, 2007.
- [24] : Quentin Auzoux : Fissuration en relaxation des aciers inoxydables austenitiques - Influence de l'écrouissage sur l'endommagement intergranulaire, thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Janvier 2004.
- [25] : Laure Magnier-Mohin : Tenue en service d'assemblages soudés en acier 304L : Influence des contraintes résiduelles et du parachevement mécanique, Décembre 2007.
- [26] : Hervé Sassoulas : Traitements thermiques des aciers inoxydables, Techniques de l'Ingénieur, M 1155.

- [27] : Diadioly Gassama : Mise en évidence de la structure duplex des films minces formés sur des aciers inoxydables austénitiques : Type AISI 304 et 316, thèse de doctorat de l'université Cheikh Anta Diop de Dakar, Janvier 2003.
- [28] : Claire Saulou : Evaluation des propriétés anti-adhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma, thèse de doctorat de l'université de Toulouse, Décembre 2009.
- [29] : P. Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science (1988).
- [30] : Hache André : Corrosion des métaux, 1977.
- [31] : Christophe GOBERT, Alexandro D'ALFONSO, Fabienne DELAUNOIS, Christian DUMORTIER : Oxydation à haute température des aciers inoxydables, Effet de l'état de surface sur le comportement à l'oxydation, Matériaux, Dijon, France, 2006.
- [32] : N Birks, G H. Meier, F S. Pettit : Introduction to the high-temperature oxidation of metals, 2^{ème} édition, 2006.
- [33] : Joseph HOCHMAN : Aciers et alliages réfractaires. Paris, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 325.
- [34] : A.Marie H.Aubriot et B.Pieraggi : Oxydation des matériaux métalliques, comportement à haute température, Lavoisier, 2003.
- [35] : J.P. Baillon & J. M. Dorlor : Des Matériaux.
- [36] : Pierre GUIRALDENQ, Diffusion dans les métaux, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 55.
- [37] : Charles-Henri de NOVION, Daniel LESUEUR, L'état métallique : Propriétés atomiques, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 35.
- [38] : K. Messaoudi : Croissance et rupture des couches d'alumine développées à haute température sur des alliages FeCrAl, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1997).
- [39] : Kubaschewski O.and Hopkins B.E, Oxidation of metals and alloys, Butterworth, 1967.
- [40] : L.Antoni, A.Galerie : Traité matériaux métalliques, Techniques de l'Ingénieur, M 4220.
- [41] : Béla Leffler, stainless steels and their properties.
- [42] : J.Rujisomnapa, P.Seechompoo, P.Suwannachaoat, S.Suebca , P.Wongpanya : High Temperature Oxidation Behaviour of Low Carbon Steel and Austenitic Stainless, Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.20 No.3 pp.31-36, 2010.

- [43] : Benard J, Herenguel J, Lelong P, Moreau J, Oudar J, Paidassi J, Poulinger J, Saulnier A, Segond R., Whitwham D : L'oxydation des métaux, Editions Gauthier-Villars, 1962.
- [44] : Jaques . Bénard : Oxydation des métaux, Tome I, Gauthier- Villars, Paris, 1964.
- [45] : K. A. Habib, M. S. Damra, J. J. Saura, I. Cervera, and J. Bellés : Breakdown and Evolution of the Protective Oxide Scales of AISI 304 and AISI 316 Stainless Steels under High-Temperature Oxidation, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion, 2011.
- [46] : N. Karimi, E. Caudron, H. Buscail, F. Riffard, F. Rabaste, R. Cueff, C. Issartel, S.Perrier : Caractérisation des oxydes formés a 1000°C sur l'acier 304 par diffraction des rayons X et spectroscopie IR, Matériaux, Dijon, France, 2006.
- [47] : M Lenglet, R Guillaumet, J Lopitiaux, B Hannover : Caractérisation des premières étapes de l'oxydation de l'acier inoxydable A.I.S.I. 304 par spectrométrie I.R.F.T.
- [48] : A.M. Huntz, A. Reckmann, C. Haut, C. Sévéric, M. Herbst, F.C.T. Resende, A.C.S. Sabioni : Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels, Materials Science and Engineering A 447 (2007).
- [49] : Bruno MAUVERNAY : Nanocomposites d'oxydes de fer en couches minces. Etudes de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, Octobre 2007.
- [50] : Laurent Antoni, Alain Galerie : Corrosion sèche des métaux : Mécanismes, Technique de l'Ingénieur, M4221.
- [51] : R.S. Dutta , S. Majumdar, A. Laik, K. Singh, U.D. Kulkarni, I.G. Sharma, G.K. Dey : Formation and characterization of aluminide coatings on alloy 800 substrate, Surface & Coatings Technology 205 (2011) 4720–4725.
- [52] : I. Lakhtine : Métallographie et traitements thermiques des métaux, Edition Mir, Moscou, 1978.
- [53] : D. Beaulieu : Les caractéristiques de l'aluminium structural. Les presses de l'université, Laval 2002.
- [55] : Sarah HAMADI : Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminure de nickel dopé au zirconium. Application aux barrières thermiques. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie.

