

NNT : 2012 EMSE 0665

THÈSE

présentée par

Soraya BOUHIEDA

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

ETUDE DES PREMIERS INSTANTS D'OXYDATION D'UN ACIER FERRITO-MARTENSITIQUE FE-12CR DANS LE CO₂

soutenue à Gif-sur-Yvette, le 16 octobre 2012

Membres du jury

Président :	Philippe MARCUS	Directeur de recherche CNRS, LPCS ENSCP Paris
Rapporteurs :	Sébastien CHEVALIER	Professeur, Université de Dijon
	Yves WOUTERS	Professeur, Université de Grenoble
Examineur :	Michèle PIJOLAT	Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne
Directeurs de thèse :	Fabien ROUILLARD	Ingénieur de recherche, CEA Saclay
	Krzysztof WOLSKI	Directeur de recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCÉDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

K. Wolski Directeur de recherche
 S. Drapier, professeur
 F. Gruy, Maître de recherche
 B. Guy, Directeur de recherche
 D. Gailliot, Directeur de recherche
 O. Roustant, Maître-assistant
 O. Boissier, Professeur
 J.C. Pinoli, Professeur
 A. Dolgui, Professeur
 Ph. Collot, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	Fayol
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	Fayol
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	Fayol
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image, Vision, Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	Fayol
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Sciences de la terre	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	Fayol
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR		SMS
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA		Fayol
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
KERMOUCHE	Guillaume	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle	Ing.	Ingénieur
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe	MCF	Maître de conférences
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe	MR(DR2)	Maître de recherche
PU	Professeur des Universités	CR	Chargé de recherche
MA(MDC)	Maître assistant	EC	Enseignant-chercheur
DR	Directeur de recherche	IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
FAYOL	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés ici concluent trois années de thèse effectuées au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse (LECNA) du CEA Saclay.

Je tiens à remercier en tout premier lieu Fabien Rouillard et Krzysztof Wolski qui ont dirigé cette thèse. Tout au long de ces trois années, ils ont su m'orienter dans mes recherches, tout en me faisant confiance et en me donnant les moyens d'y parvenir. Ils ont toujours été disponibles lorsque j'en avais le plus besoin. Pour tout cela, je les en remercie vivement.

Je souhaite également remercier Fanny Balbaud-Célérier et Raphael Robin pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse, où j'ai pu travailler dans des conditions idéales.

Je remercie Philippe Marcus d'avoir présidé le jury.

Je tiens à remercier les rapporteurs de cette thèse Sébastien Chevalier et Yves Wouters pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et le temps qu'ils y ont consacré en dépit de leur emploi du temps très chargé.

Je remercie également à Michèle Pijolat qui a accepté de juger ce travail.

La qualité et la réalisation des expériences présentées ici sont aussi le fruit d'un travail d'équipe. J'ai pour cela pleinement apprécié les travaux d'Olivier Duigou et de Linda Ferré, qui m'ont permis d'enrichir la compréhension de mes résultats. Mes plus vifs remerciements s'adressent à Gervaise Moine, ma collègue de bureau, pour sa présence, son soutien et ses encouragements au quotidien.

J'ai également eu le plaisir de collaborer avec le laboratoire Claude Goux de l'Ecole des Mines de Saint Etienne. Je remercie Vincent Barnier sans qui les résultats XPS n'auraient pas pu être si aboutis. Je remercie de manière générale l'équipe du Laboratoire Claude Goux qui m'a chaleureusement accueillie lors de mes nombreux séjours à Saint-Etienne.

Je remercie également Michel Tabarant pour sa gentillesse et sa disponibilité ainsi que pour les nombreuses analyses SDL que j'ai pu réaliser à ses côtés.

Je souhaite remercier François Jomard pour les analyses SIMS et Michel Schlegel pour les analyses Raman.

Je tiens à remercier tout particulièrement Laure Martinelli pour ses encouragements, ses nombreux conseils et sa disponibilité.

Je suis reconnaissante envers Clara Desgranges et Jean-Louis Courouau pour nos nombreux échanges qui m'ont permis d'améliorer mes communications orales.

Pour ce qui est de la convivialité, je suis heureuse d'avoir fait la connaissance des membres du LECNA avec qui j'ai pu passer de bons moments : Nadia, Marie-Christine, Thierry, Brigitte, Alexis, Bernard, Dominique, Théodore, Olivier, Nathalie, Benoît G., Samuel, Pierre, Florence, Véronique, Benoît M., Sidonie, Sandy et Pascale.

Je remercie également Marion, Ronny, Sébastien, David, Martin, Julie, Elsa et Kévin pour les agréables moments passés et à venir.

Enfin, je souhaiterais remercier mes parents, mes frères et mon mari qui au cours de ces trois années m'ont soutenue, encouragée et sans qui je ne serais certainement pas arrivée ici aujourd'hui.

A tous, maintenant, bonne lecture...

Table des matières

INTRODUCTION	1
1 Contexte de l'étude	2
1.1 Le réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium	2
1.1.1 Choix du CO ₂ supercritique dans le cycle de conversion de l'énergie	3
1.1.2 Choix d'un acier ferrito-martensitique pour l'échangeur thermique	5
2 Objectifs et approche de l'étude.....	6
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE.....	8
1 Oxydation des aciers contenant 9-12%Cr dans le CO ₂	9
1.1 Formation d'une couche d'oxyde épaisse duplex en surface d'alliage Fe-9Cr	9
1.2 Formation d'une fine couche d'oxyde en surface d'alliage Fe-Cr	12
1.2.1 Influence de la teneur en chrome	12
1.2.2 Influence des éléments mineurs	14
1.2.3 Influence de la composition du gaz	17
1.2.4 Influence de l'état de surface	19
2 Oxydation sélective des éléments d'alliages : nature et composition de la couche d'oxyde	20
2.1 Introduction à la sélectivité d'oxydation par O ₂ : influence de l'affinité chimique entre O ₂ et les éléments d'alliage	20
2.2 Influence de la quantité d'O ₂	21
2.2.1 Faible teneur en O ₂ dans la phase gazeuse	21
2.2.2 Forte teneur en O ₂ dans la phase gazeuse	22
2.3 Modification de la composition de la couche d'oxyde sous ultra-vide.....	23
2.4 Compétition entre les quantités de chrome et d'oxygène disponibles en surface	24
3 Amélioration de la tenue en corrosion des aciers Fe-9Cr.....	25
CHAPITRE II : MATERIAU ET METHODES	29
1 Introduction.....	30
2 Matériau étudié	30
2.1 Composition	30
2.2 Echantillonnage	31
3 Préparation des échantillons.....	34
3.1 Protocole de polissage.....	34

3.2	Caractérisation de l'état de surface	35
4	Installations des essais de corrosion	37
4.1	Installation utilisée pour les essais de corrosion sous CO ₂ à pression atmosphérique	37
4.2	Installation utilisée pour les essais de corrosion sous CO ₂ à haute pression.....	38
5	Essais de corrosion réalisés	38
6	Techniques de caractérisations.....	41
6.1	Matériau	41
6.1.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	41
6.1.2	Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL).....	41
6.1.3	Raman.....	41
6.1.4	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	41
6.1.5	SIMS (Spectrométrie d'émission d'ions secondaires).....	41
6.2	Gaz.....	41
6.2.1	Fonctionnement de la sonde O ₂	42
6.2.2	Sonde O ₂ Setnag®	43
6.2.3	Sonde O ₂ Zirox®	43
7	Analyses de la phase gazeuse	44
7.1	Informations délivrées par la sonde O ₂	44
7.2	Gaz utilisés	48
CHAPITRE III : OXYDATION D'UN ACIER FE-12CR DANS DU CO ₂ DE DIFFERENTES PURETES A 550°C		49
1	Introduction.....	50
2	Influence de la teneur en O ₂ présente dans la phase gazeuse CO ₂ sur la nature de l'oxyde formé... 50	50
2.1	Oxydation d'un acier Fe-12Cr dans le CO ₂ contenant 70µbar d'O ₂ à 550°C	50
2.1.1	Résultats expérimentaux.....	50
2.1.2	Identification de l'espèce oxydante : calculs de bilan de matière	55
2.1.3	Identification de l'espèce oxydante : essais sous marqueurs isotopiques.....	56
2.2	Oxydation d'un acier Fe-12Cr dans le CO ₂ contenant 1 µbar d'O ₂ à 550°C	57
2.2.1	Résultats expérimentaux.....	57
2.2.2	Identification de l'espèce oxydante : calculs de bilan de matière	63
2.2.3	Identification de l'espèce oxydante : essais sous marqueurs isotopiques.....	64
2.3	Bilan 2 : Influence de la teneur en oxygène présente dans la phase gazeuse CO ₂ sur la nature de l'oxyde formé.....	65

3	Influence des instants initiaux d'oxydation sur la nature de l'oxyde formé	66
3.1	Essai de corrosion sous hélium puis sous CO ₂ contenant 70µbar d'O ₂	66
3.2	Influence de la nature du gaz lors des instants initiaux d'oxydation de l'acier Fe-12Cr: oxydation sous hélium, CO ₂ contenant 70 et 1µbar d'O ₂	70
3.3	Consommation de O ₂ lors des premiers instants d'oxydation.....	73
3.4	Etude par XPS des premières couches d'oxydes formés.....	79
3.4.1	Oxyde natif à température ambiante	79
3.4.2	Modification de la surface sous ultravide P= 10 ⁻⁹ mbar.....	81
3.4.3	Modification de la surface en présence d'O ₂ (P=10 ⁻⁵ mbar).....	95
3.4.4	Modification de la surface en présence de CO ₂ (P=10 ⁻⁵ mbar).....	98
3.4.5	Bilan : Analyse des premières couches d'oxyde formées par XPS	101
3.5	Effet de la vitesse de la rampe thermique sur le mécanisme d'oxydation.....	101
3.5.1	Nature des oxydes formés en fonction des vitesses de rampe thermique	101
3.5.2	Consommation de O ₂ en fonction des vitesses de rampes thermiques	104
3.6	Bilan 3: Influence des instants initiaux d'oxydation sur la nature de l'oxyde formé.....	106
4	Influence de l'état de surface sur la nature de la couche d'oxyde formée.....	107
4.1	Effet de la rugosité	107
4.2	Relation entre teneur en O ₂ et rugosité sur la nature de l'oxyde formé	109
4.3	Bilan 4 : Influence de l'état de surface sur la nature de la couche d'oxyde formée	111
5	Tenue du matériau préoxydé dans les conditions de service	112
5.1	Nature de l'oxyde suite à l'étape de préoxydation.....	112
5.2	Tenue de l'oxyde à long terme.....	114
5.2.1	Oxydation pendant 5000 heures des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr.....	114
5.2.2	Oxydation pendant 5000 heures des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr pré-oxydés.....	116
5.3	Tenue de l'oxyde dans le CO ₂ supercritique (essais à 250 bars)	119
5.3.1	Oxydation à 250 bars des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr pendant 350 heures	119
5.3.2	Oxydation à 250 bars des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr pré-oxydés pendant 350 heures.....	121
5.4	Bilan 5 : Tenue du matériau préoxydé dans les conditions de service	123
6	Synthèse des résultats	124
CHAPITRE IV : VERS LA MODELISATION DES PREMIERS INSTANTS D'OXYDATION		125
1	Introduction.....	126
2	Discussion des résultats expérimentaux.....	126

Table des matières

2.1	Nature des oxydes formés.....	126
2.1.1	Oxyde non protecteur.....	126
2.1.2	Oxyde protecteur.....	128
2.2	Cinétique de croissance des oxydes.....	130
2.2.1	Détermination des k_p^{exp}	131
2.2.2	Détermination des k_p^{th}	132
2.3	Thermodynamique du système.....	142
3	Présentation du modèle proposé.....	144
3.1	Modification de la nature de l'oxyde lors des premiers instants d'oxydation.....	144
3.2	Présentation du modèle.....	145
3.3	Démarche suivie.....	147
4	Apport d'oxygène en surface.....	147
4.1	Rappels des différentes étapes.....	147
4.2	Théorie cinétique des gaz.....	148
4.2.1	Présentation.....	148
4.2.2	Quantification.....	150
4.3	Système gaz dilué sous flux.....	151
4.4	Hydrodynamique d'un système de gaz dilué sous flux.....	153
4.4.1	Présentation.....	153
4.4.2	Quantification.....	155
4.5	Comparaison des deux théories.....	157
4.5.1	Extrapolation de la formule de Knudsen à pression atmosphérique.....	157
4.5.2	Comparaison des essais sous ultra-vide et sous gaz dilué.....	157
4.6	Application au modèle des premiers instants d'oxydation.....	158
5	Apport de chrome en surface.....	161
5.1	Modèle suivi pour le calcul.....	161
5.2	Application au modèle des premiers instants d'oxydation.....	162
6	Ratio N_{Cr}/N_O	164
6.1	Influence de la pureté du gaz et de la vitesse de la rampe thermique.....	164
6.1.1	Diminution de la teneur en O_2 impuretés.....	167
6.1.2	Augmentation de la vitesse de la rampe thermique.....	167
6.2	Critiques des hypothèses.....	167

Table des matières

6.3	Diminution de la rugosité de surface	167
7	Synthèse des résultats	171
8	Influence de la nature de l'oxyde formé lors des instants initiaux sur le comportement en corrosion de l'acier Fe-12Cr	171
	CONCLUSION.....	172
	REFERENCES.....	176
	ANNEXES.....	180
	ANNEXE 1 : SPECTROMETRIE A DECHARGE LUMINESCENTE.....	181
	ANNEXE 2 : SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X.....	190

INTRODUCTION

1 Contexte de l'étude

Lors du Forum International Génération IV (GIF) organisé en 2001, une charte entre les acteurs majeurs du nucléaire civil (*l'Afrique du Sud, l'Argentine, le Brésil, le Canada, la Chine, les Etats-Unis, l'Euratom, la Russie, la France, le Japon, la Corée, le Royaume-Uni et la Suisse*) a été signée. Les membres du GIF se sont engagés à mener en collaboration des travaux de recherche et de développement sur les **centrales nucléaires de quatrième génération** afin d'éviter et d'atténuer les accidents, d'améliorer la durabilité et la compétitivité par rapport aux autres sources d'énergie, d'optimiser l'utilisation du combustible et de parvenir au plus haut degré de sûreté de l'installation.

Suite à l'examen d'une centaine de concepts de réacteur en 2002, les membres du GIF ont retenus six systèmes sur lesquels porte la R&D :

- Le réacteur à neutrons rapides à caloporteur gaz (RNR-G) ;
- Le réacteur à neutrons rapides refroidi au plomb (RNR-Pb) ;
- Le réacteur à sels fondus (RSF) ;
- **Le réacteur à neutrons rapides à caloporteurs sodium (RNR-Na) ;**
- Le réacteur refroidi à l'eau supercritique (RESC) ;
- Le réacteur à très haute température (RTHT).

La France par l'intermédiaire du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) a choisi de concentrer sa R&D sur le **réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium (RNR-Na) et le réacteur à neutrons rapides à caloporteur gaz**. Dernièrement le choix du développement d'un prototype de RNR-Na a été privilégié. La divergence de ce réacteur appelé ASTRID (**A**dvanced **S**odium **T**echnological **R**eactor for **I**ndustrial **D**emonstration) est prévue pour 2023.

1.1 Le réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium

Les réacteurs à neutrons rapides sodium ont déjà été étudiés par le passé, mais cette filière a été brutalement interrompue. Cependant l'exploitation des réacteurs refroidis au sodium Phénix (opérationnel entre 1973 et 2009) et Superphénix (opérationnel de manière discontinue pendant un an entre 1986 et 1997) a permis au CEA de disposer d'un retour d'expérience sur l'utilisation du sodium. Dans les concepts choisis par la France pour ce type de réacteur, le sodium intervient comme fluide caloporteur dans les circuits primaire et secondaire. Dans Phénix, SuperPhénix ainsi que les autres RNR-Na qui ont fonctionné de par le monde, le cycle de conversion d'énergie était un cycle de Rankine fonctionnant à la vapeur d'eau. La vapeur d'eau permet de faire tourner la turbine et ainsi de générer l'électricité. La Figure 1 présente le schéma d'un réacteur à neutrons rapide sodium type Phénix et SuperPhénix avec ses différents circuits.

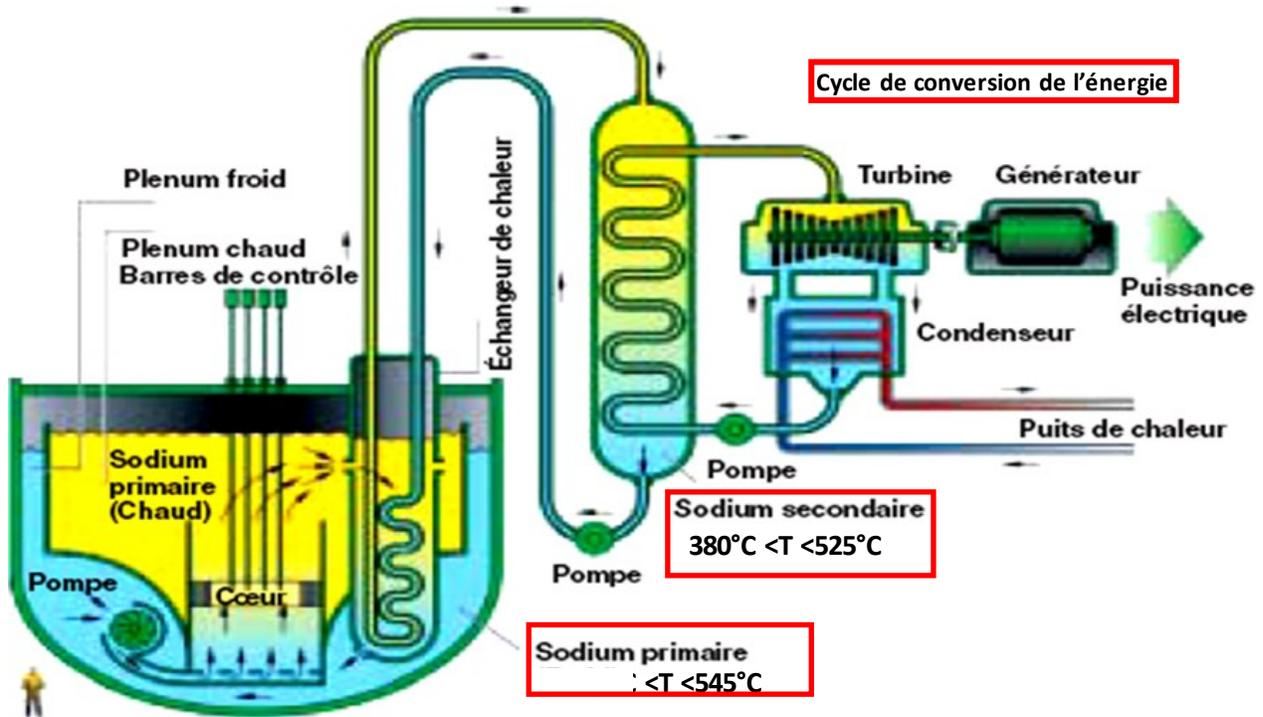


Figure 1: Schéma d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium

Le réacteur est composé de trois circuits : le circuit primaire est composé de sodium ayant une température comprise entre 395 et 545°C, le second est également composé de sodium mais sa température est légèrement plus faible puisqu'elle est comprise entre 380 et 525°C, enfin le dernier circuit correspondant au circuit de conversion de l'énergie et composé de vapeur d'eau dont la température est comprise entre 240 et 490°C et la pression égale à 190 bar.

Dans le cadre du projet ASTRID, différentes options de conceptions sont à l'étude dont notamment l'utilisation d'un fluide différent de la vapeur d'eau dans le circuit de conversion de l'énergie. Dans ce cadre, le CO₂ est envisagé.

1.1.1 Choix du CO₂ supercritique dans le cycle de conversion de l'énergie

Dans le système présenté ci-dessus, les transferts de chaleurs s'effectuent entre :

- Le sodium du circuit primaire et le sodium du circuit secondaire ;
- Le sodium du circuit secondaire et la vapeur d'eau du circuit de conversion de l'énergie.

L'un des principaux inconvénients que présente ce système est la combinaison des fluides sodium et vapeur d'eau présents respectivement dans le circuit secondaire et dans le circuit de conversion d'énergie car ces fluides peuvent réagir de manière explosive en cas de fissure importante. Afin d'éliminer ce risque et donc pour augmenter la sûreté nucléaire (critère GENIV), il peut être envisagé de remplacer la vapeur d'eau par du CO₂ à l'état supercritique dans un cycle de Brayton.

En effet, des études en cours ont montré que le CO₂ et le Na réagissent également à chaud mais avec une cinétique beaucoup moins violente que la réaction sodium-eau et sans formation de produit corrosif (tel que la soude dans le cas de la seconde réaction).

Par ailleurs, un cycle de Brayton au CO₂ supercritique présente d'autres avantages :

- Compacité du cycle ;
- Augmentation du rendement.

Le CO₂ se présente sous forme supercritique lorsqu'il a une température et une pression au-dessus du point critique c'est-à-dire au-dessus de 31°C et 74 bars. La Figure 2 présente le diagramme de phase du CO₂.

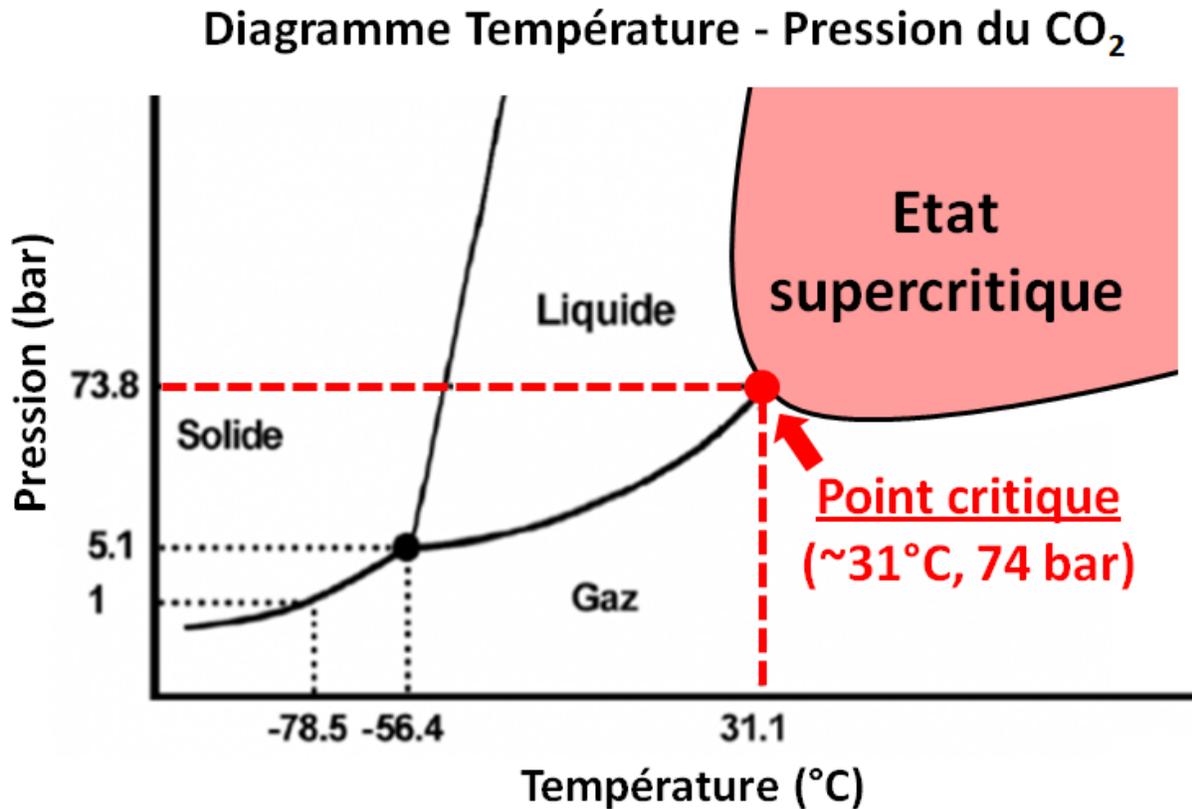


Figure 2: Diagramme de phase du CO₂

Proche du point critique, la densité du fluide est proche de l'état liquide. La température du point critique (31°C) étant proche de la température ambiante, le travail de compression à fournir au point « froid » du cycle est moindre. Il faut savoir qu'une part non négligeable du rendement d'un cycle de conversion d'énergie à gaz est perdue à cause du travail de compression du gaz au point « froid » [1].

La figure 3 présente les calculs de rendements énergétiques atteints pour différents fluides considérés entre 425°C et 625°C. Ces calculs ont été réalisés par le laboratoire national Argonne aux Etats-Unis, en considérant un cycle de Brayton pour les fluides supercritiques CO₂ SC (en rouge) et H₂O SC (en vert) et un cycle de Rankine pour la vapeur d'eau (en bleu).

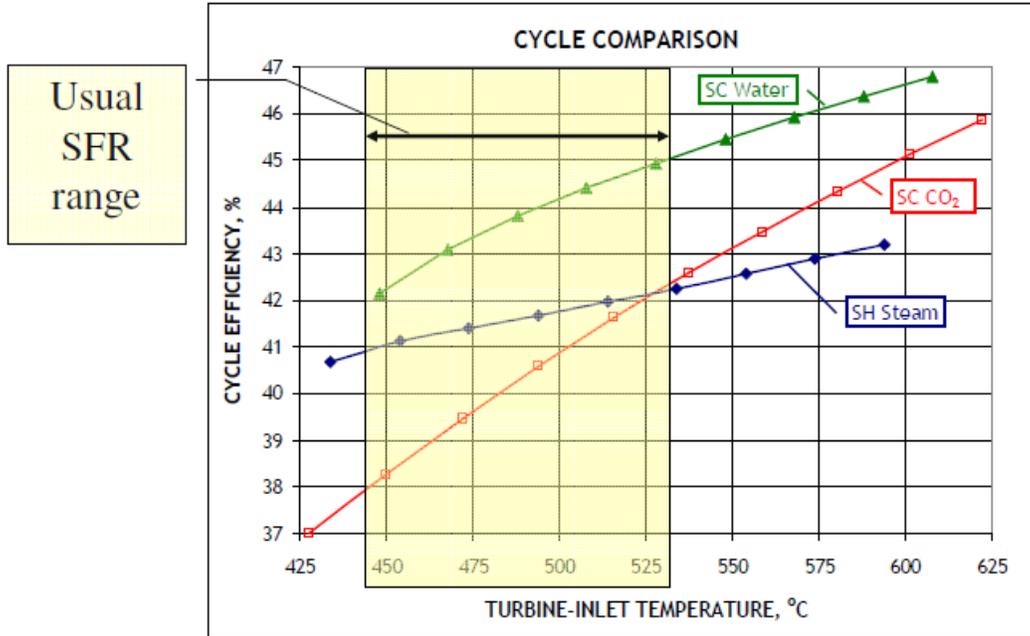


Figure 3: Rendement pour différents cycles calculés par le Laboratoire National Argonne (US)

On remarque sur la Figure 3 que, quelle que soit la température considérée, l'eau supercritique apparaît comme le fluide le plus performant. Cependant il n'a pas été retenu comme fluide potentiel pour le cycle de conversion de l'énergie car il soulève de nombreux problèmes de corrosion. De plus, on peut noter qu'au-dessus de 530°C, le CO₂ SC permet un meilleur rendement énergétique que la vapeur d'eau. Par ailleurs, de récents calculs ont montrés qu'un rendement de 43% pouvait être atteint en utilisant du CO₂ SC à 515°C et 250 bars [2], ce qui est supérieur au rendement énergétique de la vapeur d'eau à 515°C qui est de 42%.

Répondant ainsi aux critères de sureté (élimination de la réaction exothermique entre le sodium et l'eau) et de rendement imposés pour le développement des réacteurs de 4^{ème} génération, le CO₂ supercritique (CO₂ SC) a été retenu comme fluide potentiel en alternative à la vapeur d'eau.

On peut noter que dans les conditions maximales de fonctionnement du réacteur, le CO₂ SC présent dans le cycle de conversion de l'énergie aura une **température de 515°C et une pression de 250 bar**. L'étude présentée sera menée à 550°C afin d'assurer une marge de sécurité sur le comportement des matériaux.

1.1.2 Choix d'un acier ferrito-martensitique pour l'échangeur thermique

Les matériaux sélectionnés pour la réalisation d'échangeurs thermiques devront répondre à plusieurs critères :

- Bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 550°C afin d'assurer la stabilité de l'installation ;
- Bonnes propriétés physiques (bonne conductivité, faible coefficient de dilatation thermique) afin d'assurer la fonction d'échangeur thermique ;
- Bonne tenue en corrosion dans le CO₂ et Na afin d'assurer la stabilité et la durée de fonctionnement de l'installation ;
- Faible coût.

Deux catégories de matériau répondent à ces critères : les aciers ferrito-martensitiques à 9-12%Cr et les aciers austénitiques à 18-25%Cr. Le Tableau 1 présente un tableau comparatif selon les critères cités ci-dessus.

	Coefficient d'expansion thermique entre 20°C et 600°C ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Conductivité thermique ($\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$) à 500°C	Coût (référence 316L)	Tenue en corrosion dans le CO_2
Aciers ferrito-martensitiques Fe-9%Cr	12,5	29	0,6	Généralement moins bonne que celle des aciers austénitiques
Aciers austénitiques à 18-25%Cr (Type 316L)	18,2	21	1	Bonne

Tableau 1: Comparaison des propriétés des aciers ferrito-martensitiques Fe-9%Cr et des aciers austénitiques à 18-25%Cr

A la lecture du tableau, on peut constater que les aciers ferrito-martensitiques (F-M) sont de très bons candidats pour la réalisation d'échangeurs thermiques, car ils présentent un faible coefficient d'expansion thermique et une forte conductivité thermique. Par ailleurs, leur coût nettement moins élevé que celui des aciers austénitiques les rendent d'autant plus intéressants que ce critère devient de plus en plus important dans un contexte économique tendu. Néanmoins, une propriété de ces aciers reste nettement en dessous de celle des aciers austénitiques : le comportement en corrosion. Cela est dû à leur teneur en Cr beaucoup plus faible. Cette propriété est d'autant plus importante qu'elle peut avoir des conséquences très néfastes sur la tenue mécanique de l'échangeur et sur le rendement du cycle du fait de l'isolation thermique de l'oxyde.

Pour cette raison, il est important d'étudier le comportement en corrosion des aciers (F-M). Dans le cadre de ces travaux, il a été choisi d'étudier le comportement en corrosion d'un acier (F-M) contenant 12%Cr afin de déterminer si une plus forte teneur en chrome de cet acier est suffisante pour garantir un comportement protecteur en corrosion, ou si au contraire ce matériau possède une tenue en corrosion similaire à l'acier Fe-9Cr (Tableau 1).

2 Objectifs et approche de l'étude

Comme il a été vu précédemment, les aciers ferrito-martensitiques présentent un intérêt particulier pour la réalisation d'échangeur thermique. Dans ces travaux, nous allons nous attacher à l'étude du comportement en corrosion de ces aciers afin d'identifier les paramètres cruciaux pilotant la nature du comportement en corrosion. Nous proposerons ensuite un modèle permettant d'expliquer la nature des oxydes formés.

Pour ce faire, une première étude de corrosion à 550°C et à pression atmosphérique a été menée car des études ont montré que la pression totale du gaz n'influe pas de manière significative sur le mécanisme d'oxydation [3-4].

Ainsi, cette étude a pour objectifs:

- D'étudier le comportement des aciers ferrito-martensitiques dans le CO₂ et en particulier celui de l'acier Fe-12Cr ;
- D'étudier l'influence des impuretés oxydantes présentes dans le CO₂ sur le mécanisme d'oxydation ;
- De proposer des recommandations techniques visant à améliorer la tenue en corrosion des aciers ferrito-martensitiques.

Dans le premier chapitre un état de l'art sur le comportement en corrosion des aciers ferrito-martensitiques dans le CO₂ sera présenté. La morphologie des couches d'oxyde ainsi que les mécanismes d'oxydation proposés dans la littérature seront présentés. Récemment des résultats publiés dans la littérature [5] ont montré que la présence d'O₂ en forte teneur (%) dans CO₂ permet de changer la nature de la couche d'oxyde. L'effet d'une faible quantité d'O₂ comme celle liée à la présence d'impuretés dans CO₂ (μbar) n'a jamais été étudié. Par contre, l'effet d'une faible quantité d'O₂ (μbar) (non dilué dans CO₂) sur le comportement en corrosion d'alliage fer-chrome a fait l'objet de nombreuses publications. Les résultats associés seront exposés dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre présentera le matériau étudié, les installations et les conditions d'essais ainsi que les différentes techniques d'analyses utilisées pour caractériser les oxydes formés. Une étude approfondie sur les principes de fonctionnement de la sonde à oxygène et sur les informations délivrées par celle-ci sera également présentée.

Le troisième chapitre sera consacré aux résultats expérimentaux issus des tests d'oxydation réalisés sous CO₂. L'effet de la quantité d'impuretés en O₂, l'importance des premiers instants d'oxydation, l'effet de la vitesse de la rampe thermique ainsi que l'influence de l'état de surface du matériau seront abordés. Les résultats des essais d'oxydation réalisés sous flux de CO₂ supercritique seront également présentés afin de vérifier l'influence de la pression totale.

Enfin, un modèle d'oxydation permettant de rendre compte des résultats présentés et en particulier de ceux liés aux premiers instants d'oxydation sera proposé dans le quatrième chapitre.

Dans chaque chapitre, des encadrés bilan présenteront les résultats principaux à retenir pour la suite de la lecture.

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

1 Oxydation des aciers contenant 9-12%Cr dans le CO₂

1.1 Formation d'une couche d'oxyde épaisse duplex en surface d'alliage Fe-9Cr

Dans les années 50, le CO₂ à des températures comprises entre 250-400°C et des pressions d'environ 50 bar était utilisé comme fluide caloporteur des réacteurs anglais MAGNOX. Avec l'apparition d'une seconde génération de réacteurs refroidis au gaz dans les années 70, la température maximale du CO₂ caloporteur a été augmentée à ~640°C afin d'améliorer le rendement des installations.

Les matériaux sélectionnés pour la réalisation des échangeurs thermiques de ces réacteurs refroidis au gaz étaient des aciers 9 %Cr et 1 %Mo. Les données sur leurs tenues en corrosion étaient alors limitées à quelques essais de corrosion de 15 à 20000 heures. Cependant, les compagnies de constructions et le UKAEA (United Kingdom Atomic Energy Authority) assuraient alors à l'époque un comportement acceptable en corrosion de ces aciers et estimaient alors la perte de matière de l'échangeur thermique à 250 µm après 250 000 heures (~28 ans) d'exposition à 520°C [6]. Ces résultats étaient confirmés plus tard par les calculs de Darras [7].

Par la suite, une étude sur le comportement en corrosion d'alliages binaires Fe-Cr dans le CO₂ à 650 et 700°C a révélé qu'un phénomène de breakaway pouvait se produire. Ces résultats ont ensuite été confirmés pour des températures plus basse de 600 et 560°C où ce phénomène a alors été mis en évidence pour des temps d'exposition de respectivement 1000 et 4000 heures [6].

Suite à cette découverte et afin de soutenir les réacteurs anglais MAGNOX et AGR, une conférence intitulée « International Materials Conference » spécialisée sur la corrosion des aciers dans le CO₂ a été organisée en septembre 1974 par la société d'énergie nucléaire anglaise. L'ensemble des travaux exposés a alors fait l'objet d'un proceeding publié la même année et constitue aujourd'hui une riche base de données sur la corrosion des aciers dans le CO₂ [8].

Les résultats publiés mettent alors en évidence la formation d'un oxyde duplex à la surface des aciers Fe-9Cr, composé de magnétite en externe et d'un oxyde spinelle Fe-Cr en interne. Furukawa a montré plus récemment que la pression totale de CO₂ n'a pas d'influence sur la nature de l'oxyde formé [4]. La Figure 4 présente une image MEB de la coupe transverse d'un oxyde formé dans le CO₂ à 550°C et à pression atmosphérique après 110 heures [9].

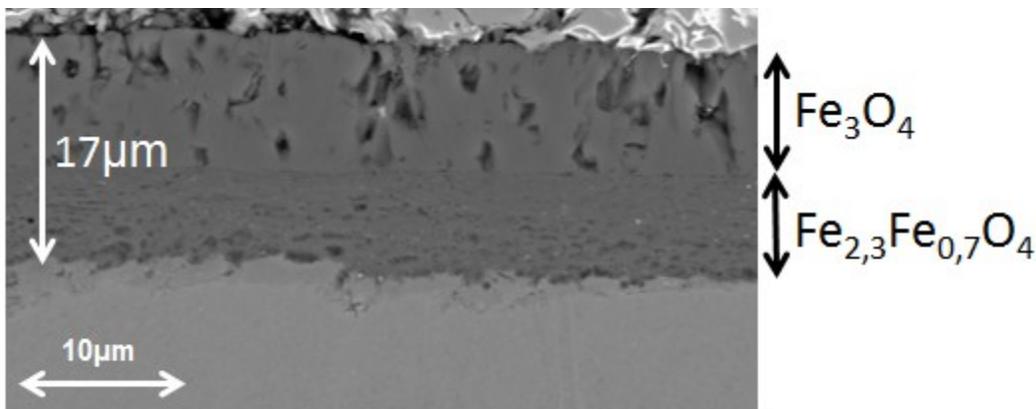


Figure 4: Coupe transverse d'un oxyde formé sur l'acier Fe-9Cr dans le CO₂ à 550°C après 110 heures [9]

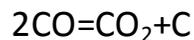
Il est intéressant de constater que l'oxyde externe Fe_3O_4 et l'oxyde spinelle $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$ présentent des épaisseurs similaires.

Suite à ces observations, Harrison a proposé un mécanisme d'oxydation : selon lui, le fer traverserait la couche d'oxyde via des courts-circuits de diffusion pour former la magnétite à l'interface oxyde/gaz et le CO_2 traverserait la couche d'oxyde pour réagir à l'interface métal/oxyde et former l'oxyde spinelle Fe-Cr [10].

Ce mécanisme a été soutenu par les résultats de Taylor suite à l'oxydation séquencée à $580^\circ C$ d'un acier binaire Fe-8,5 pds %Cr dans un mélange de $C^{16}O_2/1\%CO$ à 28 bar puis dans du $C^{18}O_2$ à 1 bar [11]. Il a mis en évidence la présence de ^{18}O en faible teneur (8%) réparti sur l'ensemble de l'oxyde spinelle interne ainsi que la présence d'un oxyde externe de magnétite dont la surface ($3 \mu m$) est exclusivement composée de ^{18}O . L'épaisseur de la couche d'oxyde associée à cette quantité de ^{18}O en estimant la formation d'une couche compacte composée exclusivement de ^{18}O est de $3 \mu m$, ce qui est similaire à l'épaisseur de magnétite formée sous $C^{18}O_2$ [11]. Plus récemment, un modèle de croissance de couche d'oxyde duplex à la surface de l'acier Fe-9Cr, appelé mécanisme du volume disponible plus connu sous le nom de l'« available space model » a été proposé dans la littérature [12-13]. Ce modèle en bon accord avec les résultats présentés par Harrison et Taylor, propose la croissance de la magnétite à l'interface oxyde/gaz et celle de l'oxyde spinelle Fe-Cr à l'interface oxyde/métal.

Il est intéressant de remarquer que l'étape précurseur du mécanisme est la diffusion rapide du fer vers l'interface gaz-oxyde qui crée un flux de lacunes au sein de l'alliage Fe-Cr. Ces lacunes ségrègent à l'interface métal-oxyde et se condensent en cavités créant ainsi de l'espace disponible pour l'oxydation interne. Robertson et Manning expliquent la formation de ces cavités à proximité de l'interface métal/oxyde par la présence du chrome qui empêcherait l'annihilation des lacunes au niveau des dislocations [14]. La molécule oxydante peut alors traverser l'oxyde via des nanocanaux et réagir au niveau des cavités pour former le spinelle interne. Ce mécanisme permettrait d'expliquer le rapport constant et quasi-égal à 1 entre l'épaisseur de la magnétite externe et l'épaisseur du spinelle Fe-Cr interne. L'interface oxyde-oxyde correspond à la surface initiale de l'échantillon.

Par ailleurs, un phénomène de carburation sous la couche d'oxyde a également été mis en évidence. Ce phénomène semble s'amplifier d'une part avec le temps d'exposition et d'autre part avec la pression totale de CO_2 [3-4]. Plusieurs auteurs [3, 15-16] ont identifié la réaction de Boudouard comme étant la réaction à l'origine de la carburation, se produisant à l'interface métal/oxyde :



La Figure 5 présente un schéma bilan proposé par Gibbs des différentes étapes du mécanisme d'oxydation ainsi que du phénomène de carburation observé [15].

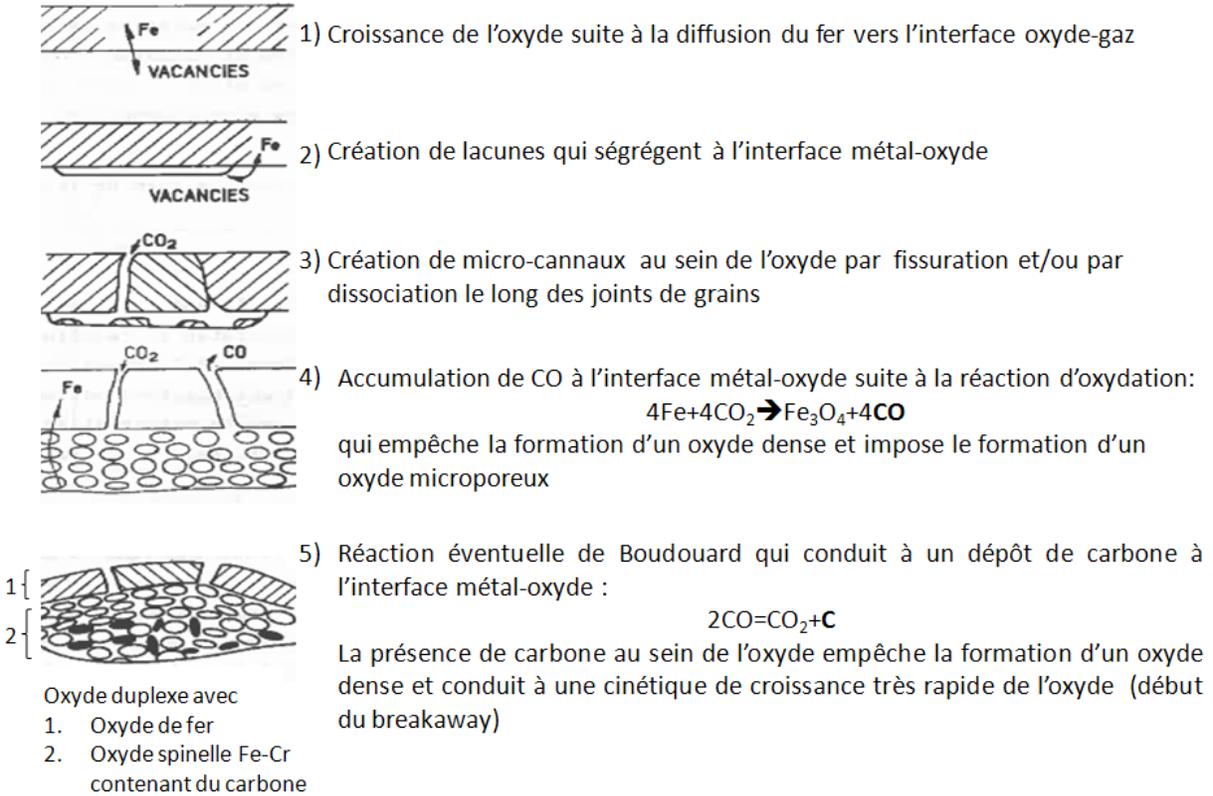


Figure 5: Schéma du principe des mécanismes du volume disponible et de la carburation [15]

Ainsi, comme le présente le mécanisme, la carburation du matériau est liée à l'accumulation de CO à l'interface métal/oxyde qui augmente avec la croissance de l'oxyde. Lorsque l'oxyde est épais, il est alors plus difficile d'évacuer le CO vers le gaz.

La formation d'un oxyde duplex accompagnée d'une forte carburation a été observée pour les aciers Fe-9Cr exposés au CO₂ à 550°C.

Cependant ce comportement n'a pas été observé pour l'ensemble des aciers Fe-Cr. D'autres oxydes plus fins ont pu être identifiés selon la teneur en chrome au sein de l'alliage, la teneur en éléments mineurs, la composition de la phase gazeuse et l'état de surface.

1.2 Formation d'une fine couche d'oxyde en surface d'alliage Fe-Cr

1.2.1 Influence de la teneur en chrome

Cox précise le mécanisme du volume disponible en proposant de distinguer trois étapes principales avant son déclenchement [17]. La Figure 6 présente un schéma de ces différentes étapes.

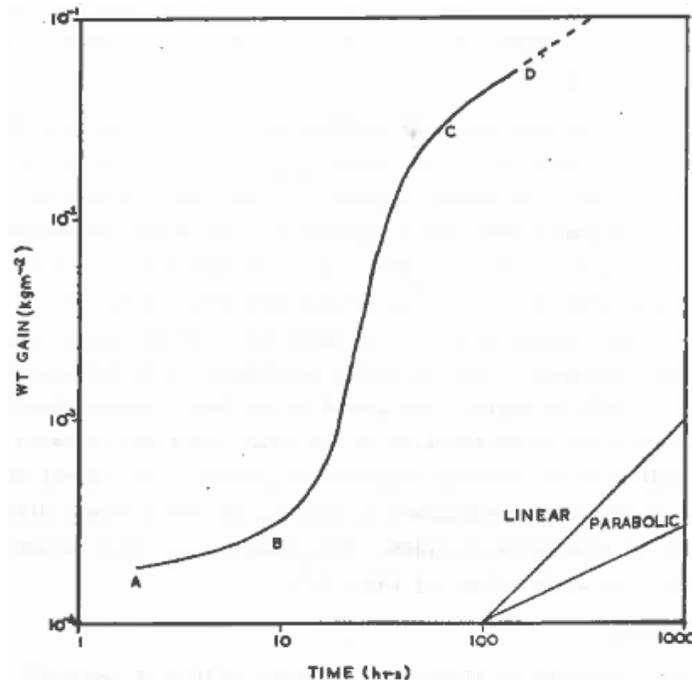


Figure 6: Schéma d'une courbe cinétique [18]

La première étape (AB) est caractérisée par une cinétique d'oxydation lente, alors que la seconde (CD), présente une cinétique de croissance parabolique beaucoup plus rapide. Ces deux étapes étant séparées par une étape de transition (BC).

- L'analyse de la composition de l'oxyde lors de la première étape révèle la présence d'un film mince, adhérent et de structure rhomboédrique riche en chrome de la forme α - M_2O_3 . D'un point de vue cinétique, cet oxyde apparaît protecteur. Cependant des fractures au niveau des aspérités peuvent se produire et favoriser la formation de nodules de type spinelle.
- L'étape intermédiaire est alors caractérisée par la croissance latérale de ces nodules jusqu'au recouvrement total de la surface par l'oxyde spinelle.
- La croissance de l'oxyde spinelle apparaît lors de la seconde étape et la cinétique de croissance parabolique indique que le procédé est limité par la diffusion.

Cox précise que la première étape varie d'un échantillon à l'autre mais que pour une nuance donnée, sa durée augmente avec la teneur en chrome au sein de l'alliage. Par ailleurs, il précise que cette première étape caractérisée par la formation d'un oxyde protecteur n'est observée que pour les aciers contenant plus de 12 pds% de chrome.

Cox soulève à travers cette étude de nombreuses questions auxquelles il ne peut apporter de réponses :

Quelle est la cause de la transition de l'oxyde initial protecteur vers la formation d'un oxyde moins protecteur ? Pourquoi les aspérités sont à l'origine du changement de comportement ?

On peut également se poser la question de savoir pourquoi la formation de l'oxyde riche en chrome n'est pas observée sur des aciers contenant moins de 12 pds% de chrome.

Meier et al. proposent deux critères afin de garantir la formation d'un oxyde continu externe de type Cr_2O_3 sur un alliage Fe-Cr [5]:

- La concentration en chrome au sein de l'alliage doit être supérieure à une valeur critique permettant la formation d'une couche d'oxyde continue (critère1). Dans le cas d'un alliage Fe-Cr, ce critère s'écrit :

$$N_{Cr}^{(1)} > \left[\frac{\pi * g^*}{3} N_O^{(S)} \frac{D_O V_m}{D_{Fe-Cr} V_{CrO_{1,5}}} \right]^{1/2}$$

Avec :

$N_{Cr}^{(1)}$: quantité de chrome critique vis-à-vis du critère1

$N_O^{(S)}$: solubilité de l'oxygène dans l'alliage

D_O : vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'alliage

D_{Fe-Cr} : coefficient d'interdiffusion de Fe-Cr dans l'alliage

V_m : volume molaire de l'alliage

$V_{CrO_{1,5}}$: volume molaire de l'oxyde $CrO_{1,5}$

g^* : facteur $\sim 0,3$

- Une fois l'oxyde continu formé, la diffusion au sein de l'alliage doit être suffisamment rapide pour permettre un apport de chrome en surface supérieur à sa consommation par la réaction d'oxydation (critère2). Ce critère s'écrit :

$$N_{Cr}^{(2)} = \frac{V_m}{32 * v} * \left[\frac{\pi * k_p}{D_{Fe-Cr}} \right]^{1/2}$$

Avec :

$N_{Cr}^{(2)}$: quantité de chrome critique vis-à-vis du critère2

k_p : constante de vitesse parabolique

v : facteur stœchiométrique de $CrO_{1,5}$

Meier et al. ont montré que pour un acier Fe-Cr exposé à une température inférieure à 900°C, $N_{Cr}^{(1)}$ est inférieur à 9%, ce qui signifie qu'une teneur en Cr de 9-10% dans les aciers Fe-Cr permet la formation d'un oxyde externe de type Cr_2O_3 . Par ailleurs, ils ont également montré que $N_{Cr}^{(1)}$ augmente alors que

$N_{Cr}^{(2)}$ diminue lorsque la température d'exposition augmente. A 550°C, $N_{Cr}^{(2)}$ a été identifié comme étant le paramètre limitant qui contrôle la présence d'un film continu de Cr_2O_3 .

L'influence de la teneur en Cr au sein de l'alliage Fe-Cr a été mise en évidence par Quadackers en comparant la nature des oxydes formés à la surface des aciers Fe-9Cr et de Fe-12Cr. L'acier Fe-9Cr développe un oxyde homogène duplex épais sur toute la surface alors que l'oxyde formé à la surface de l'acier Fe-12Cr est souvent inhomogène et caractérisé par la présence d'un oxyde fin très riche en Cr et des nodules d'oxyde duplex de même composition que l'oxyde formé à la surface de l'acier Fe-9Cr. La Figure 7 présente une coupe transverse des oxydes formés à la surface des deux aciers suite à leur exposition à 550°C sous CO_2/H_2O [19].

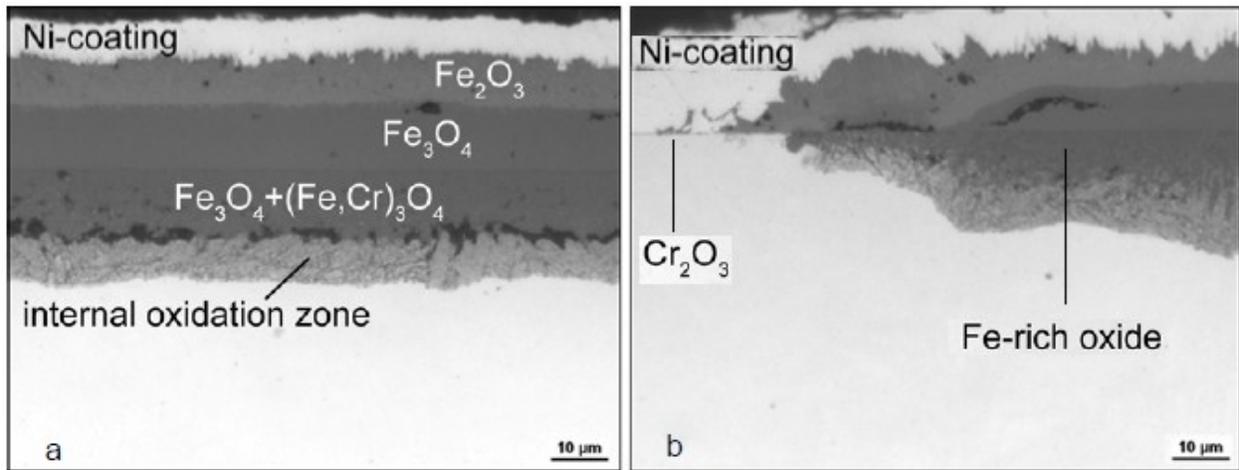


Figure 7: Coupe transverse de l'oxyde formé à la surface des aciers Fe-9Cr (a) et Fe-12Cr (b) sous CO_2/H_2O à 550°C après 1000 heures [19]

L'oxyde duplex formé à la surface de l'acier Fe-9Cr est homogène et présente une épaisseur d'environ 29µm. Celui formé à la surface de l'acier Fe-12Cr apparaît en revanche inhomogène et composé de nodule d'oxyde duplex d'épaisseur 21µm et d'une couche de Cr_2O_3 d'épaisseur beaucoup plus fine estimée à une centaine de nanomètre. Il est intéressant de constater que l'épaisseur de l'oxyde duplex de l'acier Fe-9Cr est supérieure à celle du nodule d'oxyde duplex présent à la surface de l'acier Fe-12Cr.

Aucun travail présenté dans la littérature ne traite de la différence de comportement de l'acier Fe-12Cr et n'explique la formation localisée de la couche protectrice de Cr_2O_3 .

1.2.2 Influence des éléments mineurs

L'exposition d'alliage modèle Fe-9/12Cr et d'alliage industriel Fe-9/12Cr au même environnement a révélé la formation d'oxydes très différents : de fines couches d'oxydes à la surface des aciers industriels ont été observées contrairement aux oxydes formés sur des alliages modèles de haute pureté, où l'oxyde formé était duplex et similaire à celui présenté sur la Figure 4. Ce résultat a ainsi révélé l'effet bénéfique de certains éléments d'additions et des impuretés présents dans l'alliage industriel [20].

Il peut être noté que très peu d'études d'oxydation sélective en milieu CO_2 sont présentées dans la littérature. Seul Holmes et al. ont montré que l'augmentation de la teneur en Si permet de retarder significativement l'apparition du breakaway [6].

La plupart des études d'oxydation sélective d'alliages industriels Fe-9/12Cr à pression atmosphérique ont été réalisées en environnement H_2O . Bien que cet environnement soit différent de celui du CO_2 , il est intéressant de remarquer la nature similaire des oxydes formés dans ces environnements. Il s'agit d'un oxyde duplex composé de Fe_3O_4 en externe et d'un oxyde spinelle Fe-Cr en interne.

Comme les oxydes formés sous CO_2 et H_2O sont similaires, il peut être supposé un mécanisme d'oxydation similaire ainsi qu'un effet similaire de l'oxydation sélective des éléments d'alliages dans ces deux environnements. Pour cette raison, certains résultats d'oxydation sélective obtenus sous H_2O sont présentés et il sera supposé un comportement similaire sous CO_2 .

L'effet de l'ajout de Si au sein de l'alliage Fe-Cr exposé à H_2O a été étudié par de nombreux auteurs [20]. Il a ainsi été observé une réduction considérable de la prise de masse de l'alliage avec l'augmentation de sa teneur en Si. La Figure 8 présente une coupe transverse de l'oxyde formé à la surface de l'acier Fe-8Cr contenant différentes teneurs en Si exposé pendant 250 heures à 550°C dans Ar-50% H_2O [5].

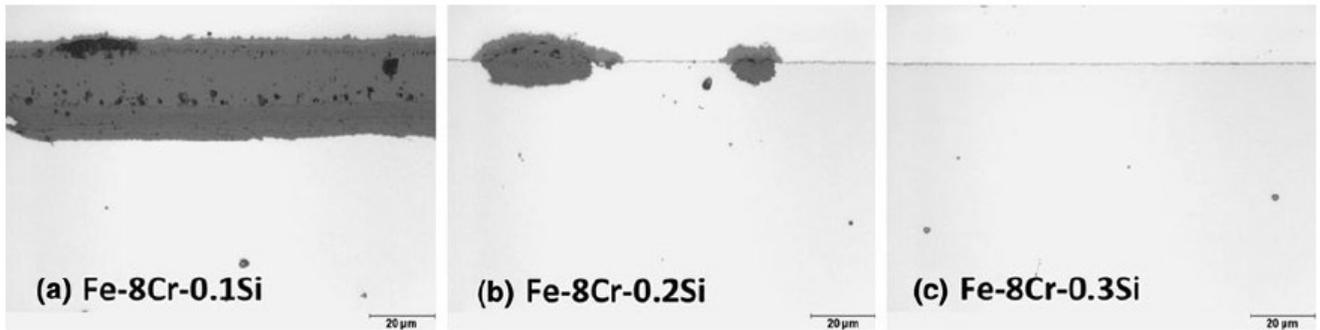


Figure 8: Coupe transverse de l'oxyde formé à la surface de l'acier Fe-8Cr contenant 0,1 ; 0,2 et 0,3pds% Si exposé pendant 250 heures à 550°C dans Ar-50% H_2O [5]

On remarque ainsi que l'épaisseur de l'oxyde formé à la surface de l'acier Fe-8Cr diminue considérablement avec l'augmentation de sa teneur en Si. Huntz a proposé un mécanisme permettant d'expliquer la formation de la fine couche d'oxyde avec l'augmentation de la teneur en Si au sein de l'alliage [21] : la formation de SiO_2 aurait lieu dès les premiers instants d'oxydation et permettrait une forte diminution de la $p\text{O}_2$ en surface. Cette $p\text{O}_2$ ne permettrait alors plus d'oxyder le fer et seul le chrome serait oxydable. Il est également proposé que Cr diffuse à travers SiO_2 pour former Cr_2O_3 contrairement au fer qui se trouve bloqué par la couche de SiO_2 initialement formée.

Li et Gleeson ont également observé l'amélioration du comportement en corrosion en ajoutant Si. Néanmoins, selon eux, l'ajout de Si au sein de l'alliage augmenterait le coefficient d'interdiffusion de du chrome et donc favoriserait la formation d'une couche riche en chrome (diminution du critère2)[22].

Lepingle et al. ont étudié le comportement en corrosion de l'acier Fe-11,5Cr contenant des éléments d'additions Si, Mn, Mo et W dans H_2O à 600, 625 et 650°C [23]. Ils n'ont pas conclu sur l'effet de chaque

élément d'addition. Cependant leurs résultats semblent montrer que les aciers contenant les plus fortes teneurs en Si (~0,5%) et en W ainsi que la plus faible teneur en Mo sont plus protecteurs que ceux contenant les plus faibles teneurs en Si et W ainsi qu'une plus forte teneur en Mo. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Meier et al. obtenus dans Ar-30% H_2O et CO_2 -30% H_2O , qui ont comparé la prise de masse des aciers T91 et T92 suite à leur oxydation pendant 100 heures. Les résultats sont présentés sur la Figure 9. [5].

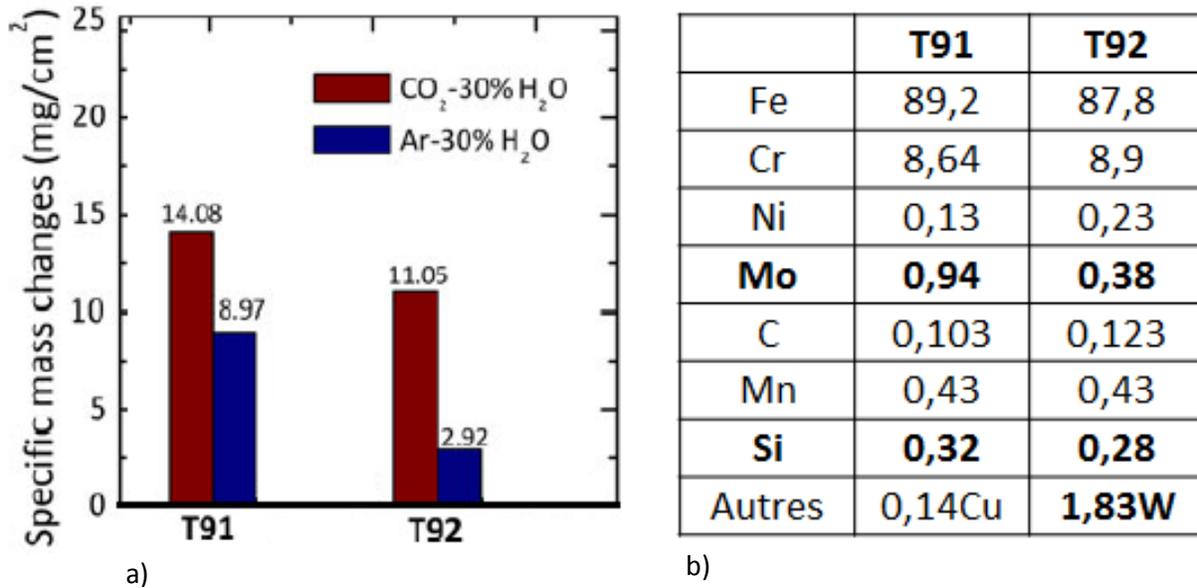


Figure 9: Prise de masse d'alliages commerciaux après 96 heures d'exposition dans différentes atmosphères [5]

Les résultats expérimentaux (Figure 9-a) montrent que la prise de masse de l'acier T92 est inférieure à celle de l'acier T91. Alors que le tableau de composition de ces aciers révèle une teneur similaire de Si (~0,3%), celles associées à Mo et W diffèrent fortement. On remarque que l'acier T91 contient une plus forte teneur en Mo que l'acier T92 et que par ailleurs il ne contient pas de W contrairement au T92 qui en contient 1,83%. Selon Meier et al., ces différentes teneurs pourraient expliquer le meilleur comportement que présente l'acier T92 et T91. Cependant, il peut être noté que la teneur en chrome légèrement différente de ces alliages pourrait également avoir un effet.

Un résultat intéressant révélé par cette étude concerne la différence de prise de masse en fonction du mélange gazeux considéré. Les échantillons Fe-9Cr oxydés sous CO_2 contenant 30% H_2O ont une prise de masse plus importante que ceux oxydés sous Ar contenant 30% H_2O . Ce résultat suggère une compétition entre les molécules oxydantes présentes dans CO_2 contenant 30% H_2O . Cette notion fait l'objet de la partie suivante.

1.2.3 Influence de la composition du gaz

1.2.3.1 Compétition entre O_2 et CO_2

Un résultat très intéressant montre que l'ajout d'une forte teneur d' O_2 (1-3%) dans CO_2 modifie considérablement la nature de l'oxyde formé à la surface de l'acier Fe-9Cr et permet la formation d'un oxyde différent riche en chrome [5]. La Figure 10 présente une coupe transverse des oxydes formés à 550°C à la surface d'un acier Fe-9Cr en fonction de la teneur en O_2 présente dans le mélange Ar-50% CO_2 .

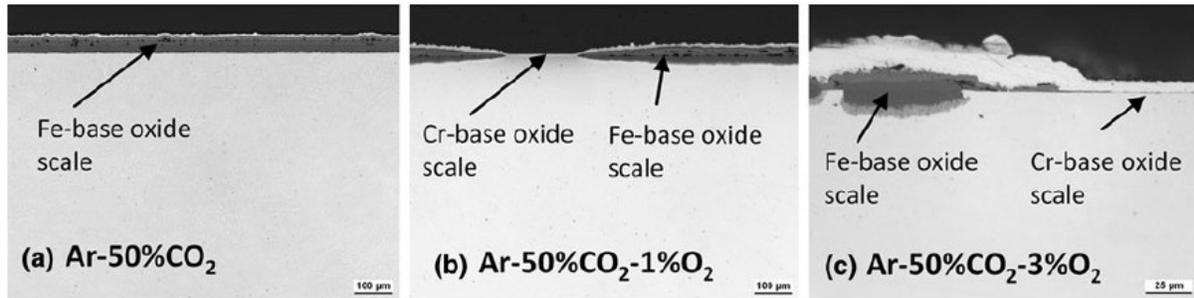


Figure 10: Coupe transverse de l'oxyde formé à la surface de l'acier P92 exposé à 550°C pendant 250h dans Ar-50% CO_2 , Ar-50% CO_2 -1% O_2 , Ar-50% CO_2 -3% O_2 [5]

On remarque sur la Figure 10 que l'augmentation de la teneur en O_2 (1 à 3%) contribue à la formation d'un oxyde fin riche en chrome à la surface de l'acier Fe-9Cr qui limite alors le développement de l'oxyde duplex riche en fer. Il a également été observé l'absence de carburation sous la couche de Cr_2O_3 , expliquée par l'imperméabilité de cette couche à la pénétration de molécule de gaz contenant du carbone.

Ces résultats suggèrent une compétition de réactivité entre les différentes molécules présentes dans CO_2 . Cependant, Meier et ses collègues précisent que le mécanisme d'oxydation expliquant la formation de cet oxyde riche en chrome n'est pas connu [5].

1.2.3.2 Compétition entre CO_2 et H_2O

Comme il a été mentionné précédemment, des études de corrosion menées par Quaddakers dans des environnements composés de CO_2 , H_2O et CO_2 - H_2O ont révélé la formation d'oxydes similaires [19, 24]: il s'agit d'oxydes duplex composés d'un oxyde externe de magnétite et d'un oxyde interne de spinelle Fe-Cr. La Figure 11 présente une photo des oxydes formés dans ces différents environnements.

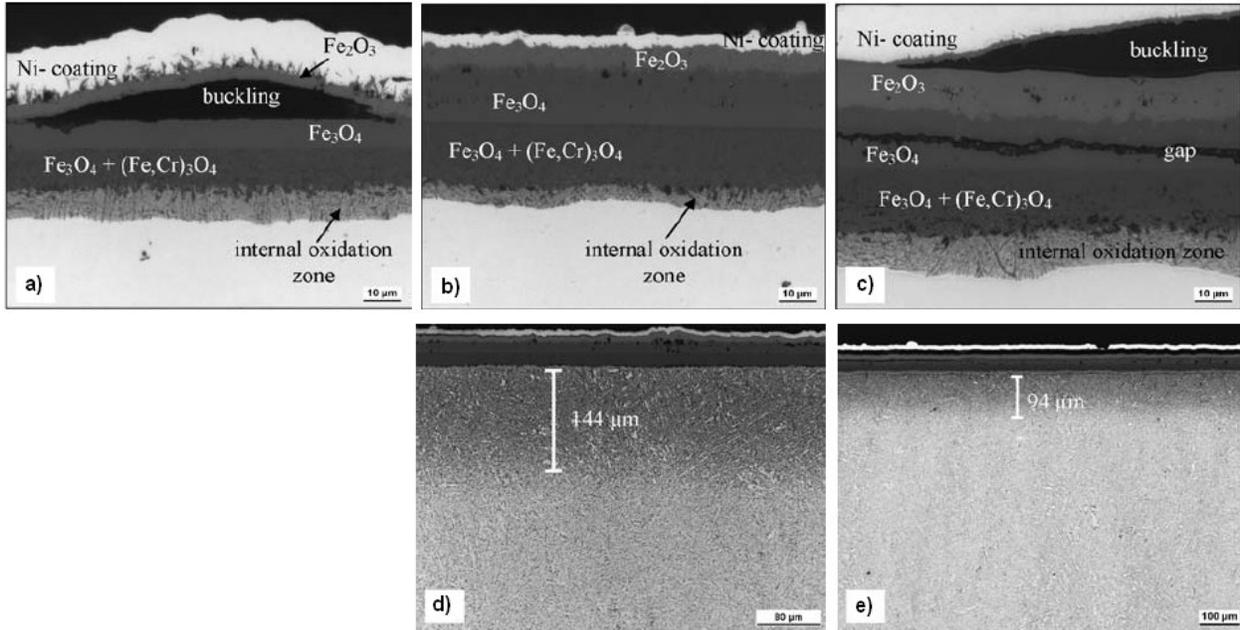


Figure 11: Coupe transverse de l'oxyde formé à la surface des aciers Fe-9Cr après 1000 heures sous a-Ar-50%H₂O; b- Ar-50%CO₂; c- Ar-50%CO₂-30%H₂O; Révélation chimique de la zone carburée (solution de NH₃) sous la couche d'oxyde formé sous d- Ar-50%CO₂; e- Ar-50%CO₂-30%H₂O [24]

Il est montré que les oxydes formés dans les milieux contenant H₂O présentent en plus des cloques (Figure 11-a-c) qui contribuent fortement à la dégradation de l'adhérence de l'oxyde ainsi qu'à la propagation des fissures [24]. Par ailleurs, il est montré que la carburation observée sous la couche d'oxyde augmente avec la teneur en CO₂ dans la phase gazeuse (Figure 11-d-e).

J.P Abella et al. proposent une compétition entre l'adsorption des molécules H₂O et CO₂ pour expliquer les différences observées. Leurs résultats suggèrent une adsorption plus rapide de H₂O que CO₂ sur la surface [24]. Cette hypothèse est en bon accord avec les résultats de Zheng et Young qui ont mis en évidence la formation de nitrures à la surface de chrome pure exposée à N₂-CO-CO₂ ainsi que l'absence de nitrure lorsque celui-ci est exposé à N₂-H₂-H₂O [25]. Ces résultats montrent que l'adsorption de H₂O sur la surface empêche N₂ de réagir pour former des nitrures de chrome contrairement à ce qui est observé sous CO₂ où N₂ a pu réagir avant que CO₂ ne s'adsorbe. Il peut donc être déduit que la vitesse d'adsorption de H₂O sur Cr est plus importante que celle de CO₂.

1.2.3.3 Compétition entre CO et H₂O

Anghel a montré que l'ajout de H₂O dans CO permet de réduire la vitesse de dissociation de CO à la surface d'un oxyde de chrome à 600°C. Anghel en a déduit que H₂O s'adsorbe plus vite que CO sur la surface et bloque les sites d'adsorption [26].

1.2.3.4 Compétition entre O₂ et H₂O

De la même manière, Ehlers et al. ont montré que l'oxydation d'un acier Fe-9Cr dans un mélange N₂/O₂/H₂O est pilotée par la compétition entre l'adsorption des molécules N₂/O₂/H₂O. L'utilisation de marqueur isotopique H₂¹⁸O a permis de mettre en évidence la présence de ¹⁸O en extrême surface ainsi qu'une réduction de la prise de masse [27], suggérant ainsi une vitesse d'adsorption d'H₂O supérieure à

celle de O₂ mais une vitesse de dissociation de H₂O inférieure à celle de O₂. Ce dernier résultat est en bon accord avec ceux de Lu et al. qui ont estimé le temps nécessaire à la formation d'une monocouche d'oxyde d'épaisseur 0,4nm à la surface de métaux purs Fe et Cr sous O₂ et H₂O [28]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

	Fe	Cr
O ₂	10 ³ s	<60 s
H ₂ O	>2*10 ⁴ s	4*10 ³ s

Tableau 2: Temps nécessaire à la croissance d'une monocouche d'oxyde à 740K à P=5*10⁻⁶Pa

Ils montrent que le temps nécessaire à la formation d'une monocouche d'oxyde est plus important sous H₂O que sous O₂ et donc que la vitesse de réaction d'O₂ sur une surface est supérieure à celle de H₂O.

Par ailleurs, un résultat intéressant concerne la comparaison du temps nécessaire à la formation d'une monocouche d'oxyde sous O₂ à la surface de Fe d'une part et de Cr d'autre part. On remarque aussi qu'une monocouche d'oxyde de chrome se forme plus vite qu'une monocouche d'oxyde de fer. Ce résultat suggère une cinétique d'oxydation plus rapide du chrome par rapport au fer.

1.2.4 Influence de l'état de surface

Ahmad et Fox se sont intéressés à la nature de l'oxyde formé à la surface d'un acier commercial Ni-20Cr dès la rampe thermique ainsi qu'à l'effet des impuretés présentes en surface sur le mécanisme d'oxydation [29]. Leurs résultats suggèrent que la couche d'oxyde formée après un long temps d'exposition est affectée par la nature de l'oxyde formé lors de la rampe thermique et que cet « oxyde transitoire » dépend de plusieurs paramètres dont la composition de l'acier, la préparation de surface ainsi que la nature des contaminations présentes en surface... Par ailleurs, il a été montré que le polissage modifie la microstructure de la surface en favorisant la formation de petits grains. Le polissage (grade 1200) favorise l'oxydation sélective d'Al et Si présent dans Ni-20Cr. Le procédé de polissage contribuerait, selon eux, à la chauffe de la surface (~<200°C) et à l'oxydation sélective des éléments de l'alliage. Cependant, cet effet est sujet à controverse dans la littérature car les températures impliquées semblent relativement basses.

L'épaisseur de l'oxyde formé suite au polissage a été estimée par de nombreux auteurs inférieure à 5 nm [29-30]. Park et Spiegel ont par ailleurs montré la présence d'une zone d'appauvrissement en chrome sous l'oxyde natif présent en surface d'un acier Fe-15Cr [30].

2 Oxydation sélective des éléments d'alliages : nature et composition de la couche d'oxyde

2.1 Introduction à la sélectivité d'oxydation par O₂ : influence de l'affinité chimique entre O₂ et les éléments d'alliage

De nombreux travaux publiés dans la littérature se sont intéressés aux interactions fondamentales entre des molécules gazeuses et une surface. Cependant dans la plupart des travaux, la température considérée était à peine supérieure à la température ambiante, ce qui s'explique par la difficulté technique de mesurer l'interaction entre une molécule et une surface à haute température. Les quelques données d'adsorption de molécules sur une surface à haute température étaient essentiellement déterminées par des calculs théoriques [31-34].

Afin de répondre à ce problème Anghel et al. ont développé au début des années 2000 [35] en s'inspirant des travaux de Akermark [36], une approche expérimentale permettant de mesurer les cinétiques d'adsorption de molécule sur une surface. Le paramètre utilisé pour évaluer la cinétique de dissociation est la formation de molécules mixtes identifiées par marqueur isotopique. Ceci signifie que la technique mesure simultanément, la cinétique d'adsorption, de dissociation et de recombinaison des molécules. Cette technique nommée GPA (Gas Phase Analysis) a fait l'objet de nombreuses études présentées dans la littérature [26, 35, 37-38].

La cinétique de dissociation d'O₂ sur une surface a été déterminée en mesurant la cinétique de formation de ^{16,18}O₂ suite à l'exposition d'un échantillon dans le mélange de ¹⁶O₂ + ¹⁸O₂ [37-40]. La Figure 12 résume l'ensemble des résultats liés à la vitesse de dissociation d'O₂ sur différents matériaux en fonction de la température.

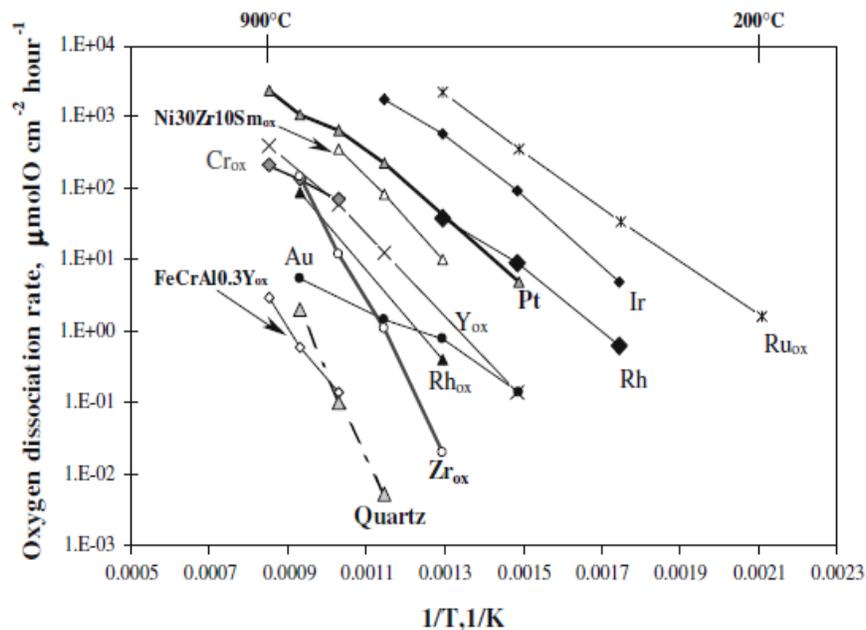


Figure 12: Bilan des vitesses de dissociation dans 20mbar d'O₂ sur quelque matériau en fonction de la température

On remarque sur la Figure 12 que la vitesse de dissociation d'O₂ sur une surface dépend de sa nature et de la température. Par ailleurs, les résultats montrent qu'à basse température, l'effet de la nature du matériau sur la dissociation d'O₂ est important. Enfin, on peut noter que le quartz présente une faible vitesse de dissociation d'O₂, ce qui explique son utilisation pour la réalisation de chambre réactionnelle et évite ainsi de masquer la mesure du pouvoir dissociatif du matériau étudié.