- [56] : Mayerling Martinez Celis : Transformation de phases et comportement a l'oxydation d'alliages Fe-Al, thèse de doctorat de L'Institut National Polytechnique de Toulouse, Mai 2007.
- [57] : P. T. Moseley, K. R. Hyde, B. A. Bellamy, G. Tappin : Corrosion science Vol.24 (1984), p 547.
- [58] : Christian Vargel : Corrosion de l'Aluminium, Dunod, Paris, 1999.
- [59] : M. Natali, G. Carta, V. Rigato, G. Rossetto, G. Salmaso, P. Zanella : Chemical, morphological and nano-mechanical characterizations of Al₂O₃ thin films deposited by metal organic chemical vapour deposition on AISI 304 stainless steel, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4615–4620.
- [60] : T.L. Hu , H.L. Huang, D. Gan , T.Y. Lee : The microstructure of aluminized type 310 stainless steel, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3502–3509.
- [61] : Y.Q. Wang, Y. Zhang, D.A. Wilson : Formation of Aluminide Coatings on Ferritic–Martensitic Steels by a Low-Temperature Pack Cementation Process, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 2737–2744.
- [62] : Gérard Béranger, Henri Mazille : Revêtements et traitements de surface. Approche technologique, *Techniques de l'Ingénieur*, M 1426.
- [63] : Céline Choux, Sébastien Chevalier : Aluminisation par cémentation en caisse de nickel pur et de superalliage à base nickel : comportement à haute température, *MATERIAUX 2006* 13-17 Novembre 2006 – Dijon, France.
- [64] : Nadia Vialas : Etude de la détérioration par oxydation haute température et interdiffusion de systèmes revêtement/superalliage a base de nickel. Prévision de durée de vie, Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, Novembre 2004.
- [65] : Z.D. Xiang, P.K. Datta : Pack aluminisation of low alloy steels at temperatures below 700°C, *Surface and Coatings Technology* 184 (2004) 108 –115.
- [66] : Tomohiro Sasaki, Takao Yakou : Features of intermetallic compounds in aluminized steels formed using aluminium foil, *Surface and Coatings Technology* 201(2006) 2131 –2139.
- [67] : Gul Hameed Awen, Faiz ul Hasan : The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminised steels, *Metallurgical and Materials Engineering A* 472 (2008).

- [68]: Sung-Ha Hwang, Jin-Hwa Song, Yong-Suk Kim. Effects of carbone content of carbone steel on its dissolution into a molten aluminum alloys, *Material Science and Engeneering A* 390 (2005).
- [69] : Deqing Wang, Ziyuan Shi, Aluminizing and oxidation treatment of 1Cr18Ni9 stainless steel, *Applied Surface Science* 277 (2004).
- [70] : Wen-Ta Tsai, Kuo-En Huang, Microstructural aspect and oxidation resistance of an aluminide coating on 310 stainless steel, *Thin Solid Films* 366 (2000) 164-168.
- [71] : Balloy David, Tissier Jean-Charles, Corrosion de matériaux industriels par l'aluminium liquide, *MATERIAUX* 2006 13-17 Novembre 2006 – Dijon, France.
- [72] : Guillaume Sierra, Etude métallurgique et mécanique de l'assemblage hétérogène acier/aluminium par les procédés Laser et TIG, Thèse de doctorat, université Montpellier II, Décembre 2006.