Akermark a calculé le nombre de choc d'O₂ avec la surface par la théorie de la cinétique des gaz et comparé cette valeur avec la vitesse de dissociation d'O₂ [36].

Il a ainsi montré que la molécule O₂ a une très faible probabilité de dissociation sur ZrO₂ à 900°C puisque seul 1 choc sur 10⁸ aboutit à une dissociation d'O₂. Akermark suggère la présence de sites actifs de catalyse de dissociation d'O₂ en surface. Selon lui, ces sites pourraient être localisés au niveau des imperfections de surface [36].

2.2 Influence de la quantité d'O₂

2.2.1 Faible teneur en O₂ dans la phase gazeuse

L'oxydation d'un alliage industriel Fe-9Cr à 600°C pendant 5 à 120 minutes sous 10⁻⁷ mbar d'O₂ a révélé la formation d'un oxyde hétérogène en surface [41]. Sur la Figure 13 sont présentées les images de microscopies Auger enregistrées après 216 L¹.

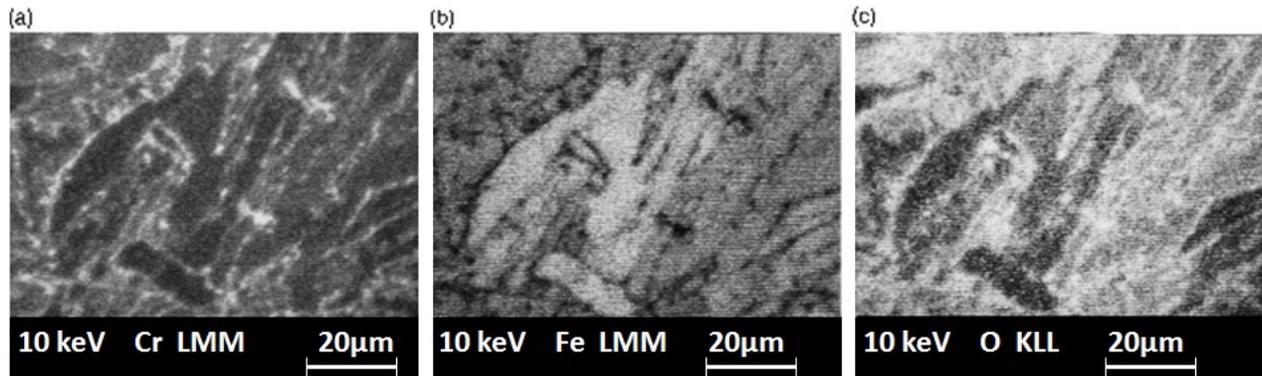


Figure 13: Images Auger de la surface d'un acier P91 oxydé à 600°C et 216L: distribution de Cr, Fe et O inhomogène [41]

Comme le présente la Figure 13, certaines zones sont riches en chrome et d'autre en fer. On remarque également qu'il y a plus d'oxygène sur les zones riches en chrome, ce qui suggère une oxydation préférentielle du chrome par rapport au fer en présence d'un environnement très faiblement enrichi en O₂. De plus, ces images suggèrent fortement que les lattes de martensites et que les joints de grains sont des zones préférentielles de ségrégation du chrome et de site de nucléation d'oxyde riche en chrome.

Les auteurs expliquent l'hétérogénéité de l'oxyde par différents phénomènes comme la ségrégation préférentielles d'éléments en surface, ou encore des transformations de phases pouvant se produire lors

¹ Le Langmuir (symbole : L) est une unité d'exposition d'une surface utilisée dans le cas d'exposition sous ultra -vide (UHV) afin d'étudier l'adsorption des gaz. 1 L correspond à une exposition à 1,3*10⁻⁶ mbar pendant 1s

des premiers instants d'oxydation. Le profil Auger présenté sur la Figure 14 révèle que l'oxyde formé à 600°C sous 10^{-7} mbar d' O_2 est riche en chrome.

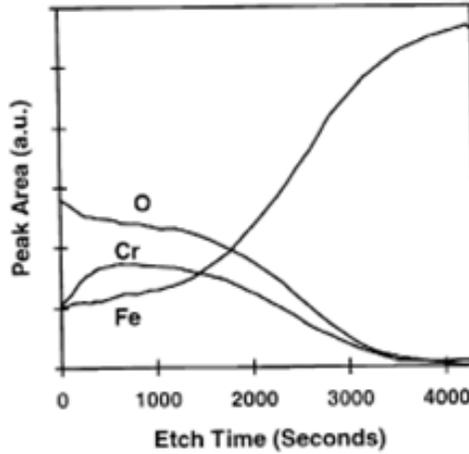


Figure 14: Profils Auger enregistrés sur deux zones de la surface à 600°C après 1730L [41]

2.2.2 Forte teneur en O_2 dans la phase gazeuse

Hultquist et Leygraf ont étudié la modification d'un alliage $Fe_{0,8}Cr_{0,2}$ lors de son oxydation à 527°C sous $PO_2=10^{-6}$ mbar [42].

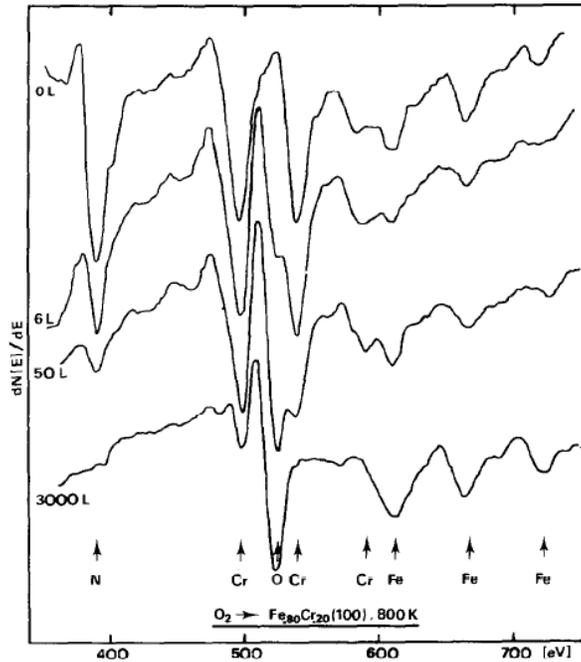


Figure 15: Evolution des pics Auger en fonction du temps d'exposition d'un alliage $Fe_{0,8}Cr_{0,2}$ lors de son oxydation à 527°C à $PO_2=10^{-6}$ mbar [42]

On remarque sur la Figure 15 que plus le temps d'exposition augmente et plus les pics Auger du fer et de l'oxygène augmente. En revanche, les pics Auger de N et Cr diminuent fortement. Ainsi l'oxydation à 527°C à $P=10^{-6}$ mbar contribue à la formation d'un oxyde de fer en extrême surface.

Une étude similaire menée par Tökei et Grabke sur un alliage industriel Fe-9Cr a révélé la formation d'un oxyde externe de fer et d'un oxyde interne de Fe et Cr suite à son exposition à 650°C pendant 15 minutes sous 10^{-5} mbar d' O_2 [41]. Le profil Auger est présenté en Figure 16.

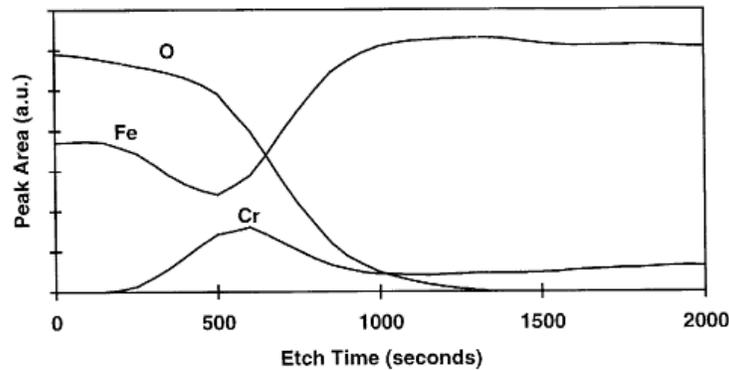


Figure 16: Profil Auger après 15 minutes d'oxydation à 650°C sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-5} mbar [41, 43]

2.3 Modification de la composition de la couche d'oxyde sous ultra-vide

La modification de la composition de l'oxyde lors de la rampe thermique a fait l'objet de plusieurs études menées sous ultra vide, c'est-à-dire dans un environnement très peu oxydant. J. Ferrante a observé entre 600 et 700°C une modification de l'oxyde natif de fer présent à la surface d'un acier Fe-14pds%Cr vers la formation de l'oxyde de chrome [43]. Ces résultats ont été confirmés plus tard par ceux de Greeff et al. qui ont mis en évidence par analyses XPS et Auger l'évolution de la composition de l'oxyde natif présent à la surface de l'acier Fe-9Cr-1Mo exposé à une pression partielle d'oxygène de $5 \cdot 10^{-8}$ torr en fonction de la température [44].

Un schéma de la composition de l'oxyde en fonction de la gamme de température est présenté sur la Figure 17.

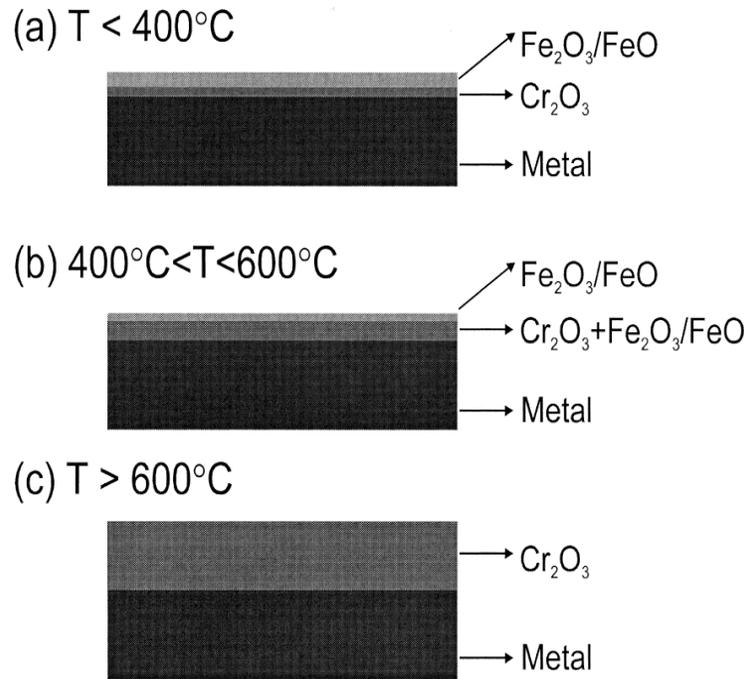


Figure 17: Oxyde formé à la surface de l'acier Fe-9Cr-1Mo pour différentes gammes de température sous une pression d'oxygène de $5 \cdot 10^{-8}$ mbar [44]

En dessous de 400°C , l'oxyde formé à la surface de l'acier Fe-9Cr sous une pression partielle d'oxygène de $5 \cdot 10^{-8}$ mbar est principalement composé d'un oxyde duplex riche en fer en externe ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$) et riche en chrome en interne (Cr_2O_3). En augmentant la température, la proportion de Cr_2O_3 par rapport à celle de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ augmente. Enfin au-dessus de 600°C , il est observé uniquement une couche de Cr_2O_3 .

Ainsi, en augmentant la température au-dessus de 600°C sous ultra-vide ($5 \cdot 10^{-8}$ mbar), la couche d'oxyde native se transforme totalement en oxyde de chrome.

2.4 Compétition entre les quantités de chrome et d'oxygène disponibles en surface

Hultquist et Leygraf ont montré que la nature de l'oxyde formé à la surface des aciers Fe-Cr et plus précisément sa teneur en chrome sous O_2 dépend fortement de la température d'oxydation ainsi que de la quantité d' O_2 présente [42, 45]. Ils ont interprété ce comportement par le flux des différentes espèces (Fe, Cr et O) vers la surface. Trois paramètres ont été définis : Cr_A , Fe_A et O_A qui représentent respectivement les flux surfaciques de chrome, fer et d'oxygène [45].

Avec ces notions, différentes configurations peuvent être distinguées :

- Si l'apport en chrome est inférieur à l'apport d'oxygène ($\text{Cr}_A < \text{O}_A$), tout le chrome est oxydé et l'excès d'oxygène réagit avec le fer. L'oxyde formé est donc riche en chrome et en fer. Les profils Auger révèlent dans ce cas une stratification au sein de l'oxyde avec la présence d'un oxyde de fer en surface et celle d'un oxyde mixte Fe-Cr à proximité de l'interface métal/oxyde.

- Si l'apport en chrome est supérieur à l'apport d'oxygène ($Cr_A > O_A$), le chrome disponible en surface est partiellement ou totalement oxydé. Le fer ne s'oxyde pas. Cet oxyde est alors très riche en chrome. Un enrichissement maximal donne l'oxyde Cr_2O_3 .

Les études présentées dans la littérature ont montré que l'augmentation de la température favorise l'augmentation de Cr_A et que la diminution de la pression totale de la chambre UHV favorise la diminution d' O_A . Ainsi en pilotant ces paramètres, la nature des oxydes peut être contrôlée.

3 Amélioration de la tenue en corrosion des aciers Fe-9Cr

Dès la découverte du breakaway pouvant fortement endommager la tenue des aciers Fe-Cr, des études sur l'amélioration du comportement de ces aciers Fe-Cr ont été menés [15, 20].

La première idée proposée était alors de diminuer la température de fonctionnement des réacteurs à 450°C au lieu de 520°C pour augmenter le temps d'exploitation de l'installation avant l'apparition du breakaway.

Cox avait identifié la formation des cavités comme paramètres critiques permettant l'établissement d'un comportement non protecteur des aciers Fe-Cr. Il a alors proposé de modifier la distribution des cavités pour permettre une meilleure adhésion de la couche d'oxyde en ajoutant dans l'alliage des atomes ayant de fortes énergies de liaisons avec les lacunes. Il n'a cependant pas proposé d'élément répondant à ce critère [46].

Surman a beaucoup travaillé sur les problématiques d'amélioration de la tenue en corrosion des aciers Fe-Cr dans le CO_2 . Pour cela, il a proposé différentes approches [20]:

Ses premiers résultats concernaient la formation d'un dépôt inerte en surface de l'acier avant son exposition à haute température. Celui-ci permettait d'empêcher l'accès de l'oxydant à l'acier et favorisait ainsi la formation d'un oxyde riche en chrome.

- L'étude du dépôt inerte de silice, silicate et borate par suspension en solution a montré des résultats satisfaisant mais le procédé n'a pas été retenu, faute de reproductibilité.
- Un dépôt par réaction hétérogène entre un mélange de silane et d'oxygène a également montré des résultats satisfaisant en réduisant les vitesses de corrosion par 100. Par ailleurs, un résultat intéressant obtenu par Surman dans le cadre de cette étude concerne l'épaisseur optimale du dépôt en fonction de la rugosité du matériau. Il a ainsi noté que seul 1 mg.cm^{-2} est nécessaire sur une surface polie alors qu'une surface rugueuse nécessite 5 mg.cm^{-2} . Malgré les bonnes propriétés du film formé, la technique de dépôt s'est avérée inefficace sur des géométries complexes (tubes) et les travaux ont alors été abandonnés.

Une deuxième approche consistant à développer une méthode de préoxydation de l'acier afin de former une couche d'oxyde riche en chrome avant son exposition dans le CO_2 a alors été étudiée.

- Un traitement de préoxydation sous air a été proposé afin de favoriser la formation d'un oxyde riche en chrome avant l'exposition de l'échantillon sous CO_2 . L'effet de la température du

traitement de préoxydation sur le degré de protection de l'acier Fe-9Cr exposé au CO₂ sont présentés sur la Figure 18

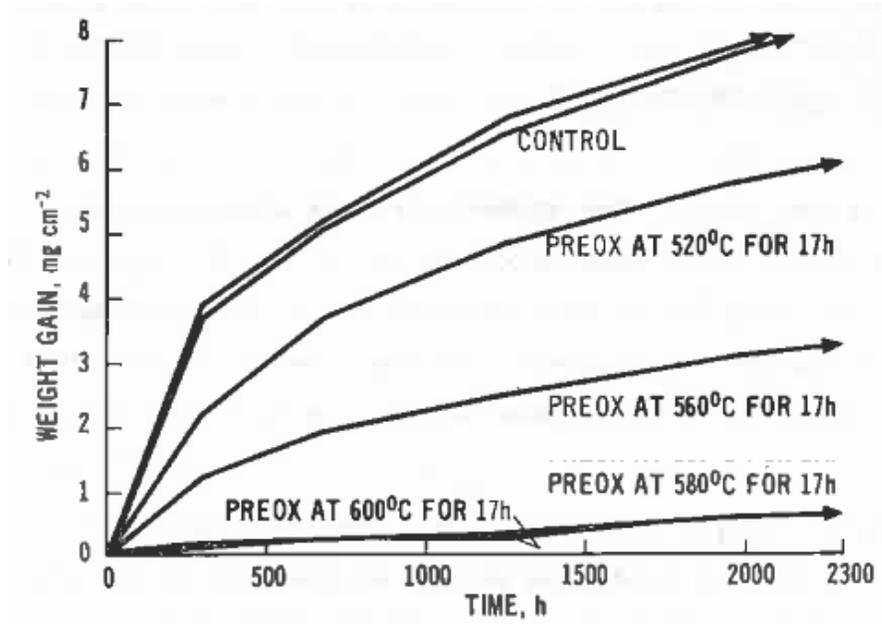


Figure 18: Effet de la température de préoxydation sur la corrosion des aciers 9% Cr/0,3% Si exposés à l'environnement des réacteurs avancés au gaz (AGR) à 560°C [20]

Les résultats montrent que le traitement de préoxydation sous air n'est intéressant que lorsque celui-ci est réalisé à une température supérieure à 580°C. Des analyses ont alors montré que dans ces conditions, le traitement de préoxydation permet la formation d'un oxyde contenant 40% de Cr. Spiegel a proposé un mécanisme d'oxydation de l'acier Fe-15at%Cr dans O₂ à 800°C qui permet d'expliquer la forte teneur en chrome de l'oxyde formé. La Figure 19 présente un schéma du mécanisme [30].

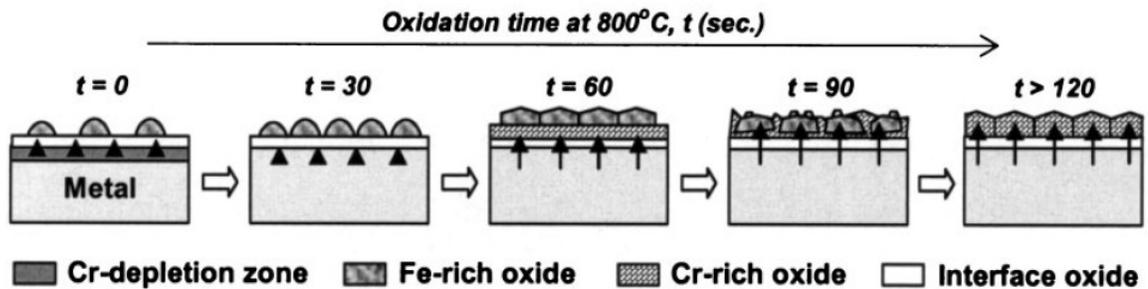


Figure 19: Schéma du mécanisme d'oxydation de l'acier Fe-15 at% Cr sous air à 800°C- les flèches noires symbolisent la diffusion du fer vers la surface [30]

Au début de l'oxydation, l'oxyde présent à la surface de l'acier Fe-15Cr est composé d'un oxyde externe de fer et d'un oxyde interne riche en chrome. Une zone de déplétion en Cr sous la couche d'oxyde peut être observée. Lors de l'oxydation sous air à 800°C, le chrome diffuse alors vers la surface. L'oxyde initial riche en fer s'enrichit progressivement en chrome. Après 120 secondes d'oxydation, l'oxyde de fer est totalement converti en oxyde de chrome. Spiegel fait

remarquer que lorsque l'oxyde de chrome est formé, sa croissance est fortement ralentie ce qui suggère une cinétique de croissance limitée par la faible vitesse de diffusion des cations à travers la couche d'oxyde.

Bien que le traitement de préoxydation sous air présente de bons résultats, celui-ci n'a pas été retenu car pour être efficace, il nécessite une température d'exposition de 580°C, ce qui est supérieure à la température maximale de fonctionnement du réacteur (520°C). Ce procédé pourrait donc endommager les autres composants de l'installation dimensionnés pour des températures d'exposition inférieures. Par ailleurs, il peut être noté que les recommandations techniques imposent que de tels traitements de protection soient appliqués après l'installation des composants sur la structure. Ceci signifie que ce traitement ne peut être effectué sur la matière avant son installation au sein du réacteur.

- La technique de préoxydation sélective (POS) basée sur l'affinité chimique plus importante que présente l'oxygène avec le chrome que le fer a été développée. Le procédé consiste à chauffer un échantillon exposé à un environnement composé de H_2/H_2O contenant moins de 1µbar de H_2O et dilué dans de l'argon pour des raisons de sécurité. Il a ainsi été mis en évidence que les oxydes formés par le traitement de POS sont très fins (~50 nm) et qu'un phénomène d'interférence colore les échantillons. D'une manière générale, l'effet bénéfique du POS augmente avec l'augmentation du temps et la température du traitement. Par ailleurs, il est souligné que l'état de surface peut diminuer considérablement l'effet du SPO mais aucune indication n'est donnée à ce sujet.

Des études se sont intéressées à la tenue de l'oxyde formé suite à la POS en fonction de sa teneur en Si et de la température d'exposition dans le CO_2 . La Figure 20 représente le temps nécessaire au gain de masse de 1 mg.cm^{-2} d'échantillons traités (POS) et d'autres non traités en fonction de la température d'exposition.

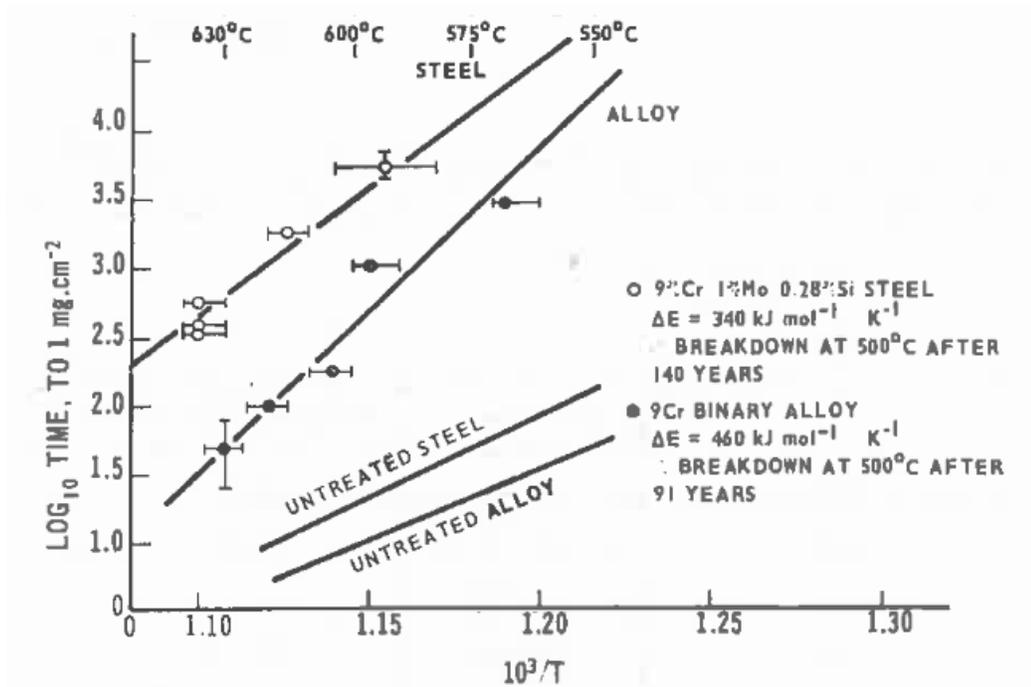


Figure 20: Temps nécessaire au gain de masse de $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ sur des échantillons Fe-Cr-0,3Si (steel) et Fe-Cr (alloy) ayant subi ou non la POS en fonction de la température d'exposition dans le CO_2 [20]

Les résultats montrent clairement l'effet bénéfique de l'ajout de 0,3% Si au sein de l'alliage (Figure 20-steel). En effet, il peut être remarqué que d'une manière générale le temps nécessaire au gain de masse de $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ d'échantillons contenant 0,3% Si ayant subi ou non le traitement POS (Figure 20-steel) est supérieur à celui que présente l'échantillon similaire sans Si (Figure 20-alloy).

De plus, il peut être souligné que pour des températures d'exposition importantes le temps nécessaire pour avoir un gain de masse de $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ diminue considérablement ce qui signifie que la cinétique de croissance de l'oxyde augmente avec la température d'exposition.

Par ailleurs, il peut être observé que l'efficacité du traitement de préoxydation diminue fortement lorsque la température d'exposition augmente. Une explication proposée par Surman est la formation d'une fracture au sein de l'oxyde au niveau du substrat métallique se produisant à haute température. Selon Surman, cette hypothèse est en bon accord avec le fait que l'énergie d'activation nécessaire à la fissuration d'un film ($340 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) soit supérieure à celle associée à la formation d'un oxyde duplex ($250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). A haute température la fissuration du film serait donc possible [20].

De ce fait, il semblerait que le caractère protecteur de l'oxyde formé suite au traitement de POS soit optimal pour des températures d'expositions moyennes. L'extrapolation aux températures de l'AGR ($< 500^\circ\text{C}$) permet de prédire une durée de vie du matériau supérieure à 100 ans.

Ainsi le traitement de POS apparaît pertinent puisqu'il permet de réduire considérablement la cinétique d'oxydation des aciers Fe-Cr exposés au CO_2 . De plus, il ne présente aucune difficulté technique de mise en œuvre. Cependant il peut être noté que ce procédé soulève la question des bénéfices obtenus par rapport à son coût de mise en œuvre.

CHAPITRE II : MATERIAU ET METHODES

1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons le matériau étudié. Nous verrons également les techniques d'usinages utilisées ainsi que l'état de surface des échantillons avant la réalisation des essais de corrosion.

Ensuite les installations utilisées pour la réalisation des essais de corrosion seront présentées. Nous détaillerons également l'ensemble des conditions expérimentales (température, composition du gaz, débit du gaz, vitesse de la rampe thermique...) suivies.

Nous présenterons ensuite l'ensemble des techniques de caractérisations utilisées.

Enfin, les gaz utilisés ainsi qu'une étude sur la pression partielle en oxygène mesurée par la sonde O₂ seront présentés.

2 Matériau étudié

2.1 Composition

L'acier ferrito-martensitique Fe-12Cr étudié est un acier industriel fabriqué et mis en forme par Vallourec et Mannesmann sous le nom commercial de VM12. Dans le cadre de cette étude, deux coulées différentes ont été utilisées. Leurs compositions sont présentées dans le Tableau 3 ci-dessous.

Eléments % massique	Fe	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Nb	V	N	Co	W
Coulée 1	Base	0,12	0,46	0,31	0,02	11,2	0,2	0,26	0,05	0,01	0,04	0,26	0,05	1,62	1,5
Coulée 2	Base	0,11	0,48	0,18	0,02	11,2	0,3	0,23	0,08	0,01	0,05	0,23	0,05	1,5	1,44

Tableau 3 : Composition chimique en % massique de l'acier Fe-12Cr utilisé dans le cadre de cette étude

On remarque que la composition des deux coulées varie très peu et que la teneur en Cr est similaire (11,2 pds%). Par la suite, nous n'assimilerons pas de différence de compositions entre ces deux coulées.

La structure ferrito-martensitique de l'acier Fe-12Cr présenté sur la Figure 21 a été mise en évidence par révélation chimique [47].

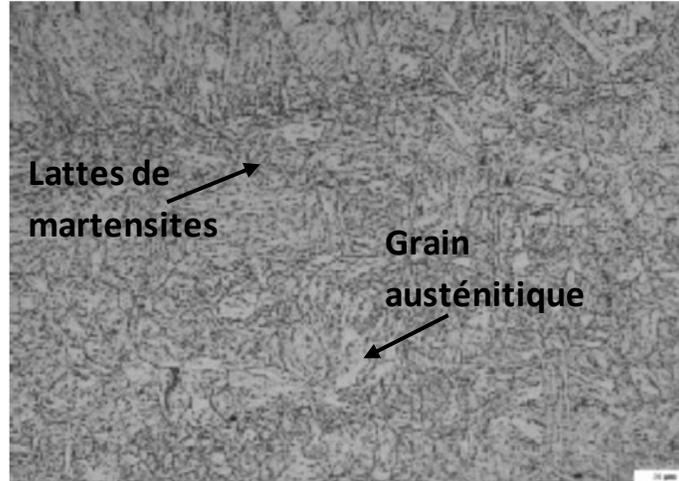


Figure 21 : Microstructure de l'acier ferrito-martensitique Fe-12Cr [47]

La Figure 21 révèle la présence de lattes de martensites ainsi que celle des anciens grains austénitiques. Cette structure lui confère de bonnes propriétés mécaniques.

Ce matériau a été sélectionné afin de **vérifier s'il présente le même mécanisme de corrosion dans le CO₂ à 550°C que l'acier ferrito-martensitique Fe-9Cr** dont le comportement en corrosion dans le CO₂ a fait l'objet de nombreuses études [8]. Déjà utilisé dans le secteur nucléaire ainsi que dans les centrales à charbon pour ses bonnes propriétés mécaniques, l'acier Fe-9Cr est souvent limité par son comportement en corrosion du fait de sa faible teneur en chrome (9 pds%). Ainsi, l'étude du comportement en corrosion de l'acier Fe-12Cr dans le CO₂ permettra de **vérifier si une plus forte teneur en chrome (12 pds%) au sein d'un alliage ferrito-martensitique favorise l'établissement d'un comportement protecteur en corrosion.**

2.2 Echantillonnage

L'acier Fe-12Cr utilisé est produit sous forme de tube car il a été développé pour la réalisation de tuyaux [47]. La Figure 22 présente une image des deux matières utilisées dans le cadre de ces travaux.

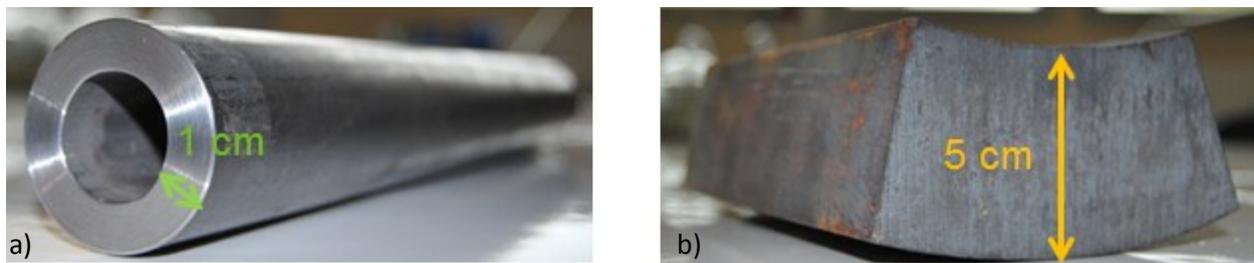


Figure 22: Matière de Fe-12Cr utilisée dans le cadre de ces travaux : a) coulée1- b) coulée2

La Figure 22-a présente une photo de la matière de la coulée 1 : il s'agit d'un tube d'épaisseur 1 cm. Cette forme impose la formation d'éprouvettes à géométrie complexe afin d'avoir une surface principale importante comme le présente la Figure 23-a. **L'inconvénient majeur que présente cet échantillon est la présence d'un bord concave qui ne peut être poli.** Comme nous verrons par la suite que l'état de surface

est un paramètre important pouvant influencer sur la nature de l'oxyde formé en surface, il a été choisi d'utiliser également la matière de la coulée 2 (Figure 22-b), où la formation d'éprouvettes standard est possible (Figure 23-b). Cette géométrie permet le polissage manuel des bords. Seul le bord du trou d'accrochage n'a pas été poli avant les essais.

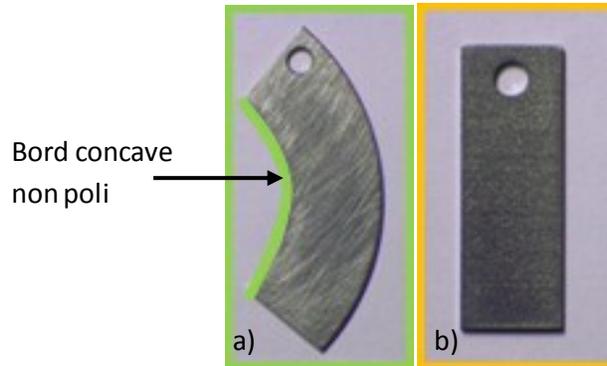


Figure 23: Photos des échantillons selon la matière considérée : a) coulée1- b) coulée2

Il est intéressant de souligner que la technique d'usinage utilisée pour fabriquer ces deux échantillons diffèrent selon la matière utilisée. L'échantillon provenant de la coulée1 a été mis en forme par tronçonnage alors que celui provenant de la coulée2 a été mis en forme par électroérosion.

Le tronçonnage est une technique d'usinage par abrasion qui nécessite l'utilisation d'une meule animée d'un mouvement de rotation afin d'enlever une fine couche de matière à la pièce à usiner.

L'électroérosion est une technique d'usinage par étincelage. Le procédé consiste à enlever de la matière dans une pièce en utilisant des décharges électriques comme moyen d'usinage. La Figure 24 présente les images des différentes techniques d'usinage.

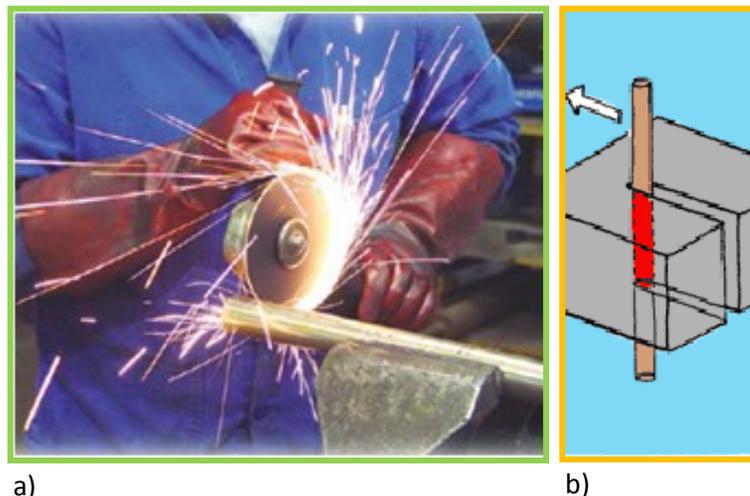


Figure 24: Photo de la technique d'usinage: a) par tronçonnage- b) par électroérosion

La Figure 25 présente une image optique de la surface de l'échantillon après leur usinage.

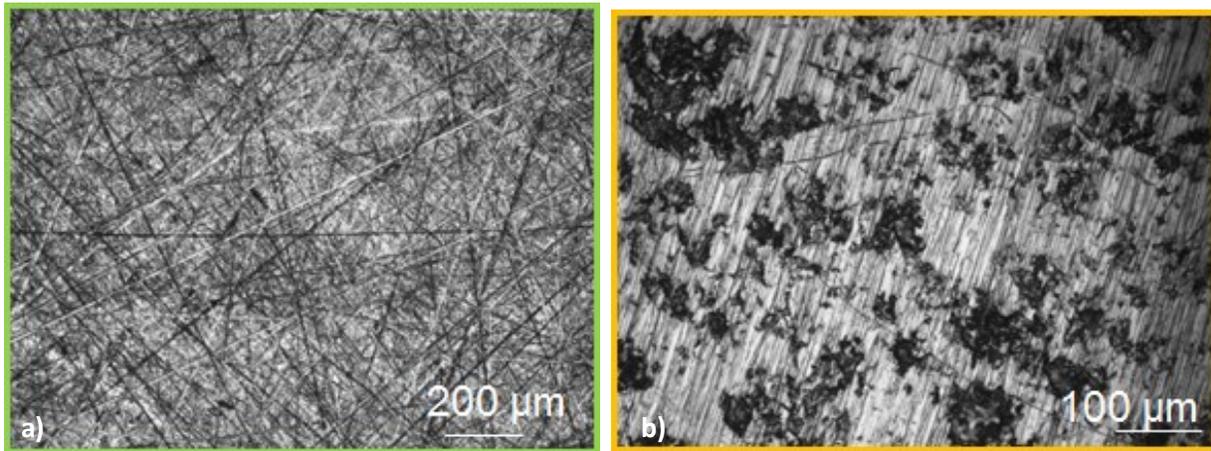


Figure 25: Images optiques de la surface de l'échantillon mis en forme a-par tronçonnage; b-par électroérosion

L'état de surface est différent selon le mode d'usinage utilisé. L'échantillon tronçonné présente de nombreuses rayures réparties aléatoirement sur toute la surface alors que celui électro-érodé présente de nombreux trous sur toute la surface.

Une analyse de la rugosité de surface a été réalisée par interféromètre de Michelson. Les résultats sont présentés sur les Figure 26 et Figure 27.

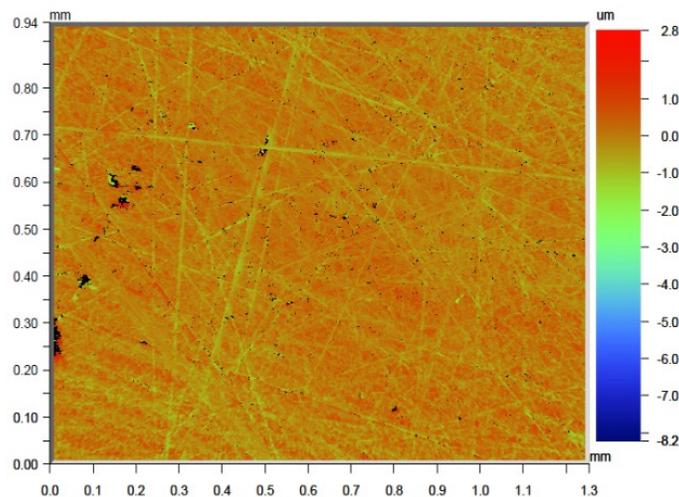


Figure 26: Analyses par interféromètres Michelson de la surface de l'échantillon mis en forme par tronçonnage

L'image obtenue par interféromètre Michelson de la surface de l'échantillon usiné par tronçonnage met clairement en évidence la présence de rayures : la rugosité moyenne de la surface est estimée à $R_a \sim 250$ nm.

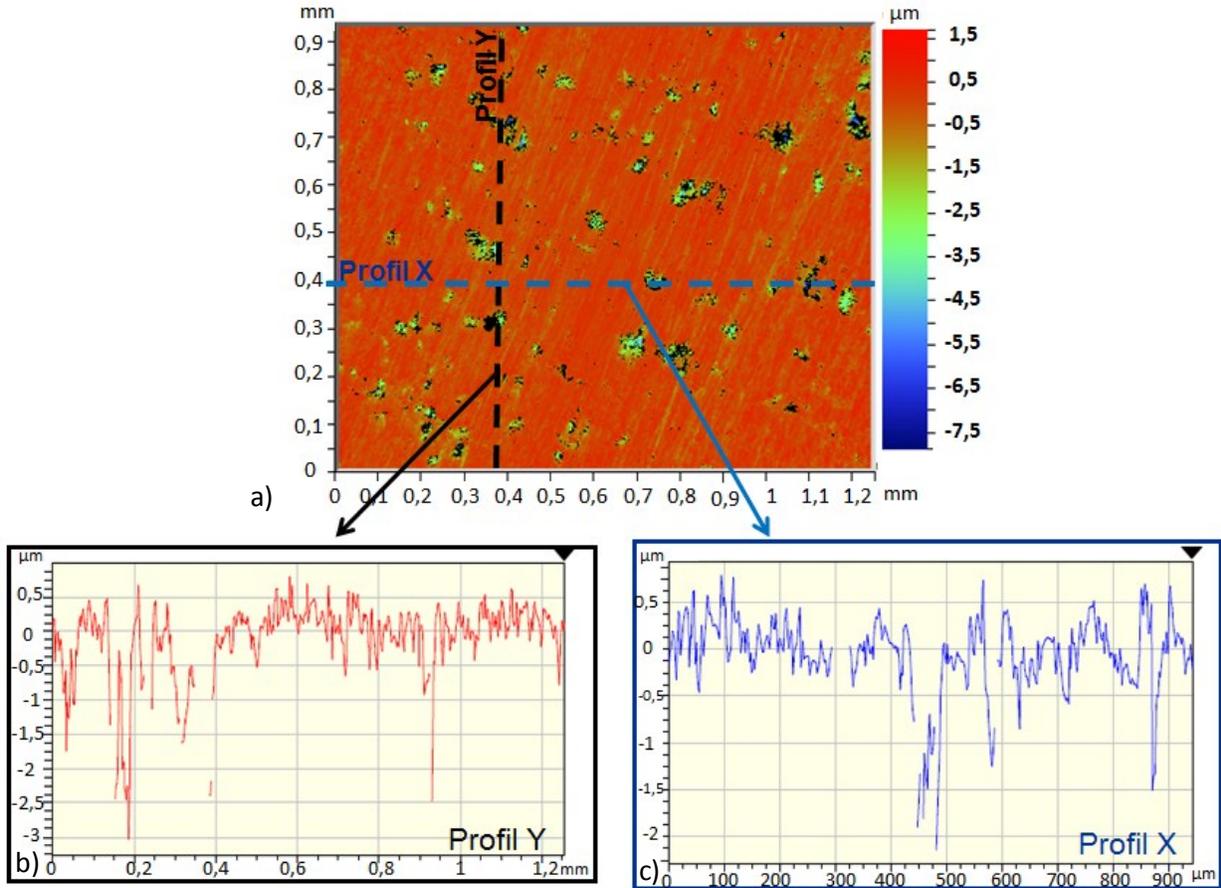


Figure 27: Analyses par interféromètres Michelson de la surface de l'échantillon mis en forme par électroérosion

L'image obtenue par l'interferomètre de Michelson de la surface de l'échantillon usiné par électroérosion met clairement en évidence la présence de rayures et surtout celle de nombreux trous, dus à la technique d'usinage par électroérosion. Ces trous ont un diamètre moyen de 10 à 50 µm et une profondeur d'environ 2 à 3 µm (Figure 27-b et Figure 27-c). Par ailleurs la rugosité moyenne de la surface en considérant la présence des trous est estimée à $R_a \sim 285$ nm. En l'absence de trous celle-ci serait plus faible et probablement même inférieure à la rugosité engendrée par le tronçonnage qui était de $R_a \sim 250$ nm.

Ainsi, les analyses de la surface de l'échantillon révèlent un état de surface fortement dépendant du mode d'usinage employé. Pour s'affranchir de ceci et permettre et garantir un état de surface reproductible, les surfaces des échantillons sont polies avant la réalisation des tests d'oxydation.

3 Préparation des échantillons

3.1 Protocole de polissage

Un polissage sur une polisseuse automatique avec du papier abrasif de carbure de silicium (papier SiC) a été réalisé. Pour les échantillons usinés par électroérosion présentant des trous de quelques microns de

profondeur, un premier polissage grossier avec du papier SiC-500 a été réalisé afin d'éliminer 50µm d'épaisseur de matière. Ils ont ensuite suivis le même protocole de polissage que les échantillons tronçonnés.

Pour cela différentes étapes de polissage en diminuant progressivement la granulométrie du papier SiC ont été réalisées. Certains échantillons ont été polis jusqu'au grade 1200 en utilisant successivement les grades de papiers: 500, 800 puis 1200. D'autres échantillons ont suivis des étapes supplémentaires avec les papiers de grade 2400 et 4000 avant d'être ensuite polis à la pâte diamantée 1µm. Il a été choisi d'utiliser une force de polissage la plus faible possible (<5 daN) afin de limiter le plus possible l'écaillage de l'échantillon lors de la préparation de surface. Cette précaution a nécessité un temps de polissage plus long (~30 min/papier). Les échantillons ont ensuite été nettoyés aux ultrasons pendant 30 minutes dans un mélange acétone-éthanol (1 :1).

3.2 Caractérisation de l'état de surface

Un état de surface peut être qualifié par deux paramètres principaux: la rugosité et l'état d'écaillage. Afin de déterminer l'influence de ces deux paramètres sur la nature de la couche d'oxyde formée, il a été choisi de fabriquer différentes surfaces modèles :

- surface « non écaillée » et « non rugueuse »
- surface « non écaillée » et « rugueuse »
- surface « écaillée » et « non rugueuse »
- surface « écaillée » et « rugueuse »

La rugosité a été mesurée par interféromètre de Michelson (car cette technique présente l'avantage de pouvoir analyser l'échantillon sans imposer de contact physique avec celui-ci) et **le taux d'écaillage** a été caractérisé par des mesures de dureté de la surface par micro-indentation.

Les échantillons étudiés dits « **non écaillés et non rugueux** » ont été obtenus grâce à un polissage réalisé jusqu'à la pâte diamantée 1µm sous une très faible force (<5 daN). La Figure 28 présente le profil de micro-indentations de l'échantillon brut d'usinage (électro-érode) et celui des échantillons qualifiés de « non écaillés ».

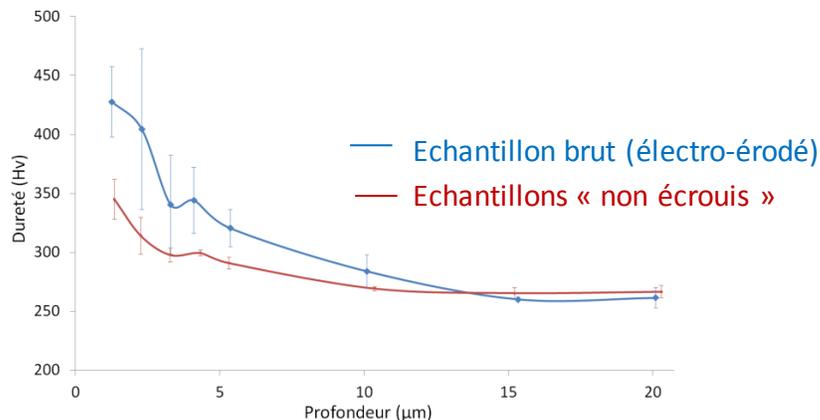


Figure 28 : Profil de micro-indentation des échantillons

On remarque que l'échantillon brut électro-érodé apparaît fortement écroui jusqu'à 15 µm de profondeur. La dureté en surface est de ~420 Hv et celle à cœur du matériau de ~260 Hv.

Les échantillons étudiés dits « non écrouis » présentent une dureté de surface de 350 Hv et une profondeur d'écrouissage de ~10 µm. L'écrouissage induit par le grain du papier apparaît négligeable car les analyses de micro-indentation n'ont pas montré de différence entre les échantillons. Néanmoins, il est possible que le grain du papier ait eu un effet sur l'écrouissage en extrême surface et que celui-ci ne soit pas observable par micro-indentation. L'ensemble de ces échantillons seront cependant qualifiés de «non écrouis ».

La rugosité obtenue expérimentalement suite à ce polissage est de $R_a = 10$ nm.

Des surfaces présentant des rugosités plus importantes ont été préparées de deux façons différentes :

- soit en suivant complètement le protocole tel que défini précédemment afin de former une surface de $R_a = 10$ nm puis en formant volontairement une surface plus rugueuse par simple contact avec un papier abrasif de carbure de silicium de granulométrie plus importante (grade 500). La surface présente alors une rugosité plus importante de $R_a = 90$ nm.
- soit en arrêtant le protocole de polissage présenté précédemment à une granulométrie supérieure (grade 1200) à celle imposée par la pâte diamantée 1 µm. Les surfaces ainsi formées ont un $R_a = 150$ nm.

Ces deux états de surface seront qualifiés de « non écrouis et rugueux ».

Le Tableau 4 présente la rugosité moyenne des échantillons « non écrouis » avant la réalisation des tests d'oxydation présentés dans le chapitre 3.

Référence échantillon	Brut Electro-érodé	Brut tronçonné	Echantillons "rugueux"			Echantillons "non rugueux"
R_a (nm)	285	250	150-200	90	70	10

Tableau 4: Rugosité (R_a) des échantillons avant essais mesurée par interféromètre de Michelson

Pour fabriquer la surface « écrouie non rugueuse », il a été choisi de fabriquer dans un premier temps une surface non rugueuse ($R_a = 10$ nm) puis dans un second temps de procéder à un laminage à froid. Cet ordre a été choisi car le procédé de laminage déforme les échantillons qui ne peuvent ensuite être polis. Les résultats obtenus ont montrés que la surface était bien écrouie mais que celle-ci présentait de plus une rugosité induite par le laminage de $R_a = 1,5$ µm. Par conséquent son étude a été abandonnée.

Concernant la surface « écrouie et rugueuse », il a été choisi d'utiliser l'échantillon brut électro-érodé qui présente une rugosité de $R_a = 285$ nm et une profondeur d'écrouissage de 15µm.

Finalement, le protocole de polissage a été défini de façon à maîtriser la rugosité du matériau avant les essais d'oxydation. Concernant l'état d'écrouissage, aucune conclusion catégorique ne peut être formulée mais le protocole de polissage a permis de se placer dans des conditions où l'on modifie de moins possible ce paramètre entre les échantillons.

4 Installations des essais de corrosion

4.1 Installation utilisée pour les essais de corrosion sous CO₂ à pression atmosphérique

Le dispositif expérimental CORALLINE permet d'effectuer des essais de corrosion à haute température sous flux gazeux et de réaliser des mélanges gazeux via une vanne microfuite. La composition de la phase gazeuse peut-être contrôlée et pilotée via deux sondes à oxygène placées en sortie de four (sonde O₂ Zirox®) et dans le four à proximité des échantillons (sonde O₂ Setnag®).

Le dispositif est également relié à un Chromatographe en Phase Gazeuse (CPG) de marque Orthodyne® placé en sortie de réacteur. La Figure 29 présente une photo et un schéma du dispositif CORALLINE ainsi qu'une photo de la vanne microfuite.

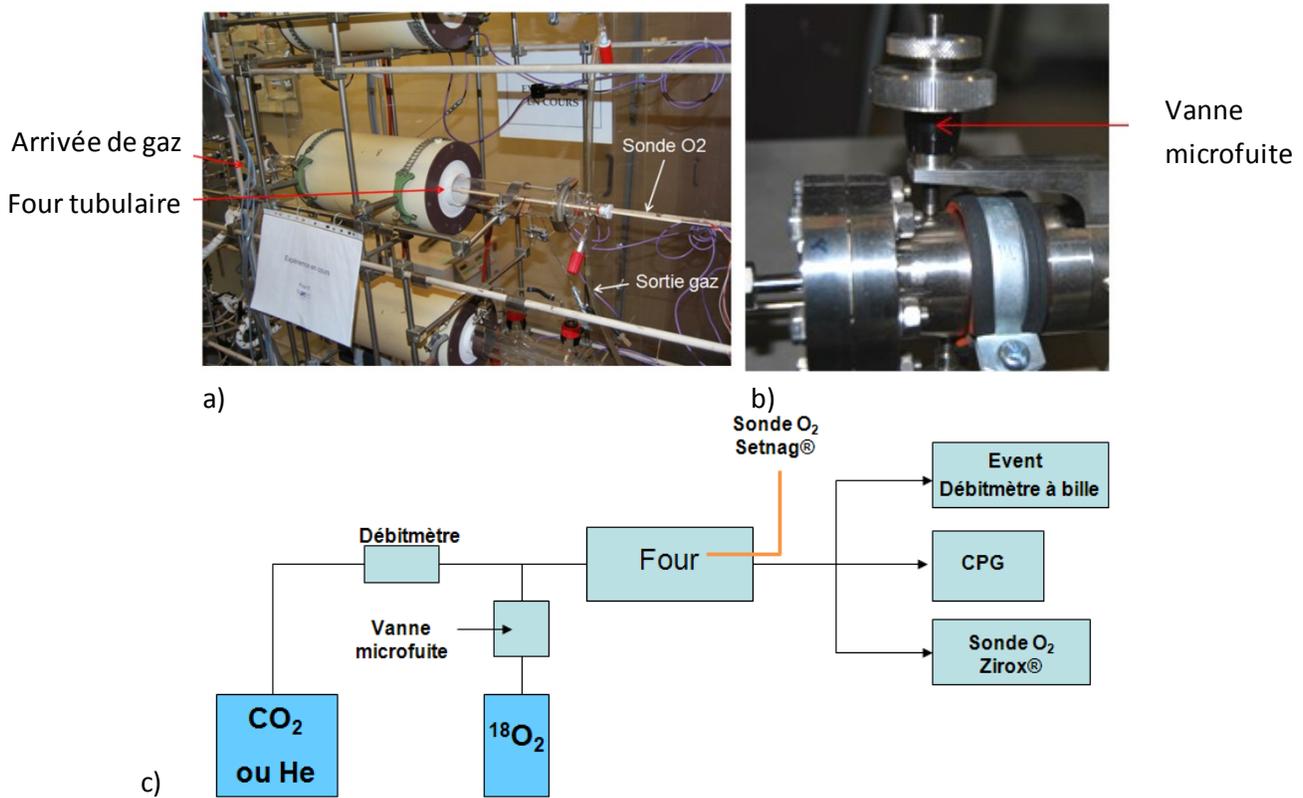


Figure 29: a) Photo de l'installation CORALLINE b) Photo de la vanne de microfuite et c) schéma de l'installation CORALLINE

Cette installation a été utilisée pour la majorité des essais d'oxydation réalisés à pression atmosphérique et à 550°C présentés dans le chapitre 3.

Par ailleurs quelques essais ont été réalisés dans des installations différentes :

- L'essai n°2 (Tableau 5) a été réalisé dans une thermobalance symétrique de marque Setaram (modèle A/TAG24)
- Les essais n°13 et n°14 (Tableau 5) de longues durées (5000 heures) ont été réalisés dans l'installation CORINTH présente au sein du laboratoire (chapitre3-partie 5.2).

4.2 Installation utilisée pour les essais de corrosion sous CO₂ à haute pression

Le dispositif expérimental COMACO a été développé au Laboratoire des Fluides Supercritiques et Membranes (LFSM) du CEA à Marcoule dans le cadre de l'étude du comportement des matériaux exposés au CO₂ à haute pression et haute température. Cette installation permet notamment la réalisation d'essais de corrosion à 550°C sous flux de CO₂ à 250bars. Dans ces conditions le CO₂ se présente alors sous forme supercritique. La Figure 30 présente une photo du dispositif COMACO.



Figure 30: Photos a) de l'installation COMACO et b) du four

5 Essais de corrosion réalisés

Comme le montre le Tableau 5, un essai est caractérisé par plusieurs paramètres :

- Nature de l'acier ;
- Rugosité de surface;
- Nature de l'installation utilisée;
- Nature du gaz lors de la rampe thermique ;
- Vitesse de la rampe thermique ;
- Durée de l'isotherme à 550°C ;
- Nature du gaz lors de l'isotherme ;
- Vitesse linéaire du gaz.

Il sera choisi la nomenclature suivante pour identifier les différents essais dans les chapitres suivants :

L'essai n°1 réalisé sur l'acier Fe-12Cr de rugosité initiale $R_a = 150$ nm oxydé dans un mélange de CO₂ contenant 70 μ bar d'O₂ à 550°C pendant 336 heures suite à une rampe thermique à 2°C/min et avec une vitesse linéaire de 0,2 cm.s⁻¹ sera noté : **Fe-12Cr- 150nm- CO₂+70 μ bar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 340h**

Tableau 5: Bilan des essais réalisés (exposés dans le chapitre 3). Chaque couleur est associée à une partie du chapitre 3 ou les essais sont mentionnés

Numéro de l'essai	Matériaux		Installation	Gaz	Programme			Vitesse linéaire (cm/s)
	Nature	Rugosité Ra (nm)			Condition montée	Isotherme		
						Vitesse (°C/min)	température (°C)	
1	Fe-12Cr	150	CORALLINE 1	CO ₂ +70μbar d'O ₂	2	550	336	0,17
2	Fe-12Cr	150	TAG	CO ₂ +1μbar d'O ₂	2	550	310	0,14
3	Fe-12Cr	150	CORALLINE 1	He+1μbar d'O ₂ (rampe thermique) + CO ₂ +70μbar d'O ₂ (isotherme)	2	550	300	0,17
4	Fe-12Cr	150	CORALLINE 1	CO ₂ +70μbar d'O ₂	2			0,45
5	Fe-12Cr	150	CORALLINE 1	CO ₂ +1μbar d'O ₂	2			0,45
6	Fe-12Cr	150	CORALLINE 1	He+1μbar d'O ₂	2			0,45
7	Fe-12Cr	150	CORALLINE 1	CO ₂ +70μbar d'O ₂	15			0,45
8	Fe-12Cr	150	CORALLINE 1	CO ₂ +70μbar d'O ₂	15	550°C	3,5	0,45
9	Fe-12Cr	150	CORALLINE 1	He+1μbar d'O ₂	15			0,45
10	Fe-12Cr	10 et 90	CORALLINE 2	CO ₂ +130μbar d'O ₂	2	550	10	0,45
11-a	Fe-12Cr	10	CORALLINE 2	CO ₂ +40μbar d'O ₂	2	550	2,5	0,35
11-b	Fe-12Cr	70	CORALLINE 2	CO ₂ +40μbar d'O ₂	2	550	2,5	0,35
11-c	Fe-12Cr	150-200	CORALLINE 2	CO ₂ +40μbar d'O ₂	2	550	2,5	0,35
12-a	Fe-12Cr	80	CORALLINE 2	He+1μbar d'O ₂	15	550	100	0,35
12-b	Fe-9Cr	80	CORALLINE 2	He+1μbar d'O ₂	15	550	100	0,35
13-a	Fe-12Cr	80	CORRINTH	CO ₂ +70μbar d'O ₂	2	550	5000	0,03
13-b	Fe-9Cr	80	CORRINTH	CO ₂ +70μbar d'O ₂	2	550	5000	0,03
14-a	Fe-12Cr préoxydé	80	CORINTH	CO ₂ +70μbar d'O ₂	T° immédiate à 550°C suite à préox	550	4900	0,03
14-b	Fe-9Cr préoxydé	80	CORINTH	CO ₂ +70μbar d'O ₂	T° immédiate à 550°C suite à préox	550	4900	0,03
15-a	Fe-12Cr	80	COMACO-250bar	CO ₂ +25000μbar d'O ₂	2	550	350	0,2
15-b	Fe-9Cr	80	COMACO-250bar	CO ₂ +25000μbar d'O ₂	2	550	350	0,2
16-a	Fe-12Cr préoxydé	80	COMACO-250bar	CO ₂ +25000μbar d'O ₂	2	550	350	0,2
16-b	Fe-9Cr préoxydé	80	COMACO-250bar	CO ₂ +25000μbar d'O ₂	2	550	350	0,2

6 Techniques de caractérisations

6.1 Matériau

6.1.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les images MEB des échantillons ont été effectuées sur un MEB-FEG Gemini, équipé d'un canon à émission de champ au CEA/DEN/DANS/DPC/SCCME.

6.1.2 Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)

Les analyses SDL ont été effectuées sur un modèle JY50S-GDS, développé par Jobin-Yvon au CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS, Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers avec la collaboration de Michel Tabarant.

Le principe de fonctionnement de la technique est présenté dans l'Annexe 1.

6.1.3 Raman

Les analyses Raman ont été effectuées sur un modèle LabRam HR, produit par Horiba-Jobin Yvon au CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS, Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers avec la collaboration de Michel Schlegel.

6.1.4 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Les analyses XPS ont été effectuées sur un spectromètre ThetaProbe à l'école des Mines de Saint-Etienne en collaboration avec Vincent Barnier. La source des rayons X incidents est la raie $K\alpha$ monochromatée de l'aluminium d'une énergie de 1486eV. La surface latérale analysée est un disque de 400 μ m de diamètre.

Le principe de fonctionnement de la technique et la technique de quantification utilisée sont présentées dans l'Annexe 2.

6.1.5 SIMS (Spectrométrie d'émission d'ions secondaires)

Les analyses SIMS ont été effectuées sur un modèle Cameca IMS 4F au CNRS de Meudon-Bellevue dans le Laboratoire de Physique des Solides et de Cristallogénèse (LPSC) avec la collaboration de François Jomard. Un faisceau d'ions primaires Cs^+ d'intensité 15 nA est accéléré sous une tension de 10 kV et bombarde une surface d'échantillon de 33x150 μ m² sous un angle d'incidence de 45°. Les spectres obtenus représentent l'évolution du nombre de coups associé à chaque masse analysée en fonction de la durée d'exposition au faisceau, proportionnelle à la profondeur abrasée.

6.2 Gaz

Deux types de sonde à oxygène ont été utilisés suivant les essais: une sonde O₂ Setnag® permettant la mesure in situ dans une gamme de température comprise entre 400-600°C et une sonde O₂ Zirox® permettant la mesure d'O₂ en sortie de four. L'avantage que présente la seconde sonde est de pouvoir mesurer les consommations ou production de gaz pendant la phase de montée en température avant que la température de 400°C (correspondant à la température minimale de fonctionnement de la sonde Setnag®) ne soit atteinte.

6.2.1 Fonctionnement de la sonde O₂

Le principe de fonctionnement présenté sur le schéma de la Figure 30 est commun aux deux sondes O₂.

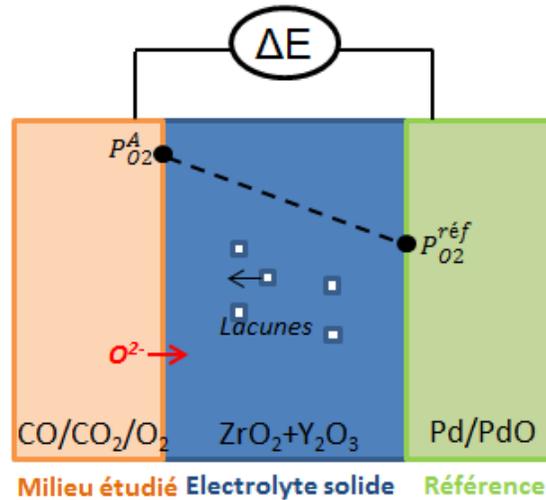


Figure 31:Schéma du principe de la mesure de la pO₂ par la sonde

La sonde est composée de deux électrodes (de platine en général) séparées par un électrolyte solide.

L'électrolyte solide est une zircone dopée à l'yttrium (ZrO₂+Y₂O₃) qui devient conductrice ionique pur à haute température. Elle permet ainsi la conduction des ions O²⁻ de part et d'autre des électrodes.

Une des électrodes est au contact du gaz à analyser alors que la seconde est exposée à un milieu de référence où la pression partielle en oxygène est connue (électrode dite de "référence"). La différence de potentiel, ΔE, mesurée entre les deux électrodes, est directement reliée aux pressions partielles d'oxygène présentes de part et d'autre de la sonde selon l'équation de Nernst :

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_{O_2}^A}{P_{O_2}^{ref}}\right)$$

Avec :

R = constante des gaz parfaits (8,314 J*mol⁻¹*K⁻¹)

T = température (K)

F = constante de Faraday (96485 C*mol⁻¹)

P_{O₂}^A = pression partielle en oxygène du milieu A (bar)

P_{O₂}^{ref} = pression partielle en oxygène de la référence (bar)

Ainsi, la connaissance de la pression partielle d'équilibre en oxygène (pO_{2,éq}) de la référence ainsi que la mesure de la différence de potentiel permet la détermination de la pO₂ du gaz étudié.

6.2.2 Sonde O₂ Setnag®

La sonde O₂ Setnag® utilisée est composée d'une référence interne de Pd/PdO. Cette sonde présente l'avantage d'être placée à proximité de l'échantillon dans le four, ce qui permet de rendre compte de l'activité de l'échantillon lors des tests d'oxydation. Cependant, elle ne fonctionne que lorsque la conductivité ionique de l'électrolyte est importante, c'est-à-dire à haute température (>400°C), autrement dit elle ne permet pas de suivre l'évolution de la composition de la phase gazeuse lors de la rampe thermique. La Figure 31 présente une photo de la sonde O₂ Setnag® utilisée.



Figure 32: Photo de la sonde Setnag®

6.2.3 Sonde O₂ Zirox®

La sonde O₂ Zirox® est basée sur le même principe de fonctionnement que la sonde O₂ Setnag®. Les différences concernent principalement la nature de la référence qui est dans le cas de la sonde Zirox® de l'air ainsi que le système déporté de la mesure de pO₂. En effet la sonde Zirox est placée dans un minifour qui fonctionne en continu à 750°C. Le gaz à analyser est envoyé dans le minifour où la mesure de pO₂ s'opère. La Figure 33 présente une photo de la sonde O₂ Zirox® utilisée.



Figure 33: Photo de la sonde O₂ Zirox®

Ce système présente l'avantage de mesurer en continu la pO₂ au cours de l'essai et cela même lors de la rampe thermique. Cependant cette mesure s'effectue à 750°C. Ainsi, la pO₂ mesurée dans la phase gazeuse peut-être différente de celle à la température d'essai.

7 Analyses de la phase gazeuse

7.1 Informations délivrées par la sonde O₂

Afin de déterminer quelle information nous donne la sonde, une étude spécifique avec des mélanges gazeux de composition connue a été réalisée. Pour cela, des mélanges étalons composés de CO₂ contenant 1000 μbar de CO et d'hélium contenant 30 μbar de CO et 10 μbar d'O₂ ont été utilisés. Les mesures expérimentales de la PO₂ via les sondes O₂ Setnag® et Zirox® ont alors été comparées avec les calculs d'équilibre thermodynamique.

Le détail des calculs thermodynamiques est présenté dans l'encadré ci-dessous.

Calcul de la PO_{2,éq} dans CO₂ pur :

Soit la réaction $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$

$$K = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}^{1/2} P_{CO}}$$

Or : $P_{CO} = 2P_{O_2}$ (hypothèse d'un gaz CO₂ pur)

D'où :

$$K = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}^{1/2} * 2P_{O_2}}$$

$$P_{O_2,éq} = \left(\frac{P_{CO_2}}{2K}\right)^{2/3} \quad (\text{Eq. 1})$$

Calcul de la PO_{2,éq} dans le cas du mélange CO₂/CO :

Soit la réaction $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$

$$K = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}^{1/2} P_{CO}}$$

$$P_{O_2,éq} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}K}\right)^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec :

$P_{O_2,éq}$: pression partielle d'équilibre en O₂ (bar)

P_{CO_2} : pression partielle d'équilibre en CO₂ (bar)

P_{CO} : pression partielle d'équilibre en CO (bar)

K : constante d'équilibre associée à la réaction $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ déterminée par le logiciel HSC

Calcul de la $p_{O_2, \text{éq}}$ dans le cas du mélange $CO_2/CO/O_2$:

Afin de vérifier si la réaction entre CO, O₂ et CO₂ est thermodynamiquement possible, l'enthalpie libre ΔG^0 de la réaction $CO + 1/2 O_2 = CO_2$ a été calculé en fonction de la température. Les résultats sont présentés en Figure 34.

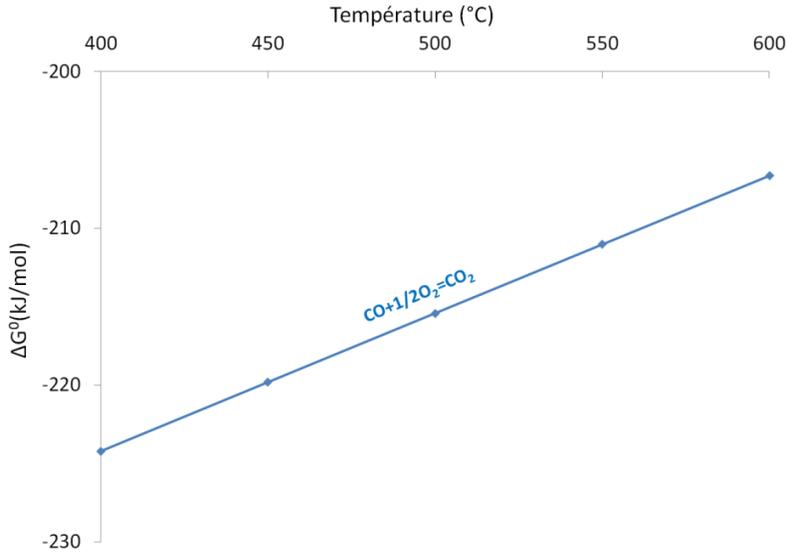


Figure 34: Enthalpie libre de la réaction $CO + 1/2 O_2 = CO_2$, calculée à partir du logiciel HSC

On remarque que quelque soit la température comprise entre 400 et 600°C, l'enthalpie libre ΔG^0 de la réaction $CO + 1/2 O_2 = CO_2$ est négatif. Ceci signifie que pour cette gamme de température la réaction est thermodynamiquement possible. Le Tableau 6 présente l'avancement de la réaction en fonction des teneurs initiales en O₂ et CO de la phase gazeuse.

	Avancement (mol)	CO	+	$\frac{1}{2} O_2$	=	CO ₂
Etat initial	x=0	n_{CO}^i		$n_{O_2}^i$		$n_{CO_2}^i$
Etat final	x	a-x		b-1/2x		c+x

Tableau 6: Tableau d'avancement général associé à la réaction $CO + 1/2 O_2 = CO_2$

Ainsi, on remarque que selon les teneurs en CO et O₂ initiales, la $p_{O_2, \text{éq}}$ du mélange CO₂/CO/O₂ peut être définies par différents équilibres chimiques :

Pour $n_{CO}^i > \frac{1}{2} n_{O_2}^i$, la $p_{O_2, \text{éq}}$ du mélange CO₂/CO/O₂ est définie par l'équilibre entre CO/CO₂

(car tout l'O₂ a réagi)

$$\text{soit d'après } P_{O_2, \text{éq}} = \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 2}) \quad P_{O_2, \text{éq}} = \left(\frac{P_{CO_2}}{(a-2b) \cdot K} \right)^2$$

Avec :

n_{CO}^i : quantité de CO présent dans la phase gazeuse à l'état initial

$n_{O_2}^i$: quantité d'O₂ présent dans la phase gazeuse à l'état initial

$P_{O_2, \text{éq}}$: pression partielle d'équilibre en O_2 (bar)
 $P_{CO_2, \text{éq}}$: pression partielle d'équilibre en CO_2 (bar)
 K : constante d'équilibre associée à la réaction
 b : quantité d' O_2 présente dans la phase gazeuse à l'état initial (bar)
 a : quantité de CO présent dans la phase gazeuse à l'état initial (bar)

Pour $n_{CO}^i < n_{O_2}^i$, la $p_{O_2, \text{éq}}$ du mélange $CO_2/CO/O_2$ est définie par l'équilibre entre O_2/CO_2
 (car tout le CO a réagi)

soit : $P_{O_2, \text{éq}} = b - \frac{1}{2} \quad (\text{Eq. 3})$

Les résultats des calculs thermodynamiques de la $PO_{2, \text{éq}}$ en fonction des équilibres considérés sont présentés sur la Figure 35 par des lignes pointillées. Sur la même figure, sont reportés par des marqueurs les mesures expérimentales de la PO_2 par les sondes O_2 Setnag® (à 550°C) et Zirox® (à 750°C).

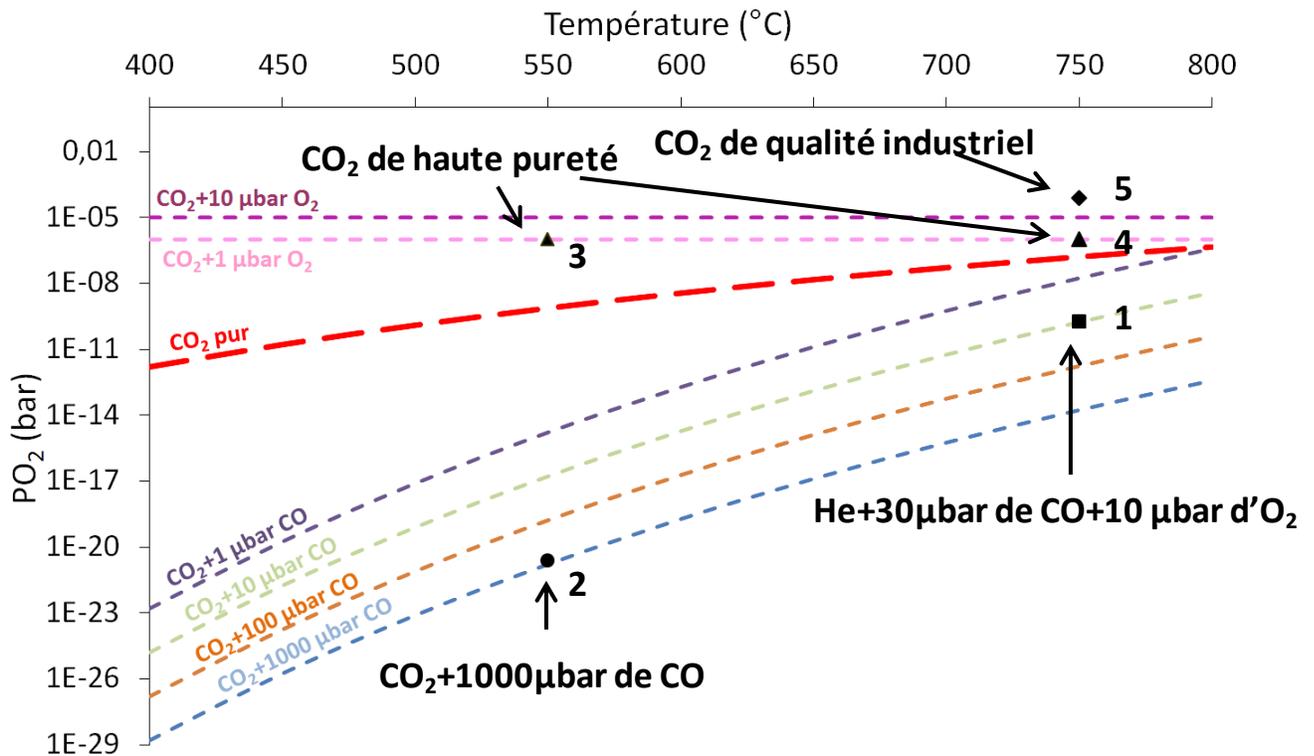


Figure 35: Pression partielle d'équilibre en oxygène en fonction de la température pour différents mélange gazeux de CO_2 -a) calculée en ligne pointillée -b) mesurée expérimentalement par la sonde Setnag® (marqueurs 2 et 3) par la sonde Zirox® (marqueurs 1,4 et 5)

Les calculs de $PO_{2, \text{éq}}$ pour les mélanges gazeux composés de CO_2 et CO montrent que plus la teneur en CO du mélange augmente et plus sa $PO_{2, \text{éq}}$ diminue. A 550°C, la $p_{O_2, \text{éq}}$ du mélange de CO_2 contenant 1μbar de CO est de $1,6 \cdot 10^{-15}$ bar alors que celle du mélange contenant une teneur en CO plus importante de 1000μbar est de $2,4 \cdot 10^{-21}$ bar.

Il est important de souligner que **la pO_2 mesurée par la sonde à oxygène dans un mélange de CO_2 contenant 1000 μbar de CO est égale à la $pO_{2\text{éq}}$ du mélange** (Figure 35-point2).

Afin de confirmer si la sonde à oxygène indique bien la $pO_{2\text{éq}}$ de la phase gazeuse, une mesure de la pO_2 du mélange étalon composé d'hélium contenant 30 μbar de CO et 10 μbar d' O_2 a été réalisée. La pO_2 mesurée est de $1,7 \cdot 10^{-10}$ bar. Cette valeur **correspond à l'équilibre thermodynamique entre CO_2 et 10 μbar de CO** . Ce nouveau mélange est obtenu en considérant une réaction totale entre CO et O_2 tel que le définit la thermodynamique (Figure 34). Le tableau d'avancement de la réaction est présenté dans le Tableau 7.

	Avancement (μbar)	CO	+	$\frac{1}{2}O_2$	=	CO_2
Etat initial	$x=0$	30		10		0
En cours de réaction	x	$30-x$		$10-1/2x$		x
Etat final	$x_{\text{max}}=20$	10		0		20

Tableau 7: Tableau d'avancement de la réaction $CO+1/2 O_2=CO_2$

Ainsi, **la pO_2 mesurée par la sonde correspond bien à la $pO_{2\text{éq}}$ du mélange gazeux.**

La question qui se pose à présent est de savoir où a lieu cette réaction chimique : dans le gaz ou sur la sonde ?

Afin de répondre à cette question, un échantillon du gaz composé d'hélium contenant 30 μbar de CO et 10 μbar d' O_2 analysé par la sonde O_2 a également été analysé par CPG en sortie de four. Le chromatogramme est présenté en Figure 36.

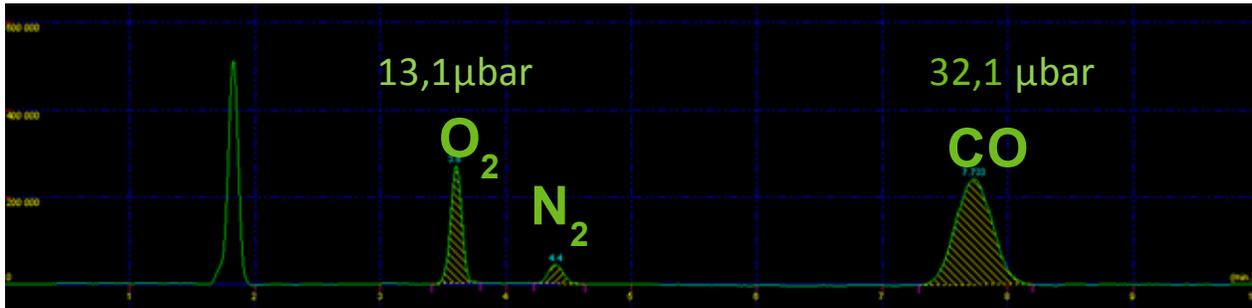


Figure 36: Chromatogramme du mélange gazeux composé d'hélium, de 30 μbar de CO et 10 μbar d' O_2 enregistré à 550°C

Des analyses de gaz après passage dans le four pour des températures allant jusqu'à 600°C montrent que les 10 μbar d' O_2 et 30 μbar de CO sont toujours présents dans la phase gazeuse, bien que la sonde indique une pO_2 égale à la $pO_{2\text{éq}}$ entre CO_2 et 10 μbar de CO .

Le pic de N_2 suggère la présence d'une fuite sur la ligne confirmé par la teneur en O_2 de 13,1 μbar qui est légèrement supérieure à la composition de la bouteille étalon (~10 μbar).

Ce résultat montre clairement que la réaction identifiée précédemment n'a pas lieu dans la phase gazeuse mais seulement sur la sonde.

Le résultat suggère donc une cinétique de réaction dans la phase gazeuse lente. Un catalyseur est donc nécessaire pour faciliter les réactions entre les espèces gazeuses. Le Pt présent à la surface de la sonde doit probablement jouer ce rôle.

7.2 Gaz utilisés

Les bouteilles de gaz utilisées dans les essais sont fournies par MESSER®. Il s'agit de bouteilles de CO₂ industriel de pureté 99,995% et de CO₂ de qualité supérieure de pureté 99,9995%. Des essais d'oxydation sous hélium de haute pureté (99,9999%) ont également été effectués. Le fournisseur précise que ses bouteilles contiennent en très faible quantité les impuretés suivantes : H₂O, O₂, CO et CH₄ et que O₂ constitue l'impureté majeure.

Par ailleurs, des mélanges gazeux de CO₂ contenant 40 µbar et 130 µbar d'O₂ ont été réalisés sur l'installation CORALLINE via la vanne microfuite présentée sur la Figure 29-b.

Les mesures de la pO_{2éq} des bouteilles de CO₂ fournis par MESSER et utilisés dans le cadre des essais de corrosion (chapitre 3) ont alors été effectués (Figure 35-pointés 3, 4 et 5). On remarque que pour le CO₂ de haute pureté (Figure 35-pointés 3 et 4), la PO_{2éq} est de 1 µbar. Elle est donc imposée par la teneur en O₂ impuretés présente dans CO₂. N'ayant pas accès à la teneur en CO impuretés mais sachant d'après les indications du fournisseur qu'elle est négligeable devant celle de O₂, nous considèrerons par la suite que ce CO₂ contient 1 µbar d'O₂.

Concernant le CO₂ de qualité industriel (Figure 35-pointés 5), on remarque que sa PO_{2éq} est de 70 µbar, ce qui signifie qu'elle est imposée par la teneur en O₂ impuretés. Cette teneur est supérieure à celle que présente le CO₂ de plus haute pureté. Comme précédemment n'ayant pas accès à la teneur en CO impuretés du CO₂ industriel mais sachant d'après les indications du fournisseur qu'elle est négligeable devant celle de O₂, nous considèrerons par la suite que ce CO₂ contient 70 µbar d'O₂.

CHAPITRE III : OXYDATION D'UN ACIER FE-12CR DANS DU CO₂ DE DIFFERENTES PURETES A 550°C

1 Introduction

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de l'étude du comportement en corrosion de l'acier Fe-12Cr dans le CO₂ de différentes puretés. La majorité des essais ont été réalisés à pression atmosphérique car il a été montré que le mécanisme d'oxydation des aciers ferrito-martensitiques ne dépendait pas de la pression totale [12]. Afin de valider l'ensemble des résultats à plus haute pression (250 bars), une nouvelle installation permettant la réalisation d'essais de corrosion sous flux de CO₂ supercritique a été développée au sein du Laboratoire des Fluides Supercritiques et Membranes (LFSM) du CEA à Marcoule. Les résultats d'oxydation à haute pression sont présentés en fin de ce chapitre.

Les expériences menées ont pour objectifs :

- d'étudier le comportement en corrosion de l'acier Fe-12Cr dans le CO₂ à 550°C et vérifier si son comportement est similaire à celui de l'acier Fe-9Cr proposé dans la littérature;
- d'identifier l'effet des impuretés oxydantes (O₂, H₂O) présentes dans le CO₂ sur le mécanisme d'oxydation ;
- d'étudier l'influence de la rampe thermique (°C/min) et de la pureté du CO₂ lors des premiers instants d'oxydation sur la nature de l'oxyde formé ;
- d'étudier l'influence de l'état de surface sur la nature de l'oxyde formé ;
- de vérifier si le comportement à pression atmosphérique est valable à 250 bars dans du CO₂ à l'état supercritique ;
- d'évaluer l'efficacité d'une préoxydation des aciers Fe-9/12Cr sur le comportement en corrosion sous CO₂.

2 Influence de la teneur en O₂ présente dans la phase gazeuse CO₂ sur la nature de l'oxyde formé

2.1 Oxydation d'un acier Fe-12Cr dans le CO₂ contenant 70µbar d'O₂ à 550°C

2.1.1 Résultats expérimentaux

L'échantillon utilisé dans le cadre de cette étude provient de la coulée 1 de l'acier industriel Fe-12Cr (chapitre2-Tableau 3). Il a été obtenu à partir d'un tube coupé en tranche (chapitre2-Figure 23-a).

Avant le test d'oxydation, celui-ci a été poli au papier SiC 1200 : les deux faces principales ont été polies en mode automatique alors que les bords ont nécessités un polissage manuel. Seul le bord concave n'a pas été poli (chapitre2Figure 23-a). La rugosité des surfaces principales après polissage déterminée par Michelson est d'environ Ra =150 nm alors qu'à l'état brut elle était de Ra =250 nm.

La teneur en H₂O a été mesurée par un hygromètre capacitif. Son suivi a montré qu'elle n'évolue pas au cours de l'essai. Elle est d'environ 0,7 µbar.

L'image suivante présente la photo de l'échantillon suite à un essai d'oxydation réalisé à 550°C sous CO₂ contenant 70µbar d'oxygène (chapitre2-Tableau 5-essai n°1).



Figure 37: Photo des deux faces de l'échantillon après le test de corrosion n°1 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+70μbar d'O₂- 2°C/min - 550°C- 340h

L'oxyde formé à la surface de cet échantillon apparaît opaque, homogène et continu sur toute la surface. De plus, aucun écaillage de la couche d'oxyde n'est observable (Figure 37). La prise de masse déterminée grâce aux pesées de l'échantillon avant et après oxydation est de 3,36 mg/cm².

La Figure 38 est l'image MEB-FEG d'une coupe transverse polie de l'oxyde formé obtenue en électrons rétrodiffusés.

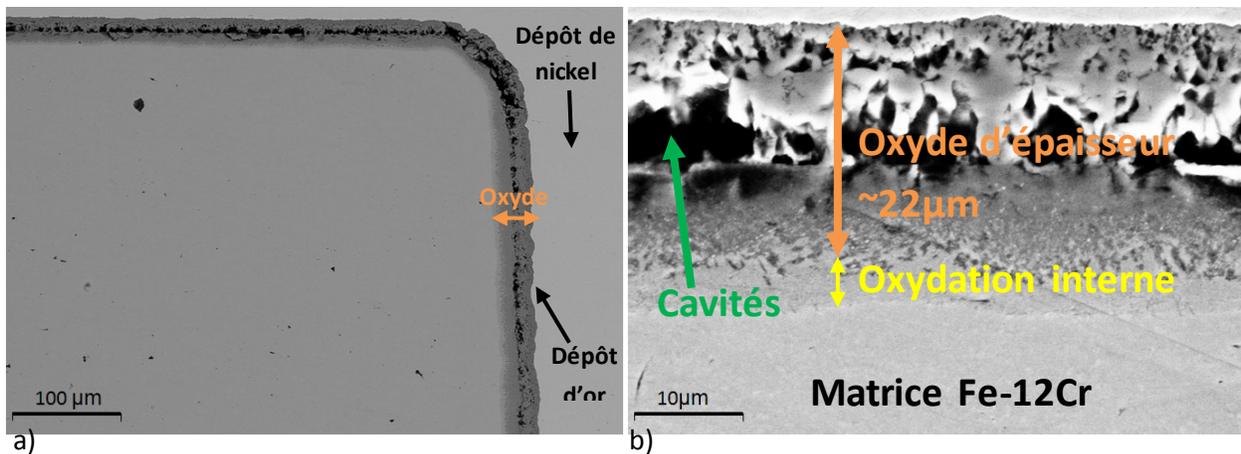


Figure 38 : Images MEB-FEG d'une coupe transverse d'un échantillon suite au test de corrosion n°1 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+70μbar d'O₂- 2°C/min - 550°C- 340h

La Figure 38-a montre que l'oxyde s'est développé sur toute la surface. De plus, la Figure 38-b révèle une structure duplexe de l'oxyde contenant de nombreux trous. Par ailleurs, l'oxyde formé a une épaisseur d'environ 22μm (Figure 38-b).

Une analyse de spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) a été réalisée afin de déterminer le profil de concentration élémentaire en fonction de la profondeur d'abrasion. Le profil SDL est présenté sur la Figure 39.

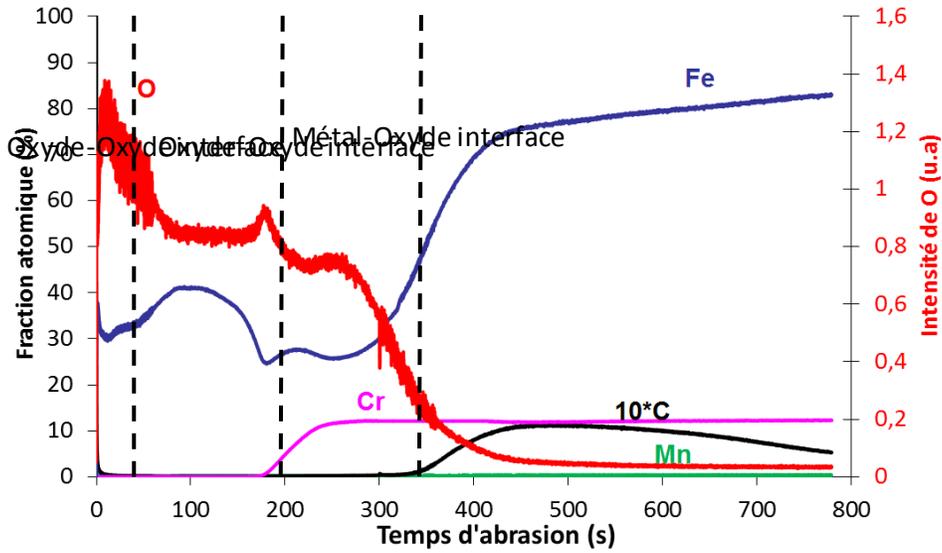


Figure 39: Profil SDL de l'échantillon suite au test de corrosion n°1 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+70μbar d'O₂- 2°C/min - 550°C- 340h

Le profil SDL révèle la présence d'un oxyde duplex: la couche externe est composée d'un oxyde de fer alors que la couche interne est composée d'un oxyde de chrome et de fer. La couche externe d'oxyde de fer apparait également duplex avec une zone externe riche en oxygène et plus pauvre en fer. Elle est probablement composée de Fe₂O₃ et de Fe₃O₄.

L'analyse de ce profil permet de mettre en évidence l'absence d'enrichissement en chrome au sein de l'oxyde interne ainsi qu'un fort enrichissement en carbone sous la couche d'oxyde. La teneur maximale en carbone est de 1,2 at% contre 0,5 at% dans la matrice. Il est intéressant de constater que les points d'inflexion entre le Fe et le C ne coïncident pas : il se pourrait que celui-ci corresponde à la zone d'oxydation interne mise en évidence sur la Figure 38. De plus, sachant que la vitesse d'abrasion dans la couche d'oxyde est de 0,074 μm/s (Annexe 1), il est possible d'estimer suite à l'analyse SDL l'épaisseur de la couche d'oxyde à environ 25 μm après 336 heures d'oxydation, ce qui est à peu près égal au 22 μm mis en évidence par l'image MEB présentée Figure 38. De plus, il est intéressant de remarquer que l'épaisseur de l'oxyde interne est très proche de celle de l'oxyde externe.

Des analyses Raman sur une coupe transverse ont été effectuées afin de déterminer la nature des différents oxydes révélés. Les résultats sont présentés sur la Figure 40.

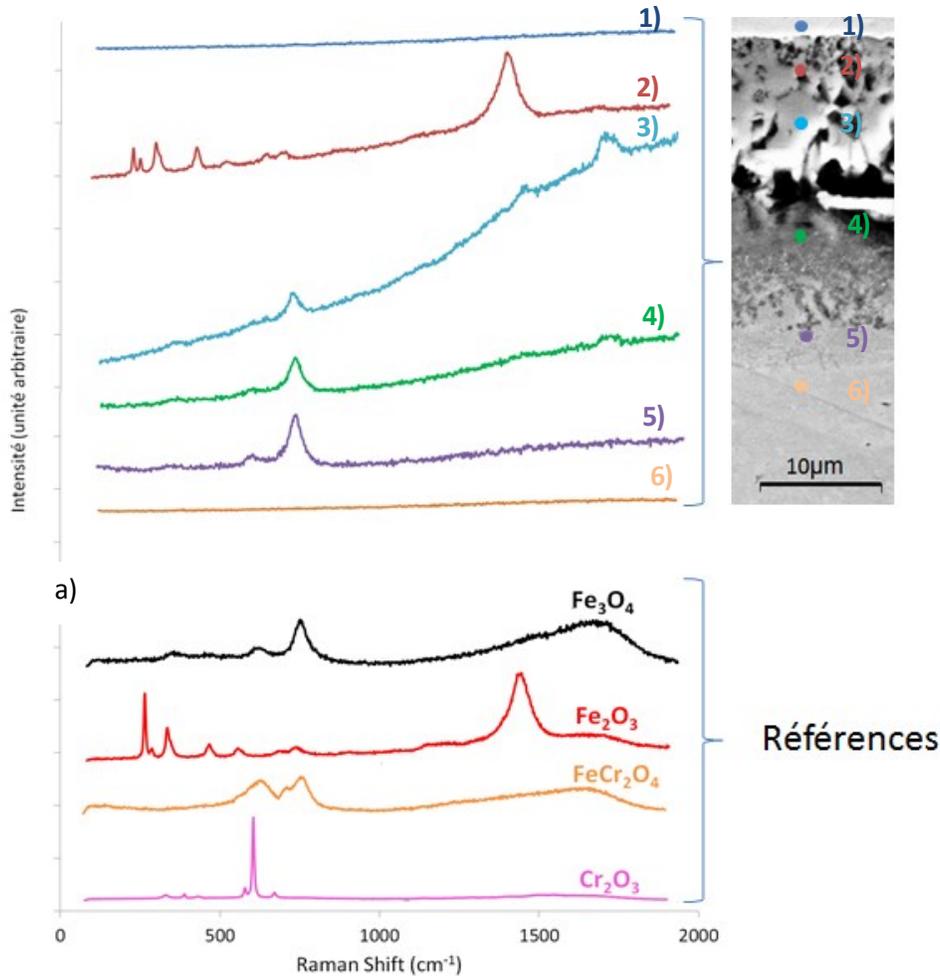


Figure 40 : a) Profils Raman des différentes zones identifiées sur le cliché MEB de l'échantillon suite au test de corrosion n°1 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+70μbar d'O₂- 2°C/min - 550°C- 340h et en b) Profil Raman des références

Les analyses Raman sur différentes zones de la coupe transverse de l'échantillon ont été réalisées afin de déterminer la nature des différents oxydes.

- Le profil 1) enregistré sur le nickel a servi de point de départ dans l'enregistrement du programme en mode « linescan » des différents profils Raman.
- Le profil 2) révèle la présence de Fe₂O₃ en extrême surface (ce profil est similaire à celui de la référence de Fe₂O₃).
- Le profil 3) révèle la présence d'un composé qui pourrait être soit Fe₃O₄ soit l'oxyde spinelle FeCr₂O₄. Le profil Raman de ces deux composés étant très proche, il est difficile de les distinguer par cette technique. Cependant, les résultats SDL (Figure 39) ont révélé la présence exclusive de fer d'oxygène dans cette zone, ce qui nous permet de conclure sur la contribution de Fe₃O₄.
- Le profil 4) enregistré dans l'oxyde interne, révèle la présence de pics pouvant être assimilés à Fe₃O₄ ou/et à FeCr₂O₄. Sur le profil SDL présenté en Figure 39, on remarque la présence de fer et de chrome dans cette zone, ce qui suggère alors la présence d'un spinelle de type Fe_{3-x}Cr_xO₄.
- Le profil 5) enregistré dans la zone d'oxydation interne révèle également la présence d'un oxyde spinelle de type Fe_{3-x}Cr_xO₄.

Comme il a été observé par les analyses Raman la présence d'un spinelle de type Fe_{3-x}Cr_xO₄ au sein de l'oxyde interne, il est possible de déterminer sa stœchiométrie à partir des analyses SDL quantitatives (Figure 39):

$$Cr \text{ at\%} = \frac{x}{7} * 100$$

$$x = 0,77$$

Ainsi, l'oxyde spinelle formé à la surface de l'acier Fe-12Cr est de la forme Fe_{2,23}Cr_{0,77}O₄, ce qui est légèrement supérieur à celui formé à la surface de l'acier Fe-9Cr placé dans les mêmes conditions qui est de la forme Fe_{2,3}Cr_{0,7}O₄ [48].

Le suivi en continu de l'évolution de la pression partielle d'équilibre en oxygène (pO_{2éq}) via une sonde O₂ placée à proximité de l'échantillon est présenté Figure 41.

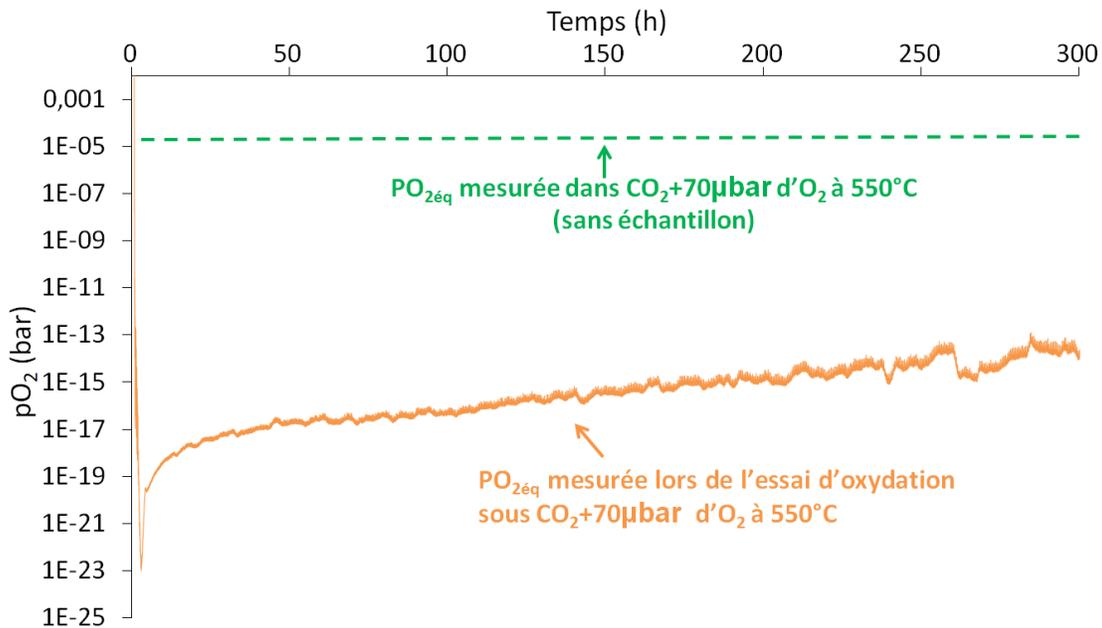
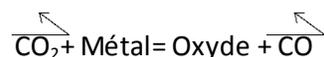


Figure 41 : Evolution de la pression partielle d'équilibre en oxygène PO_{2éq} lors du test de corrosion n°1 : Fe-12Cr- 150nm-CO₂+70μbar d'O₂- 2°C/min - 550°C- 340h (en orange) et PO_{2éq} dans CO₂ +70μbar de O₂ à 550°C et 0,17 cm/s sans échantillon (en vert)

On peut observer sur la Figure 41 que la pression partielle d'équilibre en oxygène évolue pendant le test d'oxydation (courbe orange). Au début du test, elle chute fortement jusqu'à 10⁻²³ bar. Cette valeur est caractéristique d'une pression partielle d'équilibre d'oxygène imposée par un équilibre CO₂/CO (chapitre2-Figure 35). Lors du test de corrosion, la pression partielle d'oxygène augmente ensuite jusqu'à environ 10⁻¹³ bar. Cette valeur correspond à une pression partielle d'équilibre en oxygène toujours imposée par un équilibre entre CO₂/CO. Cela signifie qu'à tout moment P_{CO} est supérieur à P_{O₂} impuretés présentes dans le gaz. Ce CO est probablement issu de la réaction d'oxydation de l'échantillon par le CO₂ selon la réaction suivante :



Ainsi le CO₂ réagirait avec un élément métallique pour former un oxyde et du CO serait formé et évacué dans la phase gazeuse.

BILAN

L'oxyde formé à la surface de l'acier Fe-12Cr placé dans le CO₂ contenant 70μbar d'oxygène présente une structure duplexe composée d'un oxyde de fer en externe de type Fe₃O₄ et d'un spinelle Fe_{2,23}Cr_{0,77}O₄ en interne. La structure de cet oxyde est similaire à celle formée à la surface de l'acier Fe-9Cr placé dans les mêmes conditions. De plus, il est important de constater que l'oxyde formé est épais puisqu'il est d'environ 25μm après 336 heures d'oxydation.

2.1.2 Identification de l'espèce oxydante : calculs de bilan de matière

Afin d'identifier la nature de l'espèce oxydante dans le cas de la formation de l'oxyde sous CO₂ contenant 70μbar de O₂, des calculs de bilan de matière ont été effectués.

Calcul de la quantité d'oxygène nécessaire à la formation de la couche d'oxyde :

On sait (expérimentalement) que la prise de masse de l'échantillon est de 0,0188 g.

$$N(O) = m(O) \cdot N_A / M(O)$$

D'où:

$$N(O) = 0,019 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} / 16 = 7,08 \cdot 10^{20} \text{ at d'oxygène}$$

Calcul de la quantité totale d'oxygène N(O) provenant de CO₂:

Hypothèses :

- J_{gaz} : Débit du gaz : 15L/h
- V_m : volume molaire du gaz : 24 L/mol
- X(O₂) : Quantité de CO₂ présente dans la phase gazeuse : ~1bar
- Durée de l'essai : 340h

$$N(O) = 2 \cdot N_A \cdot J_{\text{gaz}} / V_m \cdot x(O_2) \cdot t$$

$$N(O) = 2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 15 / 24 \cdot 1 \cdot 340 = 2,6 \cdot 10^{26} \text{ at d'oxygène}$$

⇒ Une oxydation par apport d'oxygène provenant exclusivement de CO₂ est possible

Calcul de la quantité totale d'oxygène provenant des impuretés O₂ présentes dans la phase gazeuse :

Hypothèses :

- X(O₂) : Quantité d'O₂ impuretés présentes dans CO₂: 70μbar

$$N(O) = 2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 15 / 24 \cdot 70 \cdot 10^{-6} \cdot 340 = 1,8 \cdot 10^{22} \text{ at d'oxygène}$$

⇒ Une oxydation par apport d'oxygène provenant exclusivement d'O₂ est également possible

BILAN

Les calculs de bilan de matière montrent qu'une oxydation exclusivement par O₂ impuretés est possible. Cependant, le fort dégagement de CO et la mesure de la pression partielle d'équilibre en oxygène du gaz de référence suggèrent une forte contribution de CO₂ dans l'établissement de la couche d'oxyde.

2.1.3 Identification de l'espèce oxydante : essais sous marqueurs isotopiques

Afin de déterminer la nature de la molécule oxydante dans le mélange gazeux composé de CO₂ et d'O₂ (CO₂+O₂), un essai d'oxydation utilisant un marqueur isotopique ¹⁸O₂ a été réalisé. L'objectif est de déterminer l'origine de l'oxygène présent dans la couche d'oxyde formée sous C¹⁶O₂+¹⁸O₂.

La Figure 42 représente le rapport isotopique $\frac{^{18}\text{O}}{^{18}\text{O}+^{16}\text{O}}$ mesuré par SIMS en fonction du temps d'abrasion pour l'oxyde formé dans un mélange de CO₂ contenant ¹⁸O₂ (en rouge). Le rapport isotopique naturel est présenté en bleu pour comparaison. Cette valeur a été vérifiée expérimentalement sur un échantillon oxydé dans un mélange CO₂+O₂ sans marqueur isotopique. La position des interfaces oxyde/oxyde et métal/oxyde a été déterminée à partir des profils de éléments métalliques non présentés sur la Figure 42.

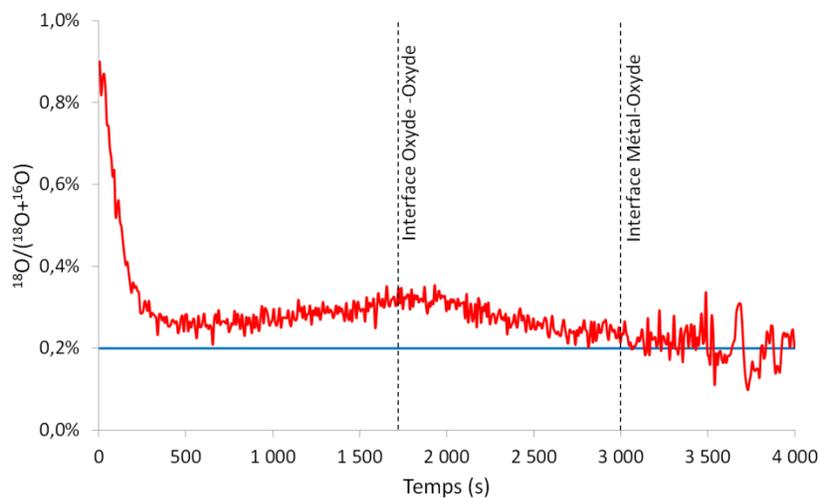


Figure 42 : Evolution du rapport $\frac{^{18}\text{O}}{^{18}\text{O}+^{16}\text{O}}$ mesuré par SIMS en fonction du temps d'abrasion au sein d'une grosse couche d'oxyde formé dans CO₂ contenant ¹⁸O₂ (en rouge) ; Rapport isotopique naturel de ¹⁸O₂ (en bleu)

On remarque que la teneur en oxygène O¹⁸ dans la couche d'oxyde est comprise entre 0,2% et 0,9%. Cette valeur est très proche de l'abondance naturelle de ¹⁸O₂ par rapport à celle de ¹⁶O₂ qui est de 0,2%.

On peut donc en déduire que la majorité de l'oxygène présent dans la couche d'oxyde est de ¹⁶O, autrement dit que celui-ci provient essentiellement de l'oxydation par C¹⁶O₂.

Néanmoins, on peut remarquer un léger enrichissement en ¹⁸O en extrême surface et vers 1700s d'abrasion. L'enrichissement en extrême surface pourrait s'expliquer soit par l'édification de couche par ¹⁸O ou par un échange isotopique alors que celui constaté vers 1700 s suggère une réactivité de ¹⁸O₂ dès les premiers instants d'oxydation. En effet, si l'on suppose un mécanisme d'oxydation similaire entre les aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr, il est possible d'assimiler l'interface oxyde/oxyde à la surface initiale.

L'analyse SIMS de l'oxyde non protecteur formé sous CO₂ contenant de ¹⁸O₂ isotopique révèle la présence majoritaire d'¹⁶O au sein de la couche d'oxyde. Ce résultat montre que l'oxyde est principalement formé par CO₂.

2.2 Oxydation d'un acier Fe-12Cr dans le CO₂ contenant 1 µbar d'O₂ à 550°C

2.2.1 Résultats expérimentaux

Les essais d'oxydation présentés dans cette partie ont été réalisés en utilisant du CO₂ industriel de haute pureté. La quantité d'oxygène impureté présente dans la phase gazeuse est beaucoup plus faible : 1 µbar au lieu de 70 µbar.

L'échantillon testé est identique à celui étudié sous 70 µbar : la rugosité de ses faces est de 150nm alors que celle de la tranche concave similaire à l'état brut est de 250 nm.

La teneur en H₂O a été mesurée par un hygromètre capacitif. Son suivi a montré qu'elle n'évolue pas au cours de l'essai. Elle est d'environ 0,1µbar.

Sur la figure 8 est présentée en trait continu l'évolution de la prise de masse en fonction du temps d'oxydation réalisé sous CO₂ contenant 1 µbar d'O₂ dans une thermobalance symétrique SETARAM (chapitre2-Tableau 15-essai n°2). A titre de comparaison, la prise de masse en fin d'essai réalisé sous CO₂ contenant 70 µbar d'O₂ (présentée dans la partie 2.1) est présentée par un carré.

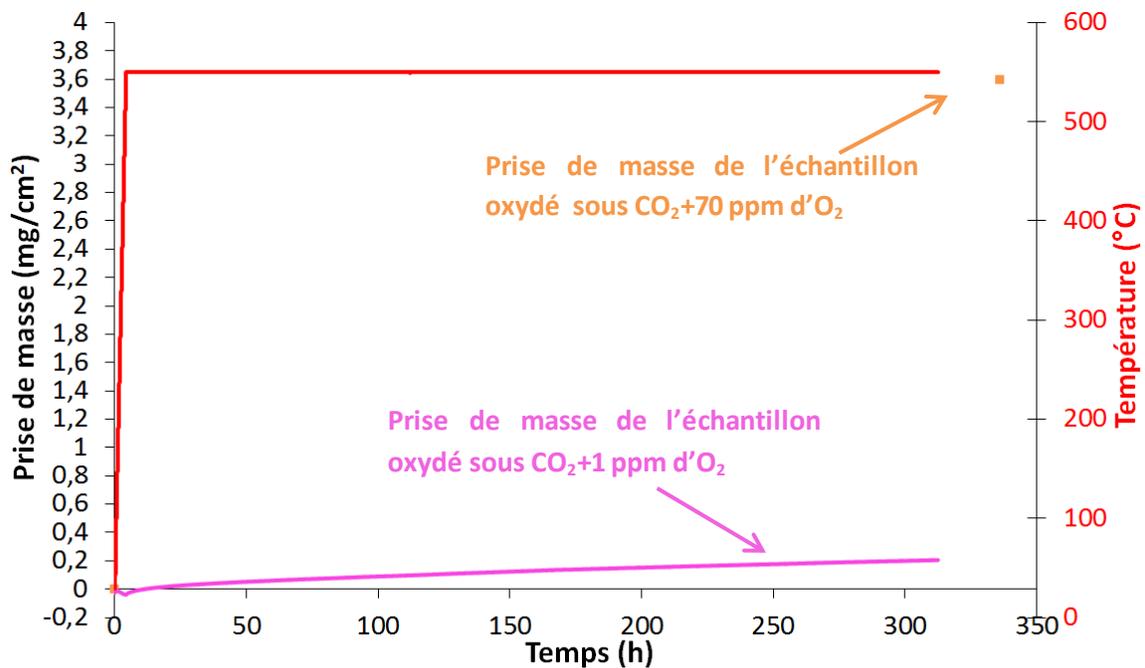


Figure 43: Suivi en continu de la prise de masse lors de l'essai d'oxydation n°2 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+1µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - 310h représentée par une ligne continue rose ; Prise de masse lors de l'essai d'oxydation n°1 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+70µbar d'O₂- 2°C/min - 550°C- 340h représentée par un carré

L'échantillon oxydé sous CO₂ contenant 1 µbar d'O₂ a une prise de masse de 0,244 mg.cm⁻², ce qui est beaucoup plus faible que celle que présente l'échantillon oxydé sous CO₂ contenant une plus forte quantité d'O₂ (3,36 mg.cm⁻²).

Ce résultat montre clairement l'importance de la pureté du CO₂ et plus particulièrement de sa teneur en O₂ impureté sur le comportement en corrosion de l'acier Fe-12Cr.

La Figure 44 présente une image optique de l'échantillon Fe-12Cr oxydé.

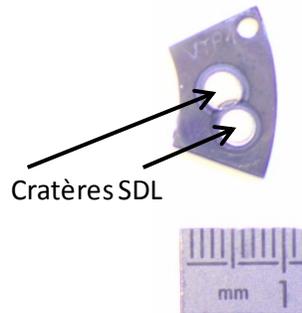


Figure 44 : Photo de l'échantillon après le test de corrosion n°2 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+1μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - 310h

L'observation macroscopique de l'échantillon révèle la présence d'un oxyde fin (rayures induites par le polissage toujours visibles) présentant des reflets jaunes. Aucun écaillage de l'oxyde n'a été constaté.

Des images MEB-FEG de la coupe transverse polie de l'échantillon après oxydation sont présentées sur la Figure 45.

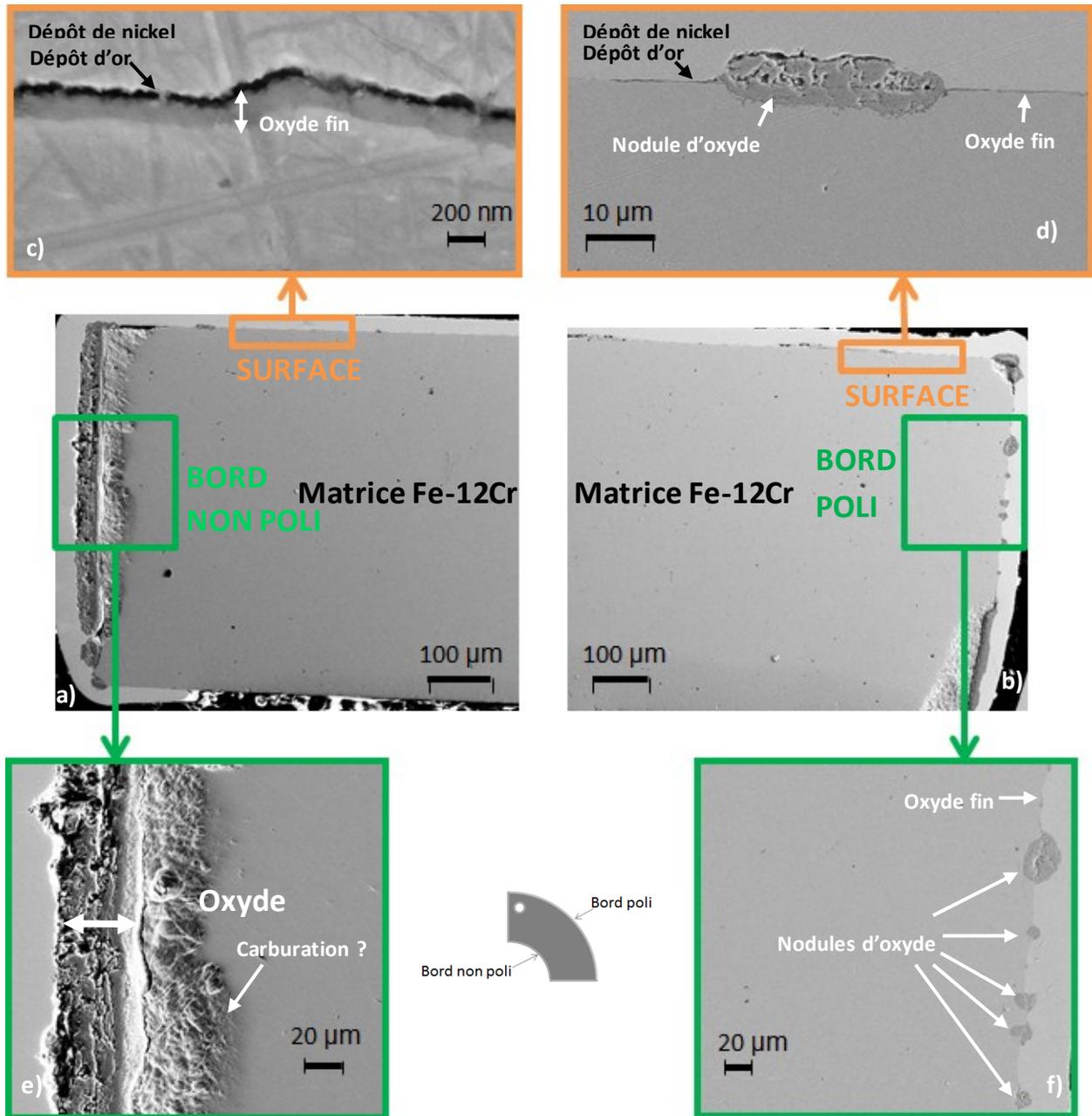


Figure 45 : Images MEB-FEG d'une coupe transverse d'un échantillon suite au test de corrosion n°2 : Fe-12Cr- 150nm-CO₂+1µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - 310h

On peut observer sur les images (Figure 45-c-d), représentatives de la surface principale, la présence d'une fine couche d'oxyde de 200 nm d'épaisseur ainsi que celle de nodules de 6 à 20 µm d'épaisseurs. Cette dernière épaisseur correspond à l'épaisseur de l'oxyde formé sur l'échantillon oxydé sous CO₂ contenant 70 µbar d'O₂.

De plus, on peut remarquer sur les images (Figure 45-a-b) la formation d'un oxyde épais sur les deux bords de l'échantillon présentant un état de corrosion différent:

- *Le bord poli manuellement au papier SiC 1200* (Figure 45-b-f) présente des nodules plus gros que ceux présents sur la surface principale (>20 µm). De plus, les deux angles de l'échantillon présentent un état d'oxydation avancé.
- *Le bord non-poli* (Figure 45-a-e) est couvert d'un oxyde de plus de 20 µm épaisseur (d'après l'image MEB figure 10-e).

Ces résultats mettent en évidence l'influence de l'état de surface avant oxydation sur le comportement en corrosion de l'acier Fe-12Cr. Ce paramètre sera discuté dans la partie 0 de ce chapitre.

Le profil SDL de la surface principale de l'échantillon oxydé sous CO₂ contenant 1 µbar d'O₂ est présenté sur la Figure 46.

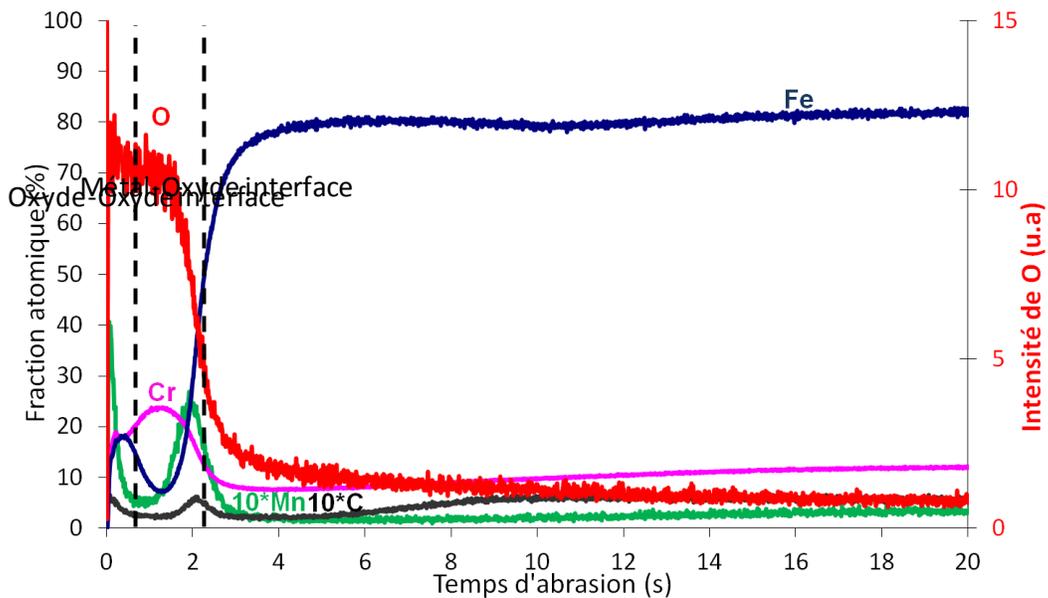


Figure 46: Profil SDL de l'échantillon suite au test de corrosion n°2 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+1µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - 310h

On observe la formation d'une couche d'oxyde riche en chrome et fer sur toute sa surface. Il s'agit certainement d'un oxyde duplex composé d'un oxyde spinelle externe riche en fer (18 at%) et d'un oxyde spinelle interne riche en chrome (23 at%). Cette valeur est supérieure à la teneur en chrome (12 at%) de la matrice. On note également une zone d'appauvrissement en chrome sous l'oxyde jusque 10 secondes d'abrasion correspondant à 1 µm (Annexe 1).

Un enrichissement en Mn de 4 at% est observé en extrême surface et de 2,5 at% à l'interface métal-oxyde ce qui n'avait pas été observé dans l'oxyde formé sous CO₂ contenant 70 µbar d'O₂ (Figure 39). Concernant le carbone, on remarque un léger appauvrissement sur la zone déchromée et l'absence d'un fort enrichissement comme cela avait été observé sur l'échantillon oxydé sous CO₂ contenant 70 µbar d'O₂ (Figure 39). On peut cependant noter un léger enrichissement en carbone de 0,6 at% en extrême surface qui pourrait être due à des impuretés provenant de manipulations ou/et de la chambre plasma (lors de l'analyse). Il est donc difficile de lier cette quantité avec un phénomène survenu pendant l'essai d'oxydation.

La technique SDL analyse la surface d'un disque de 4 mm de diamètre, ce qui signifie que la fine couche d'oxyde et les nodules présents en surface sont analysés simultanément (Figure 45). Cependant, on peut remarquer que l'allure du profil SDL suggère une faible quantité de nodules présents en surface (Annexe 1). En supposant la vitesse d'abrasion dans cet oxyde égale à celle de l'oxyde présenté sur la Figure 39, l'épaisseur de la fine couche d'oxyde peut être estimée à environ 170 nm. Ce résultat est en bon accord avec l'observation MEB (Figure 45-c) où la fine couche d'oxyde avait été estimée à 200 nm.

Des analyses Raman sur différentes zones présentes en surface ont été effectuées afin de déterminer la nature des différents oxydes. Les résultats sont présentés sur la Figure 47.

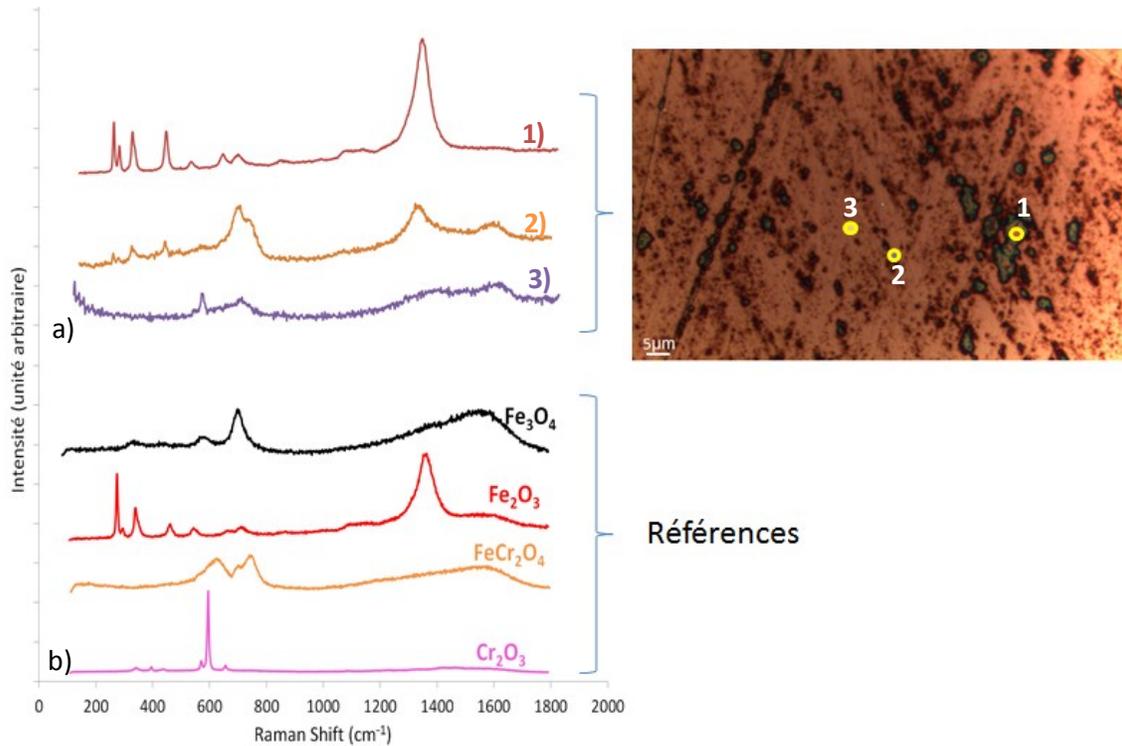


Figure 47 : a) Profils Raman des différentes zones identifiées sur l'image optique de l'échantillon suite au test de corrosion n°2 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+1μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - 310h et en b) Profil Raman des références

L'image optique de la surface de l'échantillon révèle une hétérogénéité de surface : l'oxyde principal apparaît en marron clair et des zones foncées germant préférentiellement au niveau des rayures sont identifiables. Des analyses Raman sur les différentes zones repérées par les points sur l'image optique ont été réalisées.

- Le profil 1) enregistré sur une tâche noire étendue (nodule1) révèle la présence de Fe₂O₃.
- Le profil 2) enregistré sur une tâche noire moins étendue (nodule2) révèle la présence de Fe₂O₃ et d'un oxyde spinelle Fe_{3-x}Cr_xO₄.
- Le profil 3) enregistré sur la surface principale en marron clair révèle la présence de Cr₂O₃ et d'un oxyde spinelle Fe_{3-x}Cr_xO₄.

Ainsi les analyses Raman révèlent que les nodules et l'oxyde principal marron clair présents en surface sont de natures différentes. L'oxyde principal est composé de Cr₂O₃ et d'un oxyde spinelle Fe_{3-x}Cr_xO₄ contenant une forte teneur en Cr. En effet, il peut être remarqué que le profil Raman de cet oxyde est proche de celui des références de Cr₂O₃ et FeCr₂O₄ et. Ce résultat est en accord avec la composition de l'oxyde suggéré par le profil SDL et présenté en Figure 46. Le nodule1 est composé d'un oxyde de fer de type Fe₂O₃ de la même manière que le nodule2 qui présente en plus une contribution spinelle similaire à celle révélée par la composition de la surface principale. Il est fort probable que ces deux nodules soient de nature similaire et que la différence constatée sur les profils Raman soit uniquement due à une épaisseur de Fe₂O₃ du nodule1 plus importante.

Un résultat intéressant est alors de constater que les tâches noires sont des oxydes de fer de type Fe₂O₃ de nature similaire à l'oxyde externe présenté en partie 2.1.

La Figure 48 présente l'évolution de la pression partielle d'équilibre en oxygène (PO_{2éq}) lors de l'essai d'oxydation réalisé sous CO₂ contenant 1 μbar d'O₂. La pression partielle d'équilibre en oxygène à l'état initial (en bleu) a été mesurée en réalisant un test sans échantillon.

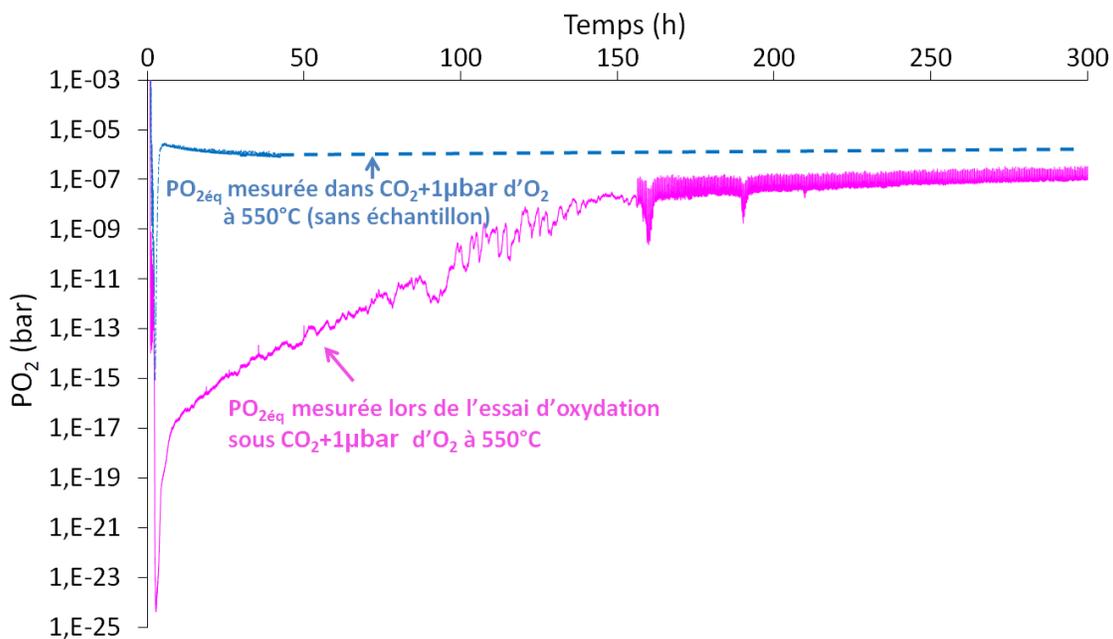


Figure 48: Evolution de la pression partielle d'équilibre en oxygène PO_{2éq} lors du test de corrosion n°2 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+1μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - 310h (en rose) et PO_{2éq} dans CO₂ +1μbar de O₂ à 550°C sans échantillon (en bleu)

On peut observer sur la Figure 48 que la pression partielle d'équilibre en oxygène évolue pendant le test d'oxydation. Au début du test, elle chute fortement à 10⁻²⁴ bar. Cette valeur est caractéristique d'une pression partielle d'équilibre d'oxygène imposée par un équilibre entre CO₂/CO (chapitre2-Figure 35). Puis, elle augmente jusqu'à atteindre une pression partielle d'équilibre d'oxygène proche de celle imposée par la phase gazeuse à l'état initial (environ 7,5*10⁻⁷ bars). Cette valeur correspond à une pression partielle d'équilibre en oxygène imposée par un mélange gazeux composé de CO, CO₂ et O₂, où O₂ est en excès (chapitre2-Figure 35).

2.2.2 Identification de l'espèce oxydante : calculs de bilan de matière

Afin d'identifier la nature de l'espèce oxydante dans le cas de la formation de l'oxyde sous CO₂ contenant 1 µbar de O₂, des calculs de bilan de matière ont été effectués.

1. Calcul de la quantité d'oxygène nécessaire à la formation d'une couche d'oxyde de 200 nm d'épaisseur :

Hypothèses :

- Oxyde homogène et d'épaisseur : $e = 200\text{nm}$
- Densité de l'oxyde (\sim densité de Cr₂O₃) : $d_{\text{oxyde}} = 5,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- $M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Surface de l'échantillon : $S = 2,86 \text{ cm}^2$

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{e * S * d}{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}$$

$$n_{\text{O}} = 3 * n_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$$

$$N_{\text{O}} = n_{\text{O}} N_A$$

Avec: n_{O} : Quantité de matière d'oxygène (mol)

$n_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$: Quantité de matière de Cr₂O₃ (mol)

N_{O} : Nombre d'atomes d'oxygène (at)

N_A : Nombre d'Avogadro ($= 6,022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

$$N_{\text{O}} = 3 * N_A * \frac{e * S * d}{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}$$

$$N_{\text{O}} = 3 * 6,022 * 10^{23} * \frac{200 * 10^{-7} * 2,86 * 5,2}{152} = \underline{3,53 * 10^{18} \text{ atomes d'oxygène}}$$

2. Calcul de la quantité d'O₂ impuretés maximale pouvant réagir avec l'échantillon (sans tenir compte de l'hydrodynamique du système):

Hypothèses :

- J_{gaz} : Débit du gaz : 1,3L/h
- V_m : volume molaire du gaz : 24 L/mol
- $X(\text{O}_2)$: Quantité d'O₂ impuretés présentes dans CO₂ : 1µbar
- Durée de l'essai : 308h

$$N(\text{O}) = 2 * N_A * J_{\text{gaz}} / V_m * X(\text{O}_2) * t$$

$$N(\text{O}) = 2 * 6,022 * 10^{23} * 1,3 / 24 * 1 * 10^{-6} * 308 = \underline{2,01 * 10^{19} \text{ at d'oxygène}}$$

L'impureté O₂ présente dans CO₂ pourrait être l'espèce oxydante permettant la formation de la fine couche d'oxyde de 200 nm d'épaisseur.

2.2.3 Identification de l'espèce oxydante : essais sous marqueurs isotopiques

La Figure 49 représente le rapport isotopique $\frac{^{18}\text{O}}{^{18}\text{O}+^{16}\text{O}}$ mesuré par SIMS en fonction du temps d'abrasion dans un oxyde fin formé dans un mélange de CO₂ contenant ¹⁸O₂ (en rouge) ainsi que dans un oxyde fin formé dans un mélange de CO₂ contenant ¹⁶O₂ (en bleu). Sur le graphe est également représenté le profil SIMS du chrome (en rose) afin d'identifier l'interface métal/oxyde.

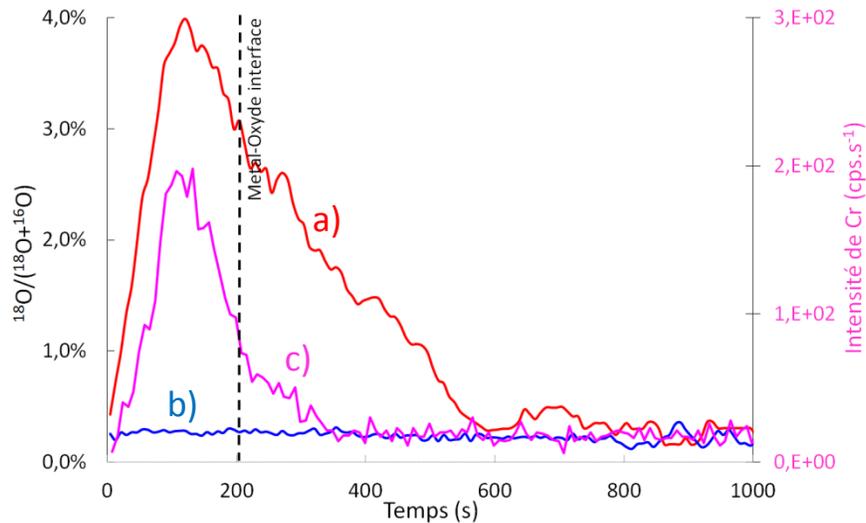


Figure 49 : Evolution du rapport $\frac{^{18}\text{O}}{^{18}\text{O}+^{16}\text{O}}$ en fonction du temps d'abrasion au sein d'une fine couche d'oxyde riche en chrome formée dans a) CO₂ contenant ¹⁸O₂ (en rouge) ; b) CO₂ contenant ¹⁶O₂ (en bleu) ; c) Profil SIMS du chrome (en rose)

L'analyse SIMS d'une fine couche d'oxyde riche en chrome formée sous C¹⁶O₂+¹⁸O₂ révèle un enrichissement de 4% en ¹⁸O au sein de la couche d'oxyde ce qui est supérieur au rapport isotopique naturel de 0,2% mesuré au sein de l'oxyde formé sous C¹⁶O₂+¹⁶O₂ (Figure 49-b). On peut donc en déduire que l'impureté O₂ présente dans CO₂ contribue à l'édification de la couche d'oxyde. Par ailleurs, il est important de souligner que cette teneur de 4% en ¹⁸O au sein de l'oxyde alors que celle d'¹⁸O₂ dans le gaz n'est que de 10⁻⁶ suggère une réactivité d'O₂ sur la surface au moins 10000 fois plus importante que celle de CO₂.

L'enrichissement étant maximal à proximité de l'interface métal-oxyde, ceci suggère une forte réactivité d'O₂ dans les premiers instants d'oxydation. La diminution de la teneur en ¹⁸O à proximité de l'interface métal/gaz pourrait être due quant à elle, à une diminution de la réactivité d'O₂ au profit de CO₂ qui contribue alors de plus en plus à l'édification de la couche d'oxyde ou à un échange isotopique entre C¹⁶O₂ (dans le gaz) et ¹⁸O (dans l'oxyde), dû au fait que celui-ci (¹⁶O↔¹⁸O) serait plus rapide que la croissance externe de la couche d'oxyde.

On peut également noter la présence d'oxygène profondément dans le métal ce qui pourrait être due à une oxydation interne.

BILAN

L'analyse SIMS de la fine couche d'oxyde riche en chrome formée sous CO₂ contenant de ¹⁸O₂ isotopique révèle la présence d'oxygène 18 au sein de la couche d'oxyde à proximité de l'interface métal-oxyde. Ce résultat montre que l'impureté O₂ présente dans CO₂ contribue donc à l'édification des premières couches d'oxydes formées à la surface du matériau.

2.3 Bilan 2 : Influence de la teneur en oxygène présente dans la phase gazeuse CO₂ sur la nature de l'oxyde formé

BILAN : Influence de la teneur en oxygène présente dans la phase gazeuse CO₂ sur la nature de l'oxyde formé

Deux oxydes de morphologies différentes ont été observés à la surface de l'acier Fe-12Cr en fonction de la pureté du CO₂ et plus probablement de la quantité d'O₂ impureté présente dans le CO₂.

L'oxyde formé dans la CO₂ contenant une « forte » quantité d'O₂ impuretés est duplex : il est composé d'un oxyde de fer en externe (Fe₂O₃ et Fe₃O₄) et d'un spinelle de fer et chrome (Fe_{3-x}Cr_xO₄) en interne. Aucun enrichissement en chrome au sein du spinelle interne n'a été constaté. De plus, une forte carburation sous la couche d'oxyde a été mise en évidence par SDL. L'analyse SIMS sur un tel oxyde formé dans un mélange composé de C¹⁶O₂ et de ¹⁸O₂ a montré la présence largement majoritaire de ¹⁶O au sein de la couche d'oxyde. Par ailleurs, le suivi de la pression partielle d'équilibre en oxygène lors de l'essai a révélé un équilibre imposé par CO et CO₂, suggérant ainsi un fort dégagement de CO lors de l'essai. L'ensemble de ces résultats montre ainsi que l'espèce CO₂ contribue largement à l'édification de cette couche d'oxyde. De plus, on peut noter que cet oxyde apparait comme non protecteur puisqu'après 300 heures d'oxydation, l'oxyde formé a déjà une épaisseur de 20 μm. Ce résultat démontre une forte cinétique de croissance de l'oxyde.

Cependant, les résultats ont montré que ce comportement n'est pas systématique et qu'une diminution de la teneur en O₂ présente dans le CO₂ permet de former un oxyde plus protecteur.

En effet dans ces conditions, il a été observé la formation d'un oxyde duplex caractérisé par un fort enrichissement en chrome au sein de l'oxyde interne (~23at%). De plus, aucune carburation n'a été mise en évidence. L'analyse SIMS sur un tel oxyde formé dans un mélange composé de C¹⁶O₂ et de ¹⁸O₂ a montré la présence de ¹⁸O au sein de la couche d'oxyde avec un fort enrichissement à proximité de l'interface métal oxyde. Ce résultat suggère ainsi que l'espèce O₂ contribue à l'édification de cette couche d'oxyde et probablement de manière plus importante dans les premiers instants d'oxydation. On peut cependant noter que la fine couche d'oxyde apparait comme protectrice puisqu'après 300 heures d'oxydation, l'oxyde formé a une épaisseur de seulement 200nm. Ce résultat suggère donc un e faible cinétique de croissance de cet oxyde.

La question qui se pose à présent est de savoir **comment agit O₂ présent dans CO₂ sur le mécanisme d'oxydation de l'acier Fe-12Cr.** Comme les analyses SIMS ont suggéré une forte implication d'O₂ lors des instants initiaux d'oxydation sous faible pression partielle d'O₂, **une étude approfondie des instants initiaux d'oxydation a été menée et fait l'objet de la partie suivante.**

3 Influence des instants initiaux d'oxydation sur la nature de l'oxyde formé

3.1 Essai de corrosion sous hélium puis sous CO₂ contenant 70μbar d'O₂

Procédure expérimentale

Afin de mettre en évidence l'effet des impuretés O₂ lors des instants initiaux sur le mécanisme global de corrosion, le CO₂ a été remplacé lors de la rampe thermique par de l'hélium contenant très peu d'impuretés O₂. Puis lors de l'isotherme à 550°C, un flux de gaz de CO₂ contenant beaucoup d'impuretés O₂ a été maintenu pendant 336 heures.

La Figure 50 présente le programme thermique suivi lors de ce test (chapitre2-Tableau 15-essai n°3). L'échantillon était au préalable poli 1200 (Ra=150nm) et une sonde à oxygène placée à proximité de l'échantillon a permis de suivre l'évolution de la pression partielle d'équilibre en oxygène pendant l'isotherme à 550°C.

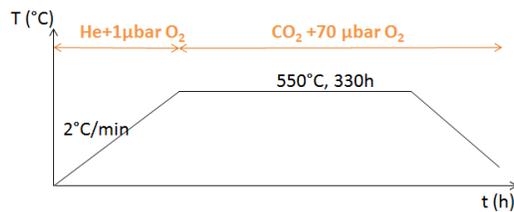


Figure 50: Programme thermique suivi lors de l'essai n°3

Le suivi de la pression partielle d'équilibre en oxygène lors du test de corrosion est présenté sur la Figure 51.

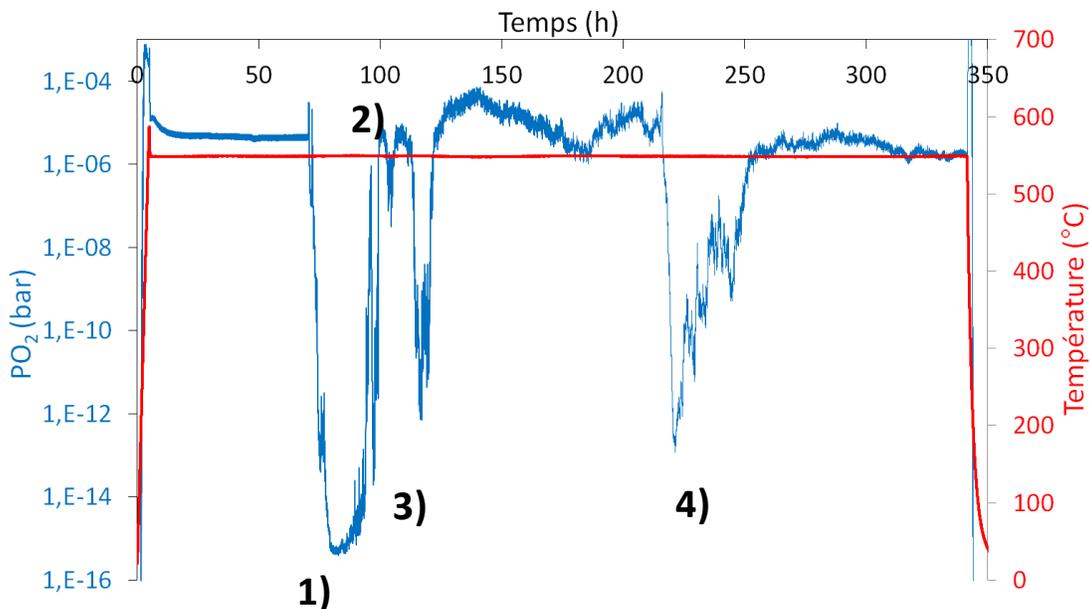


Figure 51: Evolution de la pression partielle d'équilibre en oxygène PO₂ (en bleu) et programme thermique (en rouge) lors du test de corrosion n°3 : Fe-12Cr- 150nm- He+1μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - CO₂+70μbar d'O₂- 340h

On peut remarquer sur la Figure 51, que la pression partielle d'équilibre en oxygène évolue pendant l'essai de corrosion. Au début de l'isotherme elle est stable et égale à environ $5 \cdot 10^{-6}$ bar. Cette valeur est en accord avec celle mesurée dans la phase gazeuse avant l'essai. Puis deux chutes brutales se produisent à environ 65 heures et 225 heures pour atteindre respectivement 10^{-16} bar et 10^{-13} bar. Ces valeurs indiquent que la pression partielle d'équilibre en oxygène est imposée par l'équilibre entre CO et CO₂. Cette modification pourrait être due à une oxydation rapide du substrat métallique par CO₂ qui produit un dégagement important de CO. Dans ce cas, cette quantité est si importante que la pression partielle d'équilibre en oxygène n'est plus imposée par la quantité de molécule d'O₂ présentes dans CO₂. De plus, on peut faire remarquer que la chute brutale de la pression partielle d'équilibre en oxygène révèle probablement une croissance discontinue de l'oxyde et pourrait être dû à une oxydation importante au niveau des bords de l'échantillon ou à celle de nodules en surface.

L'image suivante présente la photo de l'échantillon suite à un essai d'oxydation n°3.



Figure 52 : Photo de l'échantillon suite au test de corrosion n°3 : Fe-12Cr- 150nm- He+1μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - CO₂+70μbar d'O₂- 340h

L'échantillon présente des reflets bleutés sur les surfaces principales ainsi que des zones nodules rouges à proximité des bords. Ces nodules pourraient être à l'origine de la production massive et discontinue de CO observée en Figure 51 lors des chutes brutales de PO₂éq.

La prise de masse par unité de surface mesurée suite à l'essai d'oxydation est de $0,56 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Celle-ci semble principalement due à l'oxydation importante des bords de l'échantillon.

Une observation au MEB-FEG de la surface présentée en Figure 53, révèle la présence de whiskers au sein des nodules d'oxydes.

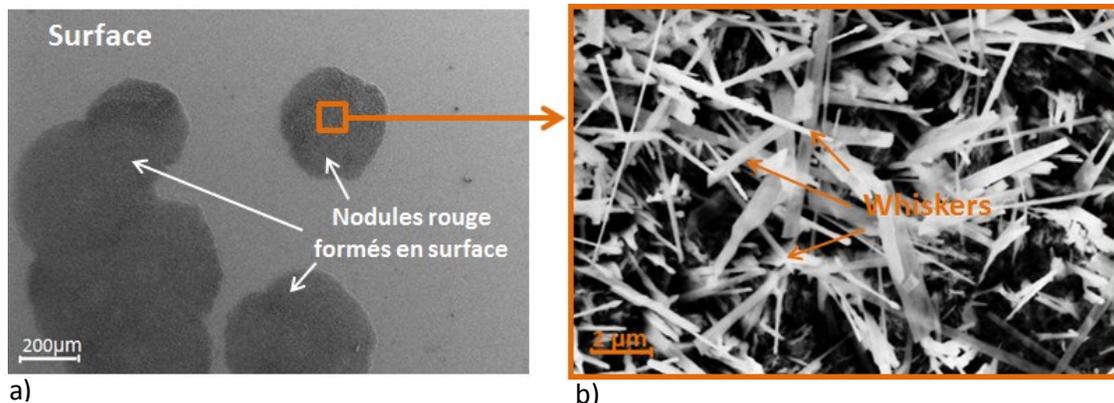


Figure 53: Images MEB-FEG de la surface de l'échantillon suite au test de corrosion n°3 : Fe-12Cr- 150nm- 2°C/min- He+1μbar d'O₂- 340h- 550°C- CO₂+70μbar d'O₂-0,17 cm/s

Des analyses Raman sur les deux zones identifiées (oxyde principal en surface et nodules de whiskers) ont été réalisées et sont présentées en Figure 54.

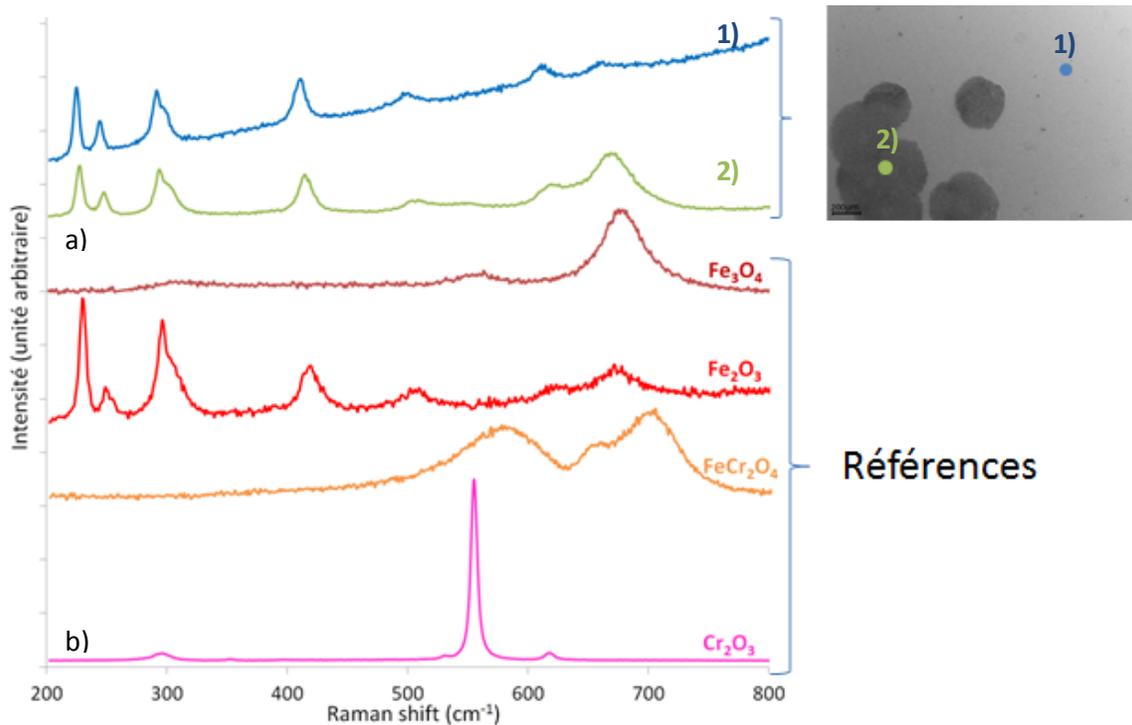


Figure 54 : a) Profils Raman des différentes zones identifiées sur l'image optique de l'échantillon suite au test de corrosion n°3 : Fe-12Cr- 150nm- He+1μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - CO₂+70μbar d'O₂- 340h et en b) Profil Raman des références

Sur la Figure 54, les profils Raman révèlent que les deux oxydes analysés sont composés d'hématite. ce résultat est surprenant puisqu'une simple observation de l'échantillon révèle deux oxydes de couleurs très différentes : un oxyde principale de reflets bleuté et des nodules rouges. On s'attendrait donc à priori à des oxydes de compositions différentes. Il se pourrait que la couleur des nodules soit due à la croissance de Fe₂O₃ sous forme de whiskers alors que les reflets bleutés soient simplement dû à la faible épaisseur de l'oxyde.

Par ailleurs, il est intéressant de rappeler que la profondeur d'analyse Raman est d'environ 1μm. Les résultats obtenus suggèrent donc la présence de Fe₂O₃ en extrême surface. Afin d'avoir une information sur le profil de composition de l'oxyde formé, une analyse SDL présentée Figure 55 a été réalisée.

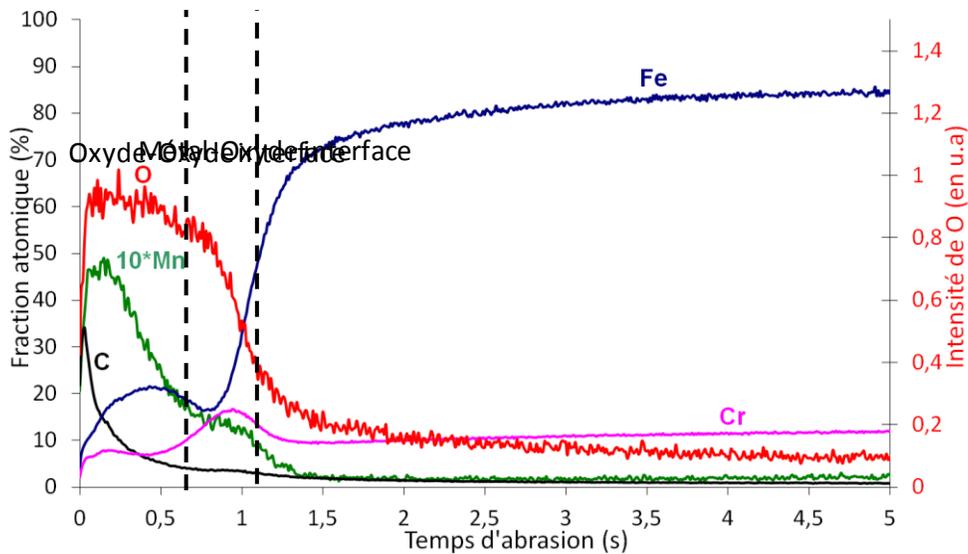


Figure 55: Profil SDL de l'échantillon suite au test de corrosion n°3 : Fe-12Cr- 150nm- He+1μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - CO₂+70μbar d'O₂- 340h

On observe la présence d'un oxyde duplex composé d'un oxyde externe riche en fer (20 at%) et chrome (environ 8 at%) et d'un oxyde interne riche en chrome (16 at%). De plus, on peut noter un enrichissement en Mn en extrême surface (~5 at%) ainsi qu'à l'interface métal-oxyde (~1,5 at %) comme il a déjà été observé dans l'échantillon oxydé sous CO₂ contenant une faible teneur en O₂ impureté. L'épaisseur de la couche d'oxyde peut être estimée à **75 nm après 336 heures d'oxydation**.

Un résultat important est de constater que l'oxyde formé sous He dans les premiers instants puis sous CO₂ contenant une forte quantité de O₂, a les mêmes caractéristiques que celui formé sous CO₂ contenant peu d'oxygène impuretés (Figure 46). Par ailleurs, **le point commun que présentent ces deux tests est la valeur de la pression partielle d'équilibre en oxygène imposée par la phase gazeuse lors de la rampe thermique c'est-à-dire en début d'essai.**

En effet, la pression partielle d'équilibre en oxygène mesurée dans le CO₂ contenant peu d'impureté O₂ est similaire à celle mesurée dans He 6.0 car ils contiennent une teneur en O₂ impuretés similaires (< 1 μbar). **Ce résultat confirme que la quantité d'oxygène présente dans la phase gazeuse lors des instants initiaux d'oxydation a une grande influence sur la nature de l'oxyde formé à la surface de l'échantillon.** Puis, lorsque les premières couches d'oxydes sont formées, la pureté du CO₂ n'impacte plus significativement sur la cinétique d'oxydation. En effet, après 336 heures d'oxydation sous CO₂ contenant 70 μbar d'O₂ impuretés, aucune couche d'oxyde épaisse n'a été observée alors que dans un tel environnement, on s'attendrait à former une couche d'oxyde d'environ 20 μm comme celle observée dans la Figure 38.

BILAN

L'oxyde formé suite au test réalisé sous un gaz inerte (He) contenant peu d'O₂ impureté dans les premiers instants puis sous CO₂ contenant beaucoup d'impuretés révèle la formation d'un oxyde riche en chrome similaire à celui formé sous un gaz contenant peu d'oxygène pendant toute la durée de l'essai. **Ceci suggère donc que la nature de l'oxyde est déterminée dès les premiers instants**

d'oxydation puis que, quelle que soit la pureté du gaz utilisé par la suite, le caractère protecteur de l'oxyde établi dans les premiers instants, est maintenu jusqu'à 300 heures d'exposition.

Pour cette raison, **la suite de l'étude s'est concentrée sur la nature de la couche d'oxyde formée suite à la fin de la rampe thermique** lors des essais d'oxydation.

3.2 Influence de la nature du gaz lors des instants initiaux d'oxydation de l'acier Fe-12Cr: oxydation sous hélium, CO₂ contenant 70 et 1µbar d'O₂

Procédure expérimentale

Différentes rampes thermiques ont été réalisées lors de cette étude. La Figure 56 présente le programme thermique suivi par les échantillons.

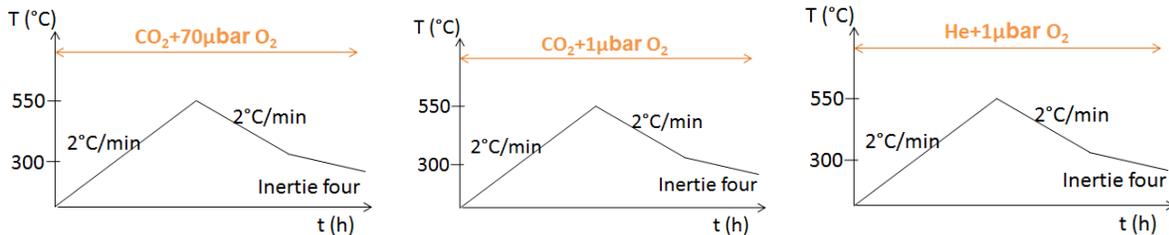


Figure 56: Programme thermique des essais réalisés sous CO₂+70µbar O₂ (essai n°4), CO₂+1µbar O₂ (essai n°5), et sous He+1µbar O₂ (essai n°6),

Le Tableau 8 présente les gains de masse par unité de surface des échantillons suite aux essais d'oxydation.

	CO ₂ + 1 µbar d'O ₂		CO ₂ + 70 µbar d'O ₂		He + 1 µbar d'O ₂
	Test 1	Test 2	Test 1	Test 2	Test 1
Prise de masse (mg/cm²)	0,0042	0,0048	0,0190	0,0310	0,0016

Tableau 8 : Prise de masse des échantillons par unité de surface après des rampes thermiques réalisées sous différentes phases gazeuses

Les résultats présentés dans le Tableau 8 montrent une bonne reproductibilité dans la mesure de la prise de masse (sauf pour l'oxydation sous 70 µbar d'O₂ où la prise de masse est en grande partie due aux nodules d'oxydes). De plus, on remarque qu'il y a un facteur compris entre 5 et 10 entre les prises de masses des échantillons oxydés dans un environnement contenant 1 ou 70µbar d'O₂. Ainsi, moins il y a d'O₂ impureté dans la phase gazeuse, et plus la prise de masse de l'échantillon est faible.

Les profils SDL des échantillons suite aux essais de corrosion sont présentés dans les Figure 57, Figure 58 et Figure 59.

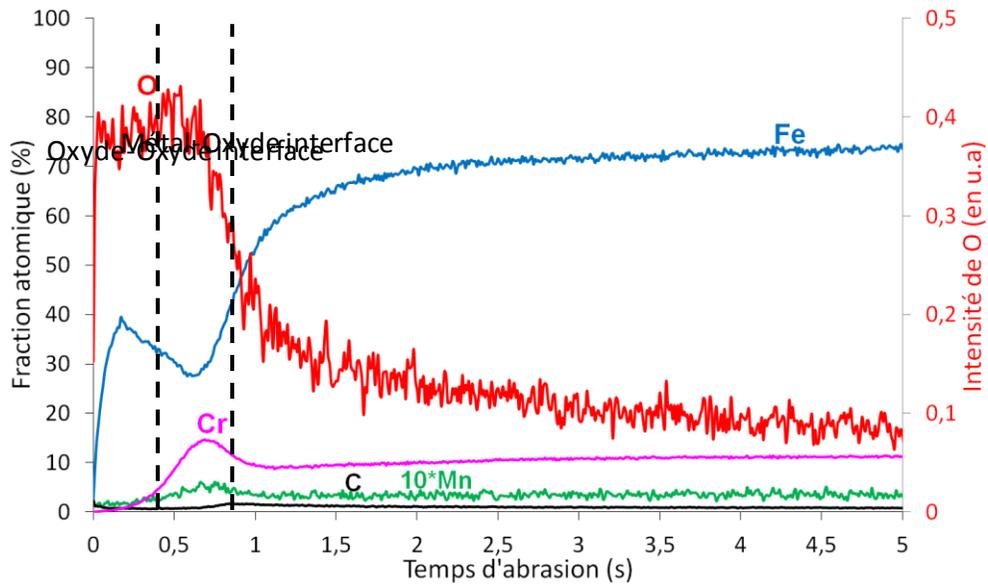


Figure 57: Profil SDL de l'échantillon suite au test de corrosion n°4 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+70µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C

Le profil SDL de l'échantillon oxydé sous CO₂ contenant une forte teneur en O₂ impurétés (Figure 57) révèle la formation d'un oxyde duplex composé par un oxyde externe de fer (40at%) et d'un oxyde de chrome et fer en interne avec un léger enrichissement en chrome (environ 13at%). L'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 60 nm (en considérant une vitesse d'abrasion de l'oxyde égale à 0.074 µm/s et présenté en Annexe 1).

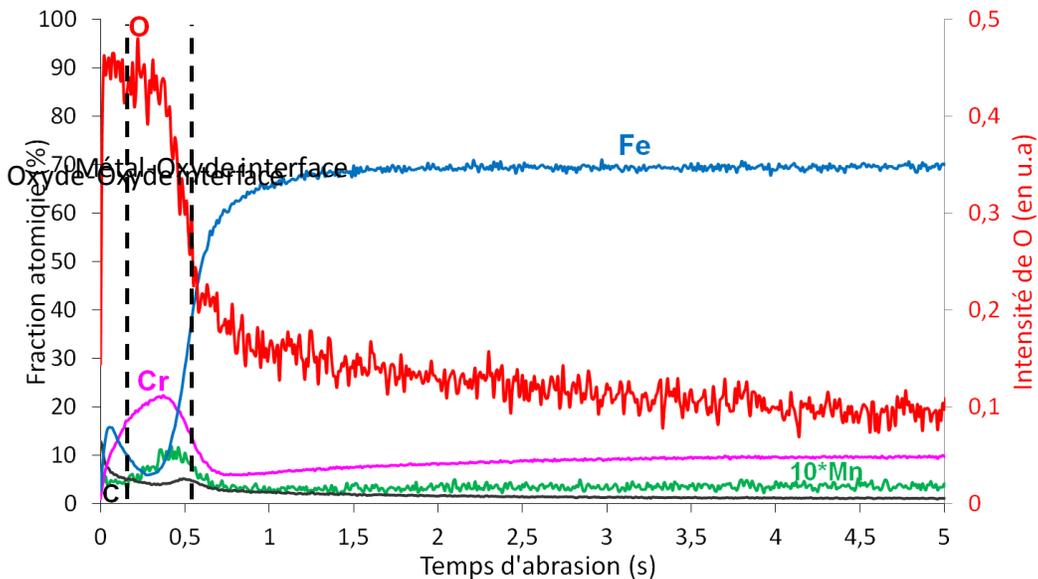


Figure 58 : Profil SDL de l'échantillon suite au test de corrosion n°5 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+1µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C

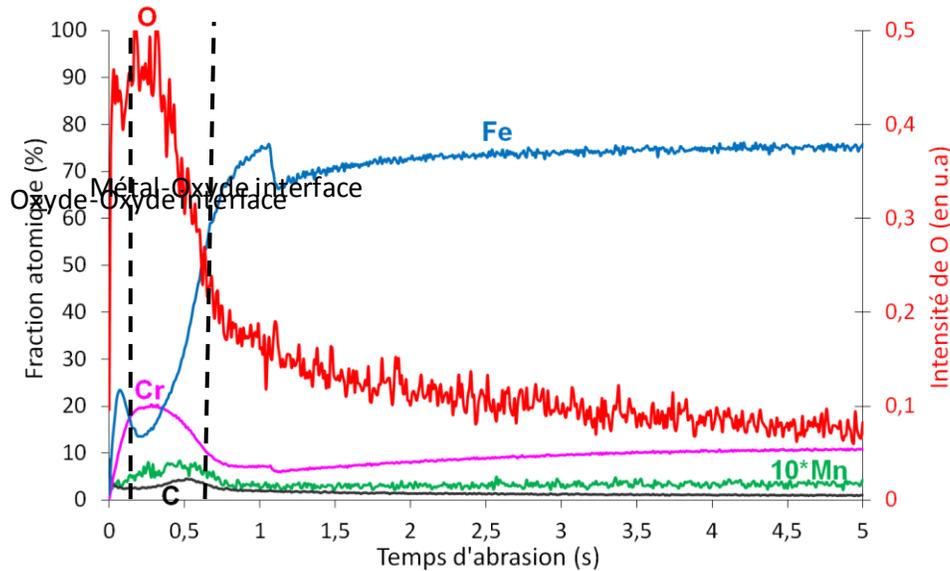


Figure 59: Profil SDL de l'échantillon suite au test de corrosion n°6 : Fe-12Cr- 150nm- He+1µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C

On remarque sur les Figure 58 et Figure 59, que les profils SDL des échantillons oxydés sous CO₂ contenant 1 µbar d'O₂ et sous He contenant 1 µbar d'O₂ sont similaires, ce qui suggère la formation du même oxyde. Cet oxyde est duplex composé d'un oxyde externe riche en fer et chrome et d'un oxyde interne riche en chrome (environ 20 at%). Il est intéressant de remarquer que l'impureté oxydante dans l'hélium responsable de la formation de l'oxyde est O₂ ou H₂O. Comme il a été observé que la teneur en H₂O ne varie pas au cours de l'essai, nous considéreront que O₂ est la molécule oxydante. Par ailleurs, la faible et similaire teneur en O₂ dans l'hélium et dans le CO₂, où la formation du même oxyde a été identifiée, **suggère la formation de la couche d'oxyde par O₂ impurété et donc que CO₂ n'intervient pas comme espèce oxydante.**

De plus, dans les deux cas, l'épaisseur de la couche d'oxyde est estimée à environ 40 nm, ce qui est 50% plus fin que l'oxyde formé sous CO₂ contenant une plus grande quantité d'O₂. On notera que la proportionnalité par rapport aux prises de masse du Tableau 8 n'est pas respectée, ceci à cause de la germination de nodules sous 70 µbar d'O₂ qui augmentent sensiblement la prise de masse.

L'analyse SDL révèle que **dès la fin de la rampe thermique**, deux oxydes différents peuvent être formés à la surface de l'acier Fe-12Cr selon la quantité d'O₂ impurété présente dans la phase gazeuse. En présence d'une faible quantité de O₂ (<1 µbar), un oxyde fin riche en chrome se développe alors qu'en présence d'une plus forte quantité de O₂ (~70 µbar) un oxyde duplex plus épais avec en externe un oxyde de fer se développe. Ainsi, on peut retenir que la couche d'oxyde riche en chrome se forme dès les premiers instants d'oxydation et donc que le choix entre l'oxyde protecteur et l'oxyde non protecteur se détermine à ce moment.

BILAN

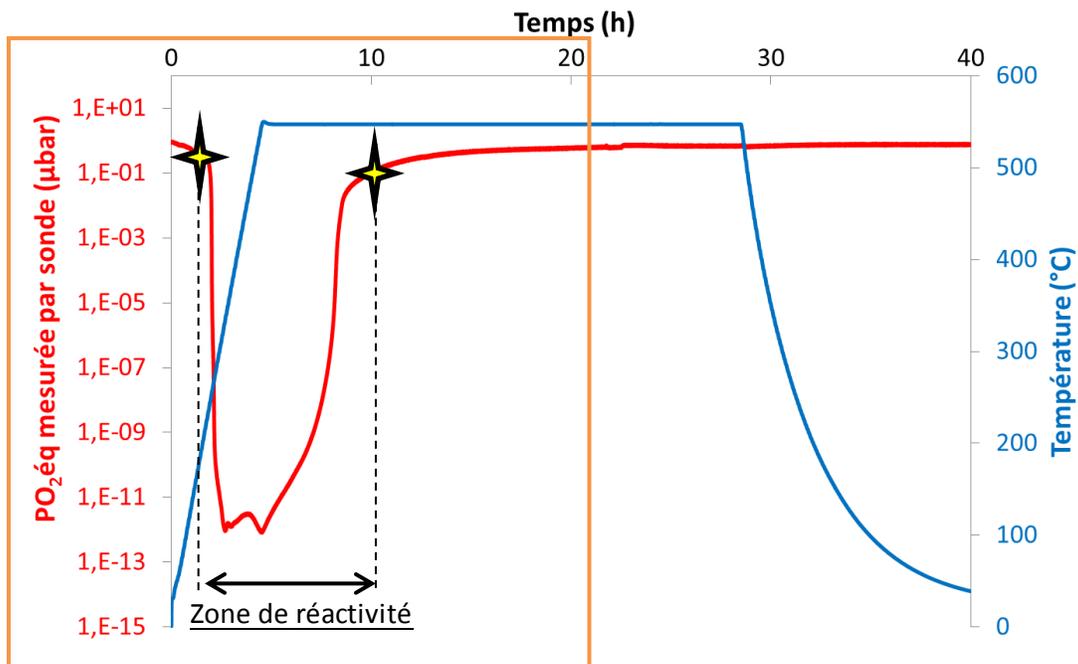
3.3 Consommation de O₂ lors des premiers instants d'oxydation

Afin d'avoir des informations sur la température de début de réaction ainsi que sur la vitesse de consommation de O₂, une étude approfondie de la composition de la phase gazeuse au cours de l'essai a été menée. Cette étude a nécessité l'utilisation d'une sonde à oxygène ex-situ (sonde O₂ Zirox®) qui permet de déterminer la pression partielle d'équilibre en oxygène présente dans la phase gazeuse et cela même pendant les transitoires en température (chapitre 2-partie 6.2.3), c'est-à-dire la rampe thermique.

L'étude de la consommation d'O₂ lors des premiers instants d'oxydation a été réalisée sous hélium contenant une faible quantité d'O₂, afin de s'affranchir des équilibres CO₂/CO qui peuvent survenir suite à l'oxydation des bords des échantillons et qui ne représente pas la réactivité de la surface principale.

Cependant, si l'on considère, comme il a été suggéré par la plupart des résultats, que la molécule de CO₂ n'intervient pas dans l'établissement de la fine couche d'oxyde riche en chrome, les résultats de la consommation d'O₂ obtenus sous hélium contenant une faible teneur en O₂ seront valables sous CO₂ contenant une teneur en O₂ similaire.

La Figure 60 présente l'évolution de la pression partielle d'équilibre en oxygène lors d'un essai d'oxydation réalisé sous hélium contenant une faible quantité d'O₂ impurité. On notera qu'un nouveau cycle thermique a été utilisé où la rampe de 2°C/min est suivie d'un palier de 25 h à 550°C.



a)

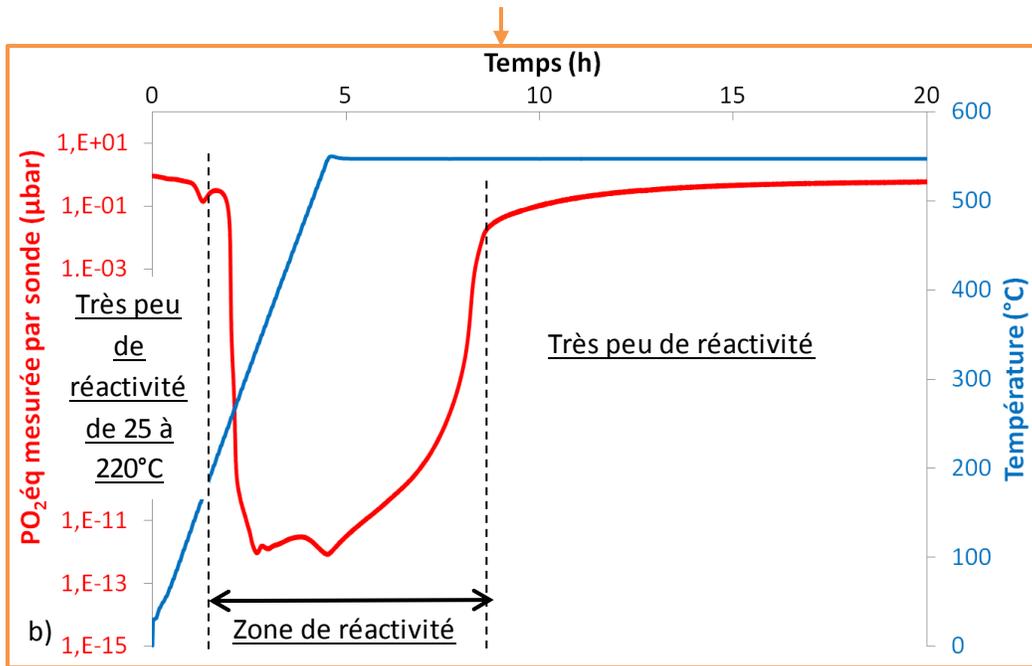


Figure 60 : Pression partielle d'équilibre en oxygène lors de l'essai d'oxydation d'un acier F/M à 12 pds% de Cr dans l'hélium contenant une faible quantité d'O₂ impurétés : a) suivi global et b) suivi centré sur les premiers instants d'oxydation

On remarque sur la Figure 60 que la pression partielle d'équilibre en oxygène ($pO_{2\text{éq}}$) diminue fortement en début d'essai à partir de 220°C. Elle se stabilise ensuite pendant 1,6 heures (i.e. jusqu'à la fin de la rampe en température) et augmente fortement à partir de 550°C jusqu'à atteindre une $pO_{2\text{éq}}$ proche de celle de l'état initial. L'augmentation de la $pO_{2\text{éq}}$ lorsque la température est constante est certainement due à la diminution de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde avec l'augmentation de son épaisseur. Ce résultat suggère donc une cinétique de croissance limitée par un processus diffusionnel ou un régime mixte piloté simultanément par une réaction d'interface et un régime de diffusion.

Enfin, après 15 heures de test, la $pO_{2\text{éq}}$ mesurée à 550°C devient similaire à celle de l'état initial et témoigne d'une très faible réactivité du matériau.

Le suivi de l'évolution de la $pO_{2\text{éq}}$ de la phase gazeuse met clairement en évidence la formation de la couche d'oxyde dans les premiers instants d'oxydation à partir de 220°C. Lorsque l'oxyde est formé, le matériau semble ensuite très peu réactif.

Afin d'avoir une information sur les quantités d'oxygène impliquées dans l'établissement de la fine couche d'oxyde, les teneurs en oxygène mesurées par la sonde ont été converties en nombre d'atomes d'oxygène consommé par le matériau. Le détail des calculs est présenté dans le cadre suivant.

Le débit d'oxygène mesurée par la sonde s'exprime par :

$$D_{O_2}^{Sonde} = X_{O_2}^{Sonde} * D_{O_2}^{Total} \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec :

$D_{O_2}^{Sonde}$: débit d'O₂ arrivant sur la sonde (molécules/s)
 $X_{O_2}^{Sonde}$: fraction d'O₂ présente dans la phase gazeuse : 10⁻⁶ (pour 1 µbar)
 $D_{O_2}^{Total}$: débit total du gaz (molécules/s)

Et :

$$D_{O_2}^{Total} = X_{O_2}^{Initial} * \frac{d_{gaz}^{Total} * N_A}{V_m * 3600}$$

$X_{O_2}^{Initial}$: fraction d'O₂ présente dans la phase gazeuse à l'état initial (0,8 µbar)
 d_{gaz}^{Total} : débit du gaz (L . h⁻¹)
 V_m : volume molaire (L.mol⁻¹)
 N_a : nombre d'Avogadro (6,022*10²³ mol⁻¹)

Connaissant la teneur en oxygène présente dans la phase gazeuse à l'état initial (0,8 µbar), il est possible de déterminer la vitesse de consommation d'O₂ par le matériau :

$$D_{O_2}^{Total} = D_{O_2}^{Sonde} + D_{O_2}^{consommé\ matériau}$$

Avec :

$D_{O_2}^{Total}$: débit total de O₂ (molécules/s)
 $D_{O_2}^{consommé\ matériau}$: débit de O₂ consommé par le matériau (molécules/s)

D'où :

$$D_{O_2}^{consommé\ matériau} = D_{O_2}^{Total} - D_{O_2}^{Sonde} \quad (\text{Eq. 5})$$

La détermination du débit d'O₂ consommé par le matériau [$D_{O_2}^{consommé\ matériau}$] **nécessite la connaissance de la quantité d'oxygène initialement présente dans la phase gazeuse.**

La teneur en O₂ dans la phase gazeuse déterminée expérimentalement (Figure 60) est de 0,8 µbar d'O₂.

La quantité totale d'atomes de O consommée par le matériau s'exprime par :

$$N_O^{consommé\ matériau} = \sum_i D_{O_2}^{total, i} * \Delta t \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec :

Δt : temps d'acquisition du signal (=10 s)

Les Figure 61, Figure 62 et Figure 63 présentent respectivement le débit des molécules d'oxygène mesurées par la sonde O₂ (Eq.4), le débit de consommation des molécules d'O₂ par le matériau (Eq.5) ainsi que la quantité d'atomes de O totale consommée au cours de l'essai (Eq.6).

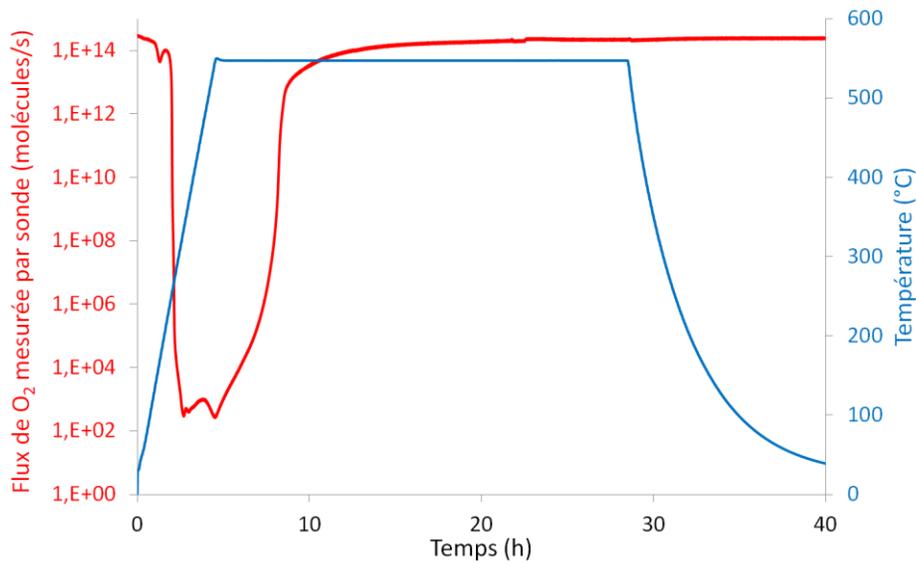


Figure 61 : Flux des molécules d'oxygène lors de l'essai d'oxydation d'un acier F/M à 12 pds% de Cr dans l'hélium contenant 0,8 µbar d'O₂

La Figure 61 présente le débit des molécules d'O₂ mesuré par la sonde lors de l'essai d'oxydation. On remarque qu'il diminue de $3 \cdot 10^{14}$ molécules/s en début d'essai à ~ 370 molécules d'O₂/s au moment de la réaction. Ce graphique montre clairement que **la quasi-totalité de l'oxygène présente dans la phase gazeuse est consommée au moment de la réaction**. La présence des ~ 370 molécules d'O₂/s mesurée par la sonde suggère que soit cette quantité est en excès pour la réaction d'oxydation, soit que ces molécules qui pourraient réagir, ne réagissent pas car elles ne «voient» pas l'échantillon. Il se pourrait également qu'on arrive à la limite de détection de la sonde O₂. Pour la suite, on considèrera une consommation d'O₂ totale au moment de la réaction.

De plus, on peut remarquer sur la Figure 61, qu'au début de l'essai le débit des molécules de O₂ est de $3 \cdot 10^{14}$ molécules/s alors qu'en fin d'essai, à température ambiante il est de $2,5 \cdot 10^{14}$ molécules/s. Cette différence s'explique par la purification de la ligne au cours de l'essai et pose alors la question de la teneur réelle en O₂ à l'état initial au sein de la phase gazeuse. Cette valeur est nécessaire à la détermination des quantités d'O₂ consommées par le matériau (Eq.6). Pour la suite, les calculs ont été réalisés en considérant ces deux teneurs afin de déterminer l'influence de cette donnée sur le résultat obtenu et de définir une gamme de résultat. La Figure 62 présente alors le débit de consommation d'O₂ par le matériau au cours de l'essai.

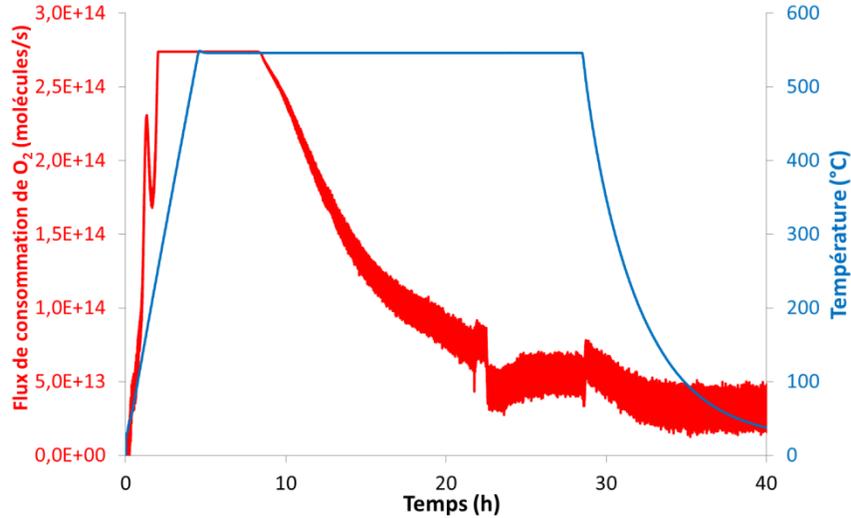


Figure 62 : Flux de consommation des molécules d'O₂ par le matériau lors de l'essai d'oxydation d'un acier F/M à 12 pds% de Cr dans l'hélium contenant 0,8µbar d'O₂

Le débit de consommation des molécules d'O₂ augmente rapidement au début de l'essai puis se stabilise à partir de 220°C : la totalité des molécules de O₂ présente dans la phase gazeuse ($2,5 \cdot 10^{14}$ molécules/s) sont alors consommées. Après 6 heures de réaction, la vitesse de consommation d'O₂ diminue progressivement, traduisant une diminution de la vitesse de réaction.

Ce résultat montre clairement qu'après l'établissement de la couche protectrice d'oxyde dans les premiers instants, le matériau devient alors très peu réactif et cela quelle que soit la température d'exposition comprise entre 25 et 550°C.

La Figure 63 présente la quantité totale d'atomes de O consommée par l'échantillon au cours de l'essai (cf. éq 3), en considérant la quantité totale d'O₂ présente dans la phase gazeuse égale à sa valeur initiale en ligne continue et égale à sa valeur finale en pointillé.

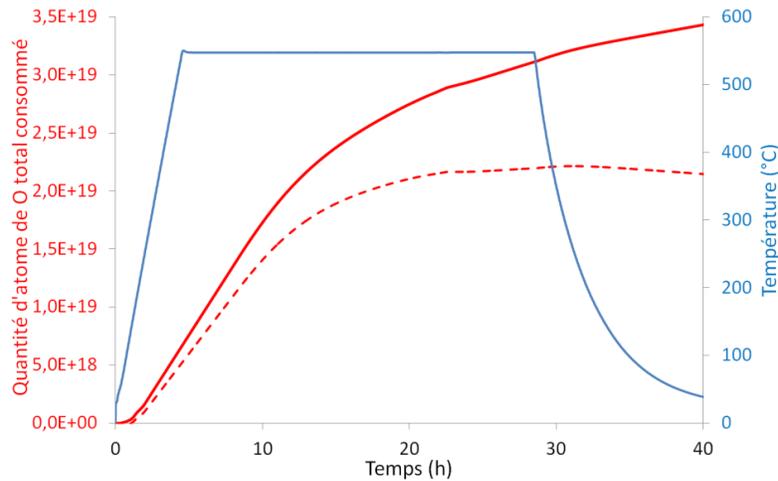


Figure 63 : Quantité totale d'atomes de O consommée par le matériau lors de l'essai d'oxydation d'un acier F/M à 12 pds% de Cr dans l'hélium contenant 0,8µbar d'O₂

La quantité d'atomes d'oxygène consommée par le matériau augmente fortement au début de l'essai traduisant ainsi une forte réactivité du matériau dans les premiers instants d'oxydation. Puis après 20 heures d'essai, la quantité d'O₂ consommée par le matériau croît très faiblement. Selon la valeur d'O₂ considérée dans la phase gazeuse, on remarque même que cette croissance est nulle, au-delà de 20 heures alors que la température est toujours de 550°C. Ce résultat suggère ainsi un comportement protecteur en corrosion du matériau. Il se pourrait qu'il y ait alors un changement de processus limitant.

L'épaisseur de la couche d'oxyde a par la suite été estimée en faisant l'hypothèse de la formation d'un oxyde de Cr₂O₃ homogène en surface par la formule suivante:

$$e = \frac{N_A N_O M_{Cr_2O_3}}{3 * S * \rho_{Cr_2O_3}}$$

Avec :

e : épaisseur de la couche d'oxyde (cm)

N_O : quantité totale d'atomes de O consommée par le matériau

N_A : nombre d'Avogadro (6,022*10²³ mol⁻¹)

M_{Cr₂O₃} : masse molaire de Cr₂O₃ (152 g*mol⁻¹)

S : surface de l'échantillon (5,5cm²)

ρ_{Cr₂O₃} : masse volumique de Cr₂O₃ (5,2 g*cm⁻³)

Les résultats sont présentés sur la Figure 64.

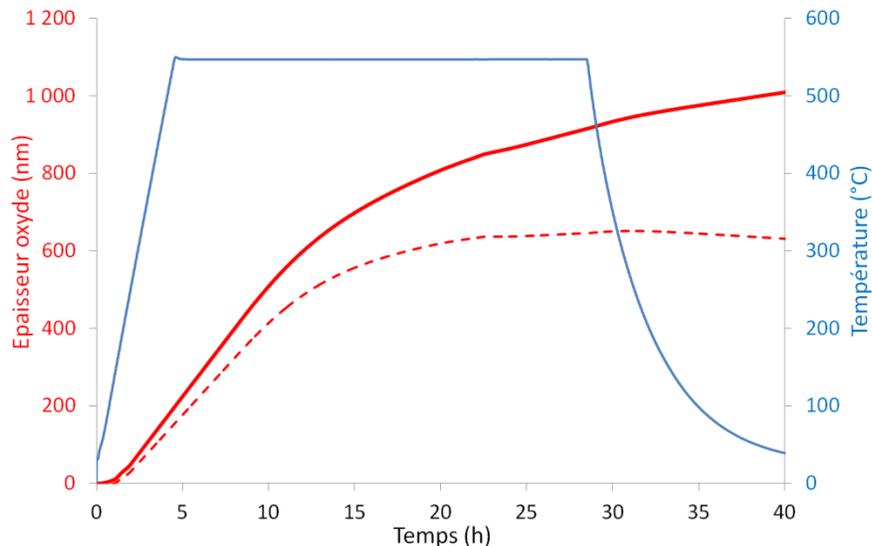


Figure 64 : Epaisseur théorique d'oxyde lors de l'essai d'oxydation d'un acier F/M à 12 pds% de Cr dans l'hélium contenant 1μbar d'O₂

Ainsi, les résultats mettent clairement en évidence l'importance de la connaissance de la teneur en O₂ dans la phase gazeuse avant la réaction. Selon la teneur considérée, l'épaisseur de l'oxyde formé peut-être estimée entre 620 et 1000 nm environ. Les analyses SDL de cet échantillon ont révélé la présence d'un oxyde de 50 nm d'épaisseur, ce qui est largement inférieure à celle estimée par le calcul. La forte

différence entre la valeur calculée et mesurée de l'épaisseur d'oxyde pourrait provenir de la surestimation de la teneur en oxygène présente dans la phase gazeuse.

L'étude de la consommation d'O₂ met en évidence la formation d'une couche d'oxyde dès les premiers instants d'oxydation à partir de 220°C. Une fois cette couche établie, le matériau semble protégé et très peu réactif et cela même si la température est maintenue à 550°C.

BILAN

Dans la partie suivante, nous nous sommes intéressés plus précisément à la nature des premières couches d'oxydes formées selon les quantités d'oxygène présentes dans la phase gazeuse. Une étude sur la réactivité de CO₂ par rapport à celle d'O₂ dans les premiers instants a également été menée afin d'établir si CO₂ est moins réactif qu'O₂ dans ces premiers instants comme cela a pu être suggéré dans les essais réalisés dans des mélanges contenant des molécules isotopiques (¹⁸O₂ et C¹⁶O₂).

3.4 Etude par XPS des premières couches d'oxydes formés

3.4.1 Oxyde natif à température ambiante

Cette étude a été menée par Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) afin de caractériser précisément la nature de l'oxyde natif présent en surface de l'échantillon avant la réalisation des tests de corrosion. L'XPS est une technique très sensible à l'extrême surface qui permet de déterminer la nature des éléments présents en surface ainsi que leurs environnements chimiques. L'installation, le format des échantillons, la méthode de décomposition des pics utilisés ainsi que la technique de quantification suivie sont présentées dans Annexe 2.

Les échantillons utilisés dans ces études sont des disques de 10 mm de diamètre et de 0,4 mm d'épaisseur polis 1 micron à la pâte diamantée et dégraissés aux ultrasons dans un mélange d'acétone et d'éthanol (1:1).

La Figure 65-a présente le spectre général couvrant une bande d'énergie de 0 à 1400 eV. Puis, sur les Figure 65-b-c-d-e sont présentés les spectres centrés sur les éléments identifiés dans le spectre général. Ces spectres de haute résolution ont été enregistrés afin d'identifier les différentes contributions intervenant pour chaque éléments (différenciables par leurs énergies de liaisons) [49].

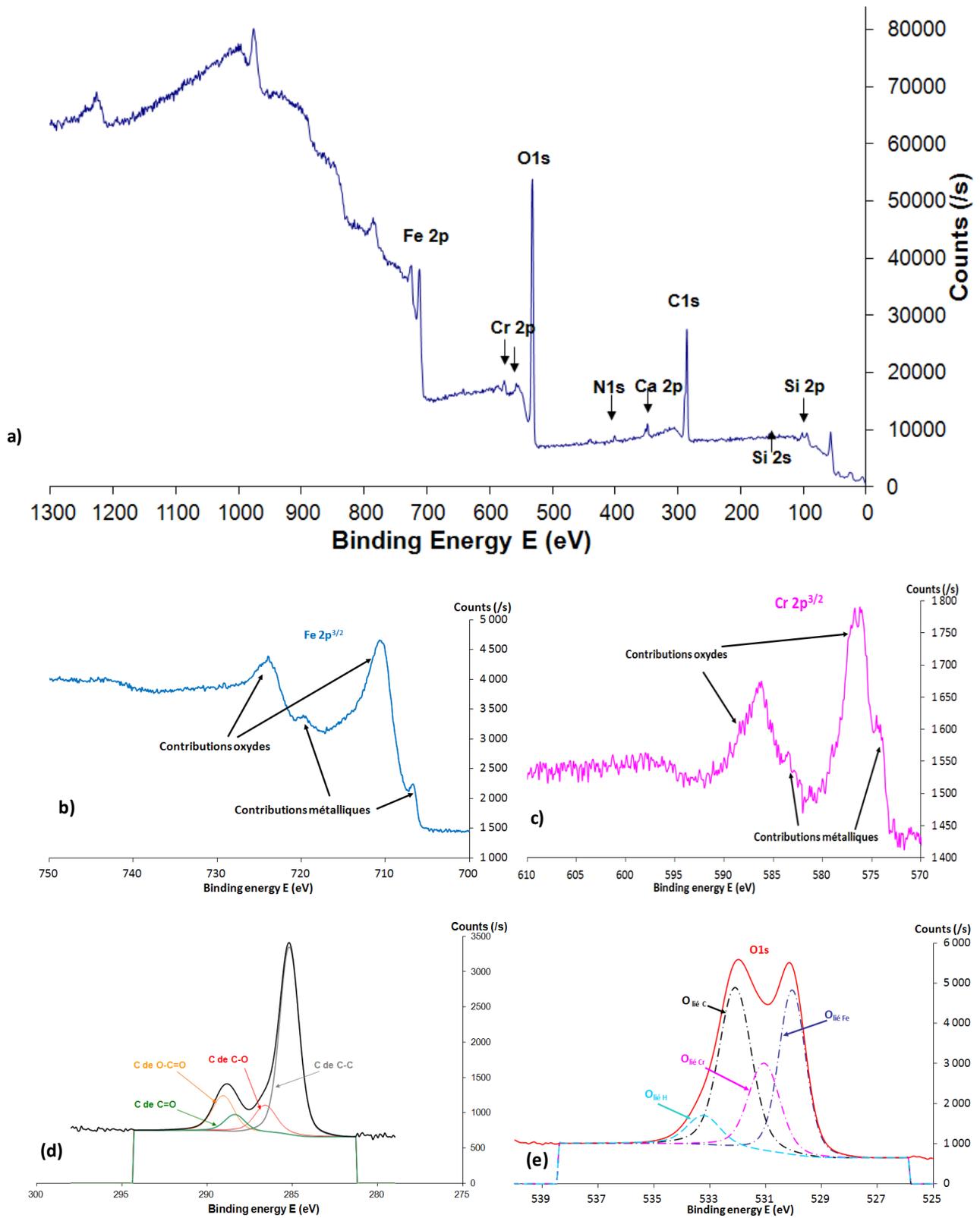


Figure 65: Spectres XPS enregistrés à température ambiante avant les essais de corrosion de l'acier Fe-12Cr

Sur le spectre général présenté en Figure 65-a, on peut identifier les éléments présents en surface à température ambiante. Il s'agit des éléments suivants: Fe, Cr, O, N, Ca, C et Si. La surface est ainsi composée d'un oxyde natif et d'impuretés provenant de la pollution atmosphérique et/ou de manipulations humaines (C, Ca).

Les spectres de haute résolution centrés sur Fe, Cr, O et C (Figure 65-b-c-d-e) révèlent que chaque pic est composé de différentes contributions. Les spectres centrés sur le Fe et le Cr révèlent que leurs pics sont composés de contributions oxydes et métalliques. Ceci signifie que l'épaisseur de l'oxyde natif est inférieure à la profondeur analysée par XPS, c'est-à-dire inférieure à 5 nm [50].

La présence de calcium à la surface de l'échantillon est certainement due à une manipulation humaine ou au procédé de mise en forme de l'alliage. De la même manière, la présence de carbone (C-C) et d'oxygène lié au carbone (O-C) en surface, pourrait être due à une manipulation humaine ou à une pollution atmosphérique (adsorption de CO, CO₂ à la surface).

Une quantification du chrome et du fer présent dans l'oxyde natif a été réalisée en utilisant la méthode décrite dans l'Annexe 2. **L'épaisseur de l'oxyde natif est estimée à environ 3 nm** et des analyses angulaires XPS présentées en Annexe 2 montrent que **l'oxyde natif est duplex, composé d'un oxyde externe riche en fer et d'une couche plus fine riche en chrome**.

Pour conclure cette partie, un modèle de la structure de l'oxyde natif présent sur l'acier Fe-12Cr à température ambiante est proposé en Figure 66 .

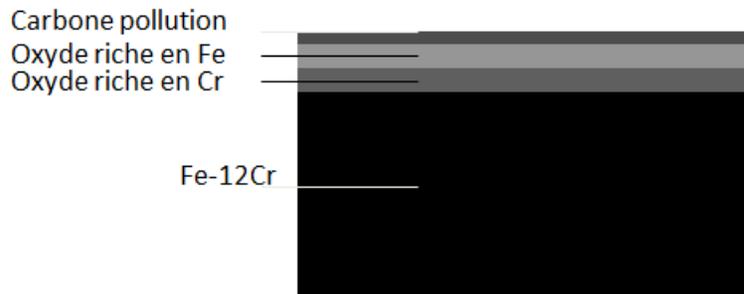


Figure 66 : Modèle de l'oxyde natif de l'acier Fe-12Cr à température ambiante

BILAN

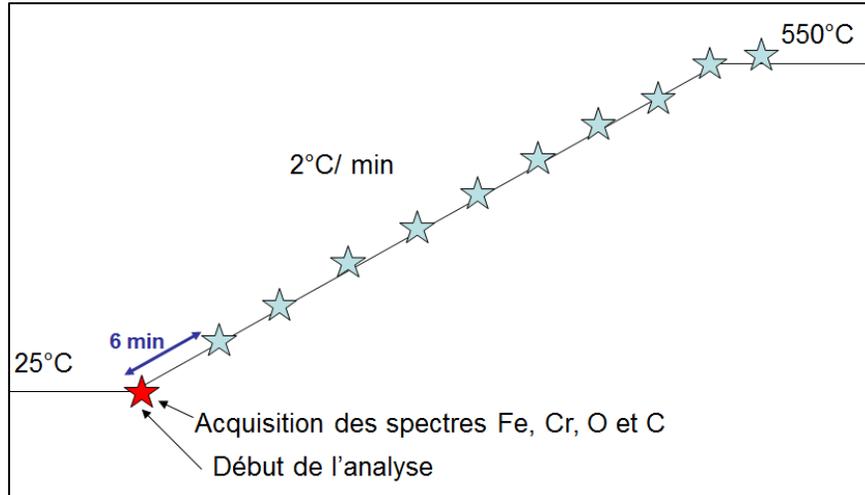
3.4.2 Modification de la surface sous ultravide $P= 10^{-9}$ mbar

3.4.2.1 Evolution de la composition de la surface lors de la rampe thermique

Les modifications de la surface lors de la rampe thermique à 2°C/min réalisée dans une chambre UHV à 10^{-9} mbar ont été enregistrées par X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Cet environnement a été assimilé à une chambre contenant 10^{-9} mbar d'O₂ car il a été montré par Hultquist et Leygraf que le vide est composé à 98% d'O₂ [42].

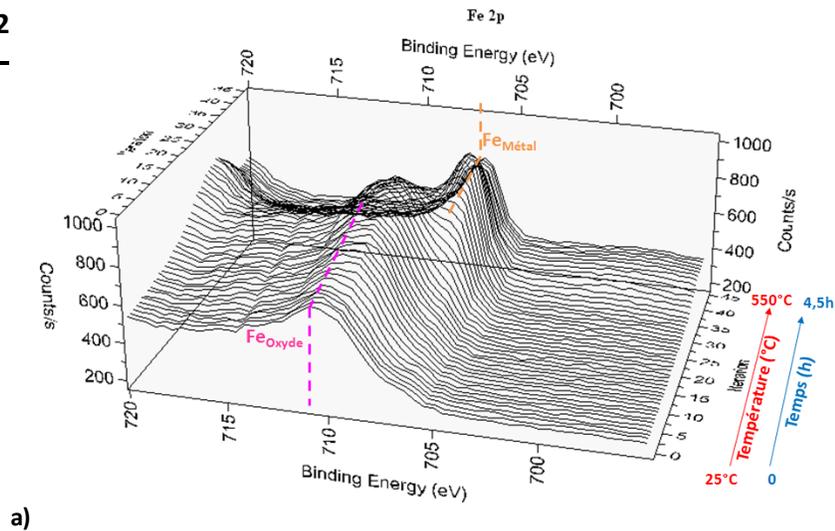
Les spectres centrés sur les pics Fe2p^{3/2}, Cr2p^{3/2}, O1s, C1s ont été enregistrés de manière continue lors de la rampe thermique toutes les 6 minutes en utilisant le « snap-shot mode » (faible intensité mais

acquisition rapide). La température d'enregistrement du programme d'analyse sera considérée constante. La Figure 67 présente la procédure expérimentale suivie.



La Figure 68-a présente l'évolution du pic Fe2p^{3/2} en fonction de la température. La Figure 68-b représente les projections des spectres présentés sur la Figure 68-a. Les couleurs sont associées à la hauteur des pics et donc à l'intensité de chaque contribution.

Fe 2p^{3/2}



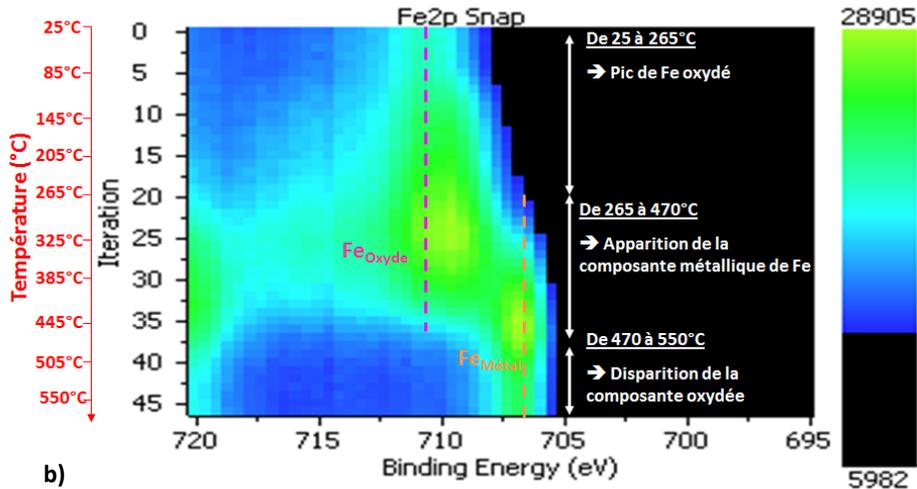


Figure 68 : Evolution du pic Fe2p_{3/2} pendant la rampe thermique

La Figure 68-a montre clairement qu'il y a un décalage progressif du pic Fe2p^{3/2} vers des énergies plus faibles (de 710,7 à 706,75 eV) et que ce phénomène dépend de la température. En Figure 68-b, on peut remarquer que ce décalage apparaît à partir de 20 itérations, qui correspondent à une température de 265°C. Au-dessus de 470°C (37 itérations), le fer apparaît exclusivement métallique.

A température ambiante, le fer présent en surface apparaît essentiellement oxydés (710,7 eV).

Pendant la rampe thermique, la forme oxyde du fer disparaît alors que sa forme métallique apparaît (706,75 eV).

A 550°C, le fer apparaît exclusivement métallique.

Un travail similaire a été mené sur les pics Cr2p^{3/2}, O1s et C1s. Les évolutions des pics en fonction de la température sont représentées sur les Figure 69, Figure 70 et Figure 71 où a) représente les spectres pour chaque température et b) leurs projections.

BILAN

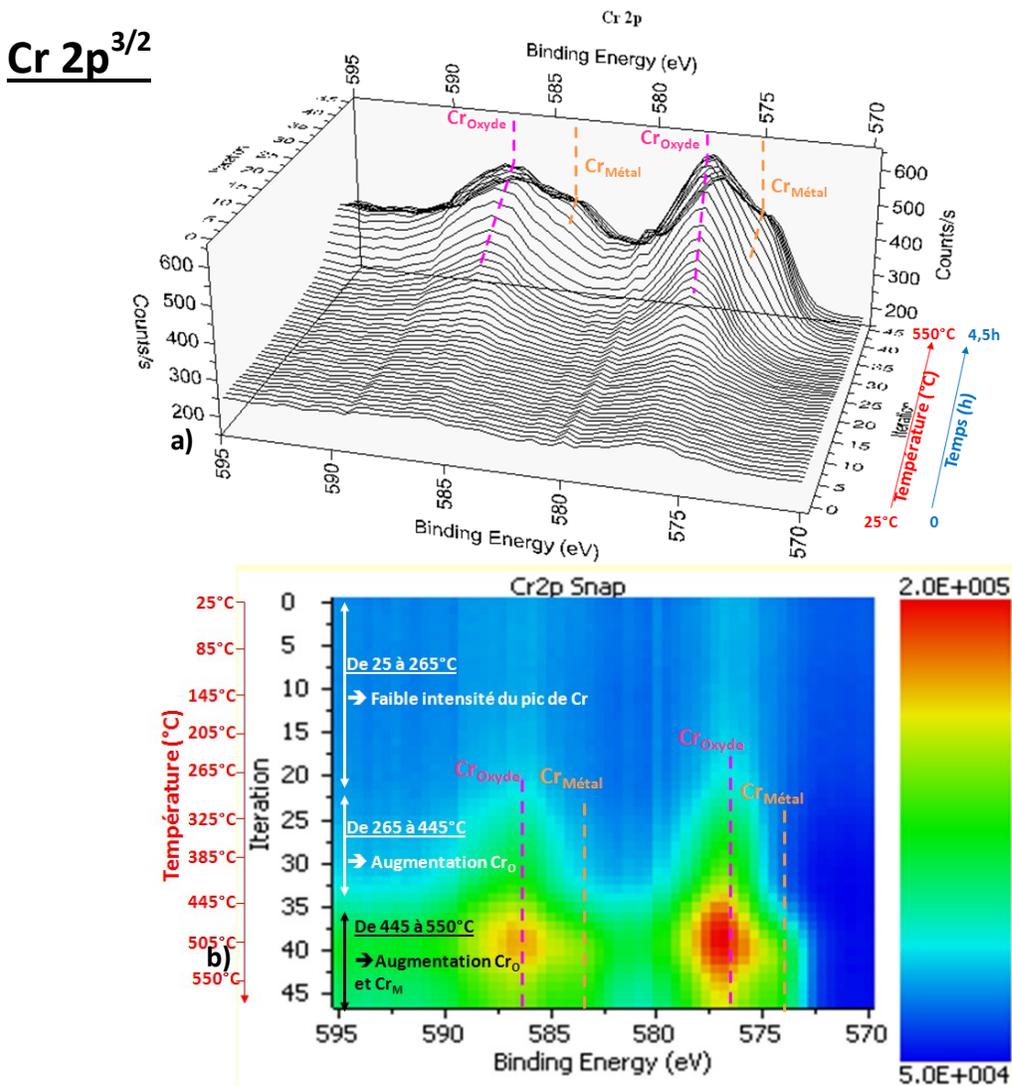


Figure 69: Evolution du pic Cr2p^{3/2} pendant la rampe thermique

Figure 69-a montre clairement qu'il y a une augmentation progressive de la hauteur du pic de Cr2p^{3/2} et que ce phénomène dépend de la température. En Figure 69-b, il peut être observé que cette augmentation apparaît pour la contribution oxyde (à 576,6 eV et 586,6 eV) à partir de 20 itérations correspondant à une température de 265°C alors que la contribution métal n'apparaît qu'à partir de 445°C. A 550°C, le chrome apparaît sous forme oxydé et métallique.

A température ambiante, la quantité de chrome présente en surface apparaît très faible.

Lors de la rampe thermique, il y a un enrichissement en chrome sous forme oxydé dans un premier temps puis sous forme métallique.

A 550°C, la quantité de chrome présente en surface est plus importante qu'à température ambiante. Le chrome présente alors des contributions oxydes et métalliques.

BILAN

O 1s

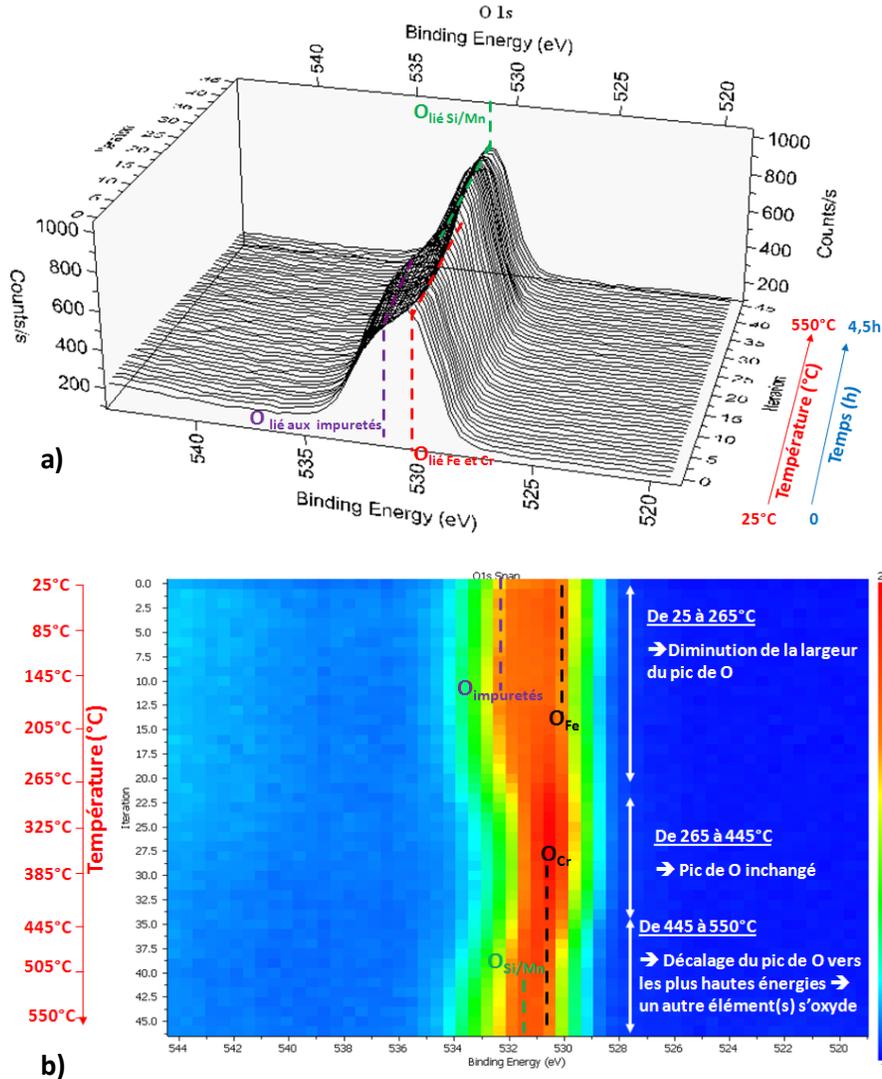


Figure 70: Evolution du pic O1s pendant la rampe thermique

La Figure 70-a montre clairement qu'il y a un décalage progressif du pic d'oxygène vers des énergies plus faibles en fonction de la température. La Figure 70-b montre que le premier décalage apparaît après 20 itérations, qui correspondent à 265°C et que le second apparaît après 37 itérations, c'est-à-dire 470°C.

A température ambiante, l'oxygène présent en surface est essentiellement dû aux impuretés type OH (533,3 eV) et CO (532,1 eV) présentes en surface, ainsi qu'à des liaisons avec le chrome O-Cr (531 eV) et d'autres avec le fer O-Fe (530 eV).

BILAN

Lors de la rampe thermique, les contributions dues aux impuretés disparaissent jusque 265°C puis des contributions liées à des liaisons avec Si/Mn (532,1 eV and 532,9 eV) apparaissent à partir de 470°C.

A 550°C, l'oxygène présent en surface apparaît lié au Cr (531 eV) et à Si/Mn (532,1 eV and 532,9 eV).

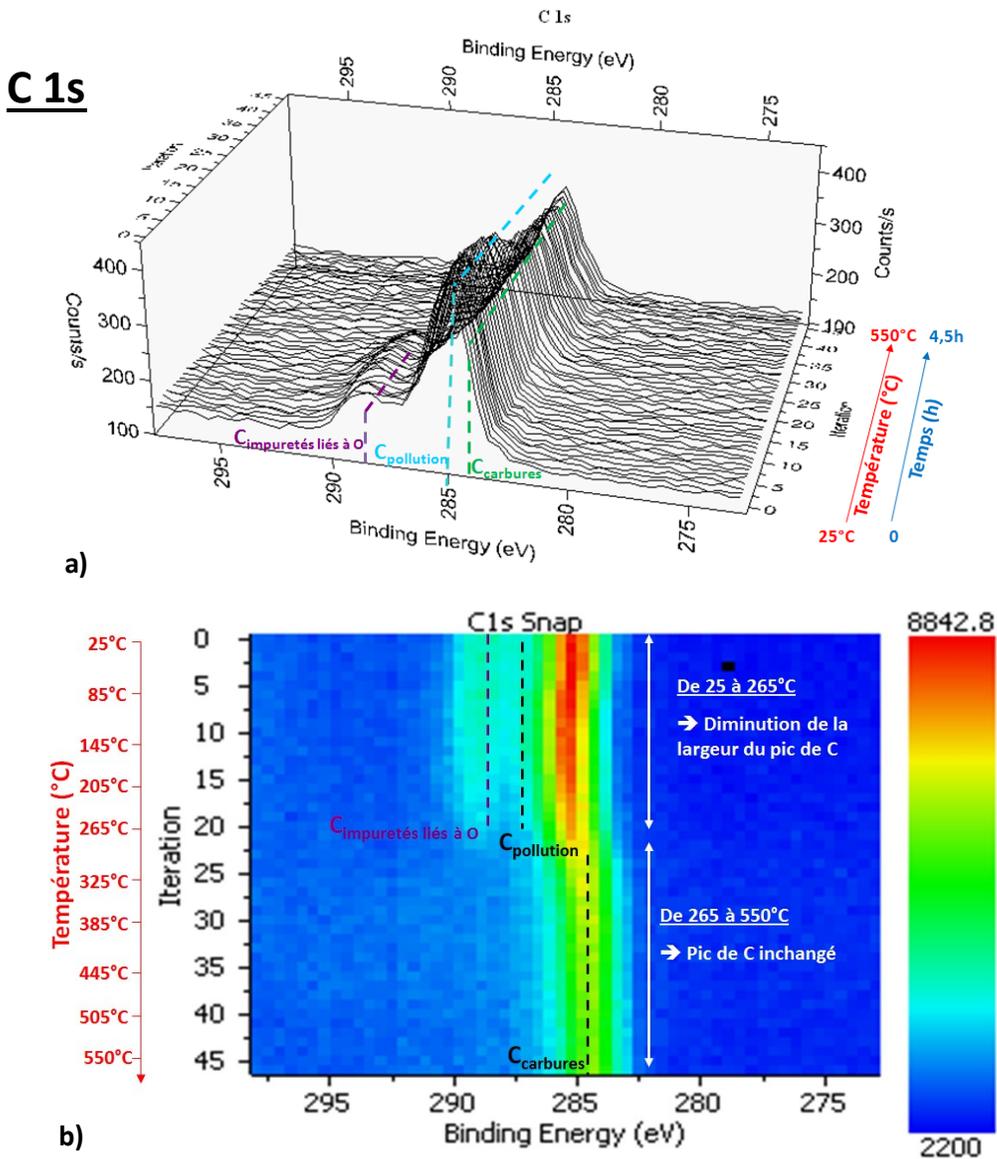


Figure 71: Evolution du pic C1s pendant la rampe thermique

La Figure 71-a montre clairement qu'il y a une modification du pic de carbone lors de la rampe thermique.

On remarque sur la Figure 71-b, que les contributions de plus fortes énergies disparaissent après 265°C (20 itérations) et que ce décalage vers de plus faibles énergies apparaît stable après cette température.

A température ambiante, le carbone présent en surface apparaît essentiellement due aux impuretés associées aux liaisons C-O (286,6 eV), C=O (288,3 eV) et O-C=O (289 eV) C-C (285,2 eV).

BILAN Lors de la rampe thermique les impuretés disparaissent jusqu'à 265°C.

A 550°C, le carbone apparaît sous forme de carbures (284,5eV).

Les variations de l'aire totale des pics XPS de O, Cr, Fe et C ont été suivies de la température ambiante jusqu'à 550°C et sont représentées sur la Figure 72.

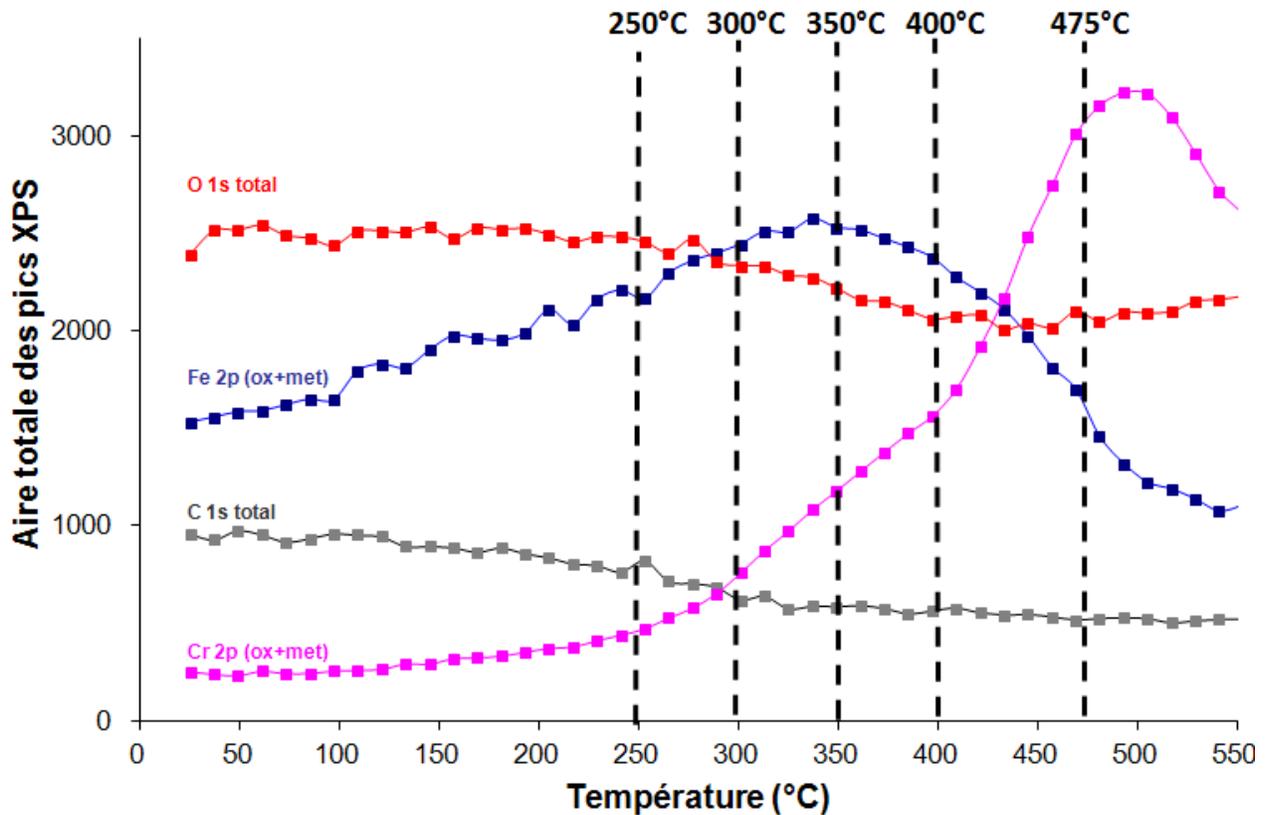


Figure 72 : Evolution de l'aire totale des pics XPS en fonction de la température

On peut observer que la contribution totale de chaque élément évolue en fonction de la température.

On remarque ainsi que l'aire associée au pic d'oxygène diminue de la même manière que celle associée au pic de carbone. On peut noter cependant une légère augmentation à partir de 475°C, suggérant ainsi un apport d'oxygène en surface.

L'aire associée au pic de chrome augmente fortement avec la température jusqu'à 500°C puis diminue brutalement. Cette diminution pourrait suggérer la croissance d'un oxyde (ne contenant pas de Cr).

L'aire associée au pic de fer augmente jusqu'à 350°C, puis diminue au-delà de cette température.

Afin de déterminer les phénomènes prédominants observés pour chaque plage de température, les évolutions de chaque contribution pour chaque élément ont été représentées (Figure 73) en fonction de la température.

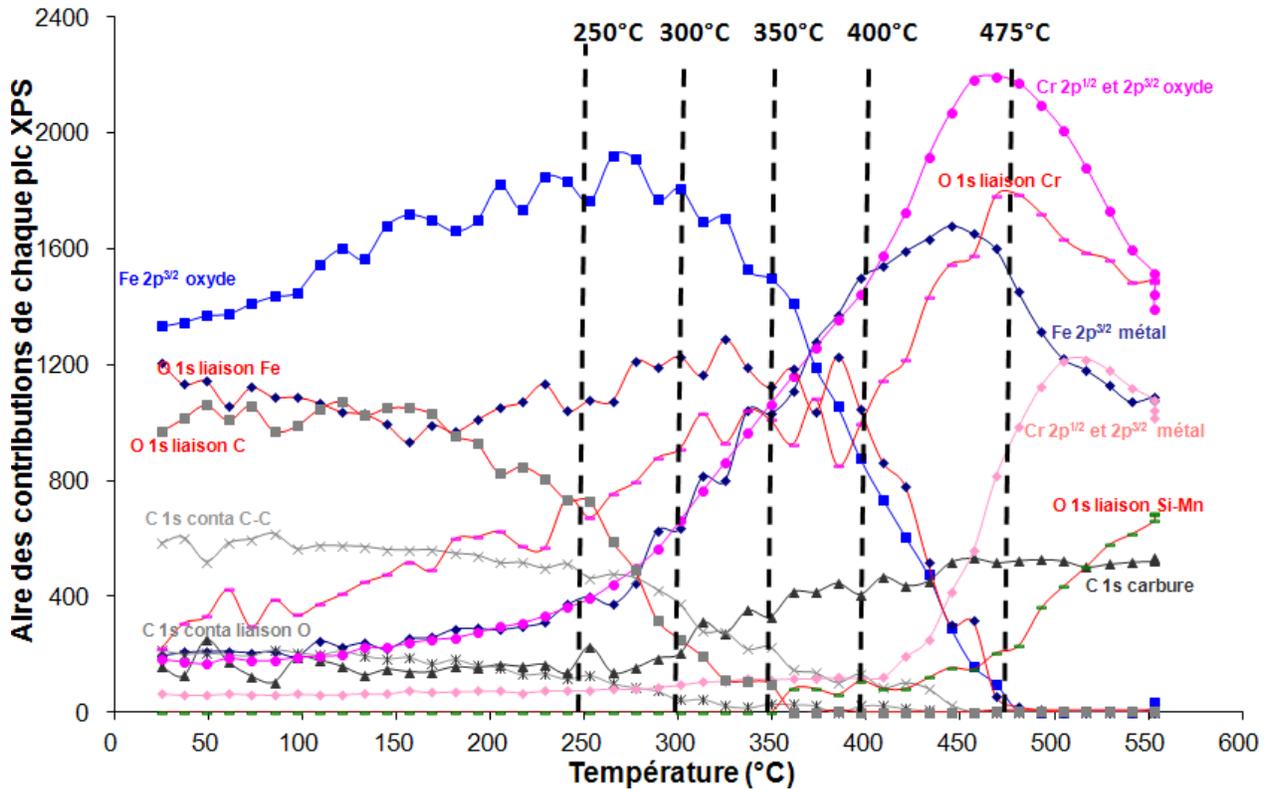


Figure 73: Evolution de l'aire des pics en fonction de la température

On peut observer que la composition de la surface évolue lors de la rampe thermique et que pour un élément donné, ses contributions n'évoluent pas de la même manière.

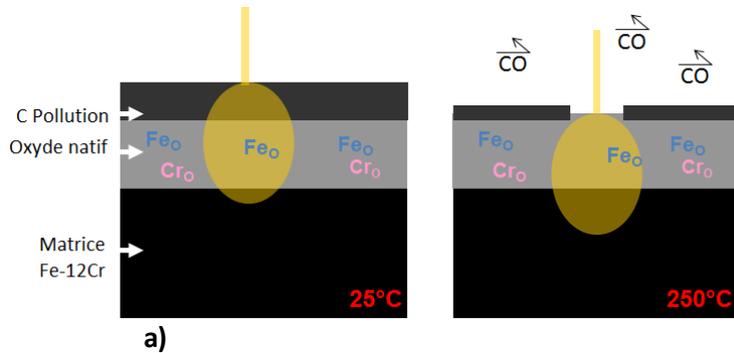
La partie suivante présente l'analyse de l'évolution de la surface pour différentes gammes de températures. Pour chaque gamme de température, il a été choisi de présenter le phénomène prédominant et cela même si plusieurs phénomènes peuvent se produire simultanément.

- **De 25°C à 250°C**

La quantité totale d'oxygène diminue légèrement pour cette gamme de température (Figure 72). On peut remarquer sur la Figure 73 que la contribution associée à O lié à C diminue alors que celles associées à O lié à Cr et Fe augmentent. De la même manière, on remarque que la quantité totale de C diminue (Figure 72). Ceci suggère une désorption des polluants carbonés présents en surface.

Par ailleurs, l'augmentation de l'intensité totale des pics de Cr et Fe est en accord avec l'hypothèse de l'élimination d'une couche de carbone de pollution et donc d'une modification de la couche analysée avec l'augmentation des signaux de Cr et Fe (Figure 72).

Le schéma sur la Figure 74 présente les phénomènes mis en évidence dans cette plage de température. Comme la structure des couches d'oxyde n'a pas pu être étudiée pendant la montée en température (par analyses angulaires par exemple), le schéma présente une composition globale de l'oxyde analysé en supposant celui-ci homogène sur tout le volume analysé. Cette approximation sera faite pour l'ensemble des schémas présentés dans cette partie d'étude.



1. Désorption de la couche de carbone de pollution

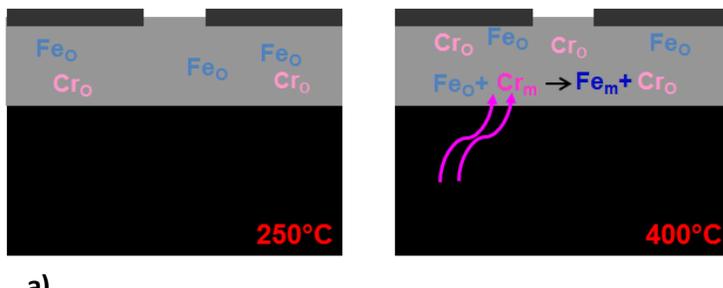
Figure 74: Structure de la couche d'oxyde (a) et étapes se produisant (b) lors de la rampe thermique de 25°C à 250°C

- **Entre 250 et 400°C**

Pour cette plage de température, la quantité totale de chrome augmente. Sur la Figure 73, on remarque que cette augmentation concerne essentiellement la contribution oxyde du chrome alors que celle de l'oxyde de fer diminue rapidement. De la même manière O lié au Fe suit l'évolution de la contribution oxyde du fer alors que O lié au chrome suit l'évolution de la contribution oxyde du chrome. Ceci pourrait signifier que la contribution oxyde du fer disparaît lors de la rampe thermique et qu'il y a un enrichissement progressif en oxyde de chrome à la surface.

Comme la quantité totale d'oxygène n'augmente pas pour cette gamme de température, il ne peut pas être proposé d'apport d'oxygène par oxydation. Il peut être suggéré un transfert d'oxygène de l'oxyde de fer vers le chrome métallique. Ce scénario serait en bon accord avec les évolutions de O lié à Cr et O lié à Fe (O lié à Fe diminue alors que O lié à Cr augmentent). De plus, l'absence d'évolution du chrome métal suggère que tous le chrome métallique ségrégré réagisse avec l'oxyde de fer d'autre part (car seules les contributions oxydes du Cr augmentent).

Le schéma suivant présente les phénomènes mis en évidence lors de cette plage de température :



2. Ségrégation de Cr
3. Transfert de O de l'oxyde de fer vers tout le Cr métal ségrégré selon la réaction:



Figure 75: Structure de la couche d'oxyde (a) et étapes se produisant (b) lors de la rampe thermique de entre 250°C et 400°C

- **De 400°C à 550°C**

Pour cette gamme de température, la quantité totale d'oxygène est quasiment stable. Elle n'augmente que très légèrement à partir de 500°C. On remarque alors que la quantité totale de chrome augmente jusque 500°C. Cette augmentation concerne majoritairement la contribution oxyde du chrome. De la même manière que précédemment comme la quantité d'oxygène n'augmente pas, il ne peut pas être proposé d'apport d'oxygène par l'atmosphère, ce qui implique un transfert de O de l'oxyde de fer vers le chrome.

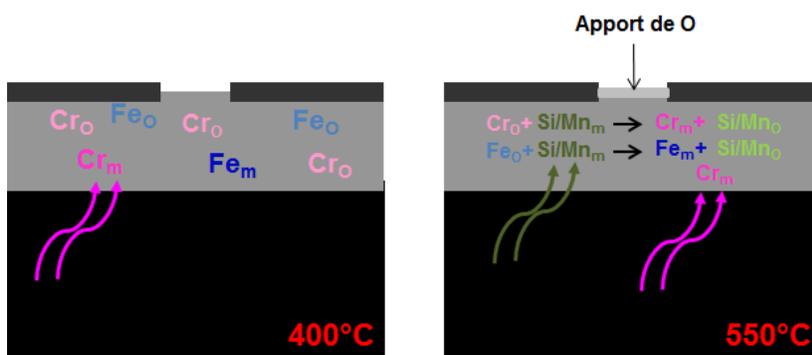
De plus, on remarque sur la Figure 73 qu'une nouvelle contribution de l'oxygène correspondant à l'oxygène lié à Si/Mn apparaît à partir de 350°C (il aurait été intéressant de suivre les pics associés au signal de Si et Mn afin de confirmer leur(s) présence(s) en extrême surface pour cette gamme de température). On remarque également que la quantité de chrome oxydé augmente jusque 500°C et diminue lorsque les contributions des composantes oxydes de Si/Mn augmentent fortement. Si l'on néglige l'apport d'oxygène de l'atmosphère, on peut supposer un apport d'oxygène pour former l'oxyde de Si/Mn par réduction de l'oxyde de fer jusque 470°C, puis lorsque le fer ne présente plus de contributions oxyde, par réduction de l'oxyde de chrome. Il peut alors être suggéré que O a plus d'affinité avec Mn/Si qu'avec Cr et Fe, ce qui est en bon accord avec la thermodynamique.

Par ailleurs, comme jusqu'à 500°C, la quantité d'oxyde de Cr ne diminue pas, on peut supposer que pour cette gamme de température, il y a un apport important de Cr en surface, ce qui est en bon accord avec l'augmentation du pic de Cr métal.

A partir de 500°C, on peut observer sur la Figure 72 que la quantité d'oxygène totale augmente légèrement. Cette augmentation concerne seulement la contribution O lié à Si/Mn (Figure 73). On peut alors suggérer un apport d'oxygène à la surface suivi d'une oxydation du Mn/Si qui diffusent vers la surface. La diminution de la quantité totale de Cr est en bon accord avec l'enrichissement en Si/Mn proposé.

De plus, on peut remarquer que la quantité totale de C apparaît stable et exclusivement composée de carbures, ce qui suggère aucun dépôt au-dessus de cette couche. On peut alors supposer que la surface est inhomogène et que l'oxygène ne se dépose pas au-dessus des carbures comme il a été observé précédemment par Tökei [41].

Le schéma suivant présente les phénomènes mis en évidence lors de cette plage de température :



a)

4. Ségrégation de Cr (Cr métal augmente)
5. Transfert de O de l'oxyde de fer vers le Cr métal selon la réaction:
 $FeO + Cr_m \rightarrow Fe_m + CrO$
(Non représenté sur le schéma)

6. Ségrégation de Si/Mn
7. Transfert de O de l'oxyde de fer/chrome vers le Si/Mn métal selon la réaction:
 $FeO + Si/Mn_m \rightarrow Fe_m + Si/MnO$
 $CrO + Si/Mn_m \rightarrow Cr_m + Si/MnO$

8. Oxydation par apport de O
9. Réaction de O avec Si/Mn métallique selon la réaction:
 $O + Si/Mn_m \rightarrow Si/MnO$
(Non représenté sur le schéma)

b)

Figure 76: Structure de la couche d'oxyde (a) et étapes se produisant (b) lors de la rampe thermique de entre 400°C et 550°C

Le schéma suivant résume les différentes étapes du modèle décrivant la modification de la surface lors de la rampe thermique de 25°C à 550°C avec une rampe thermique de 2°C/min (~4,3h) sous ultra vide (P<10⁻⁹ mbar) :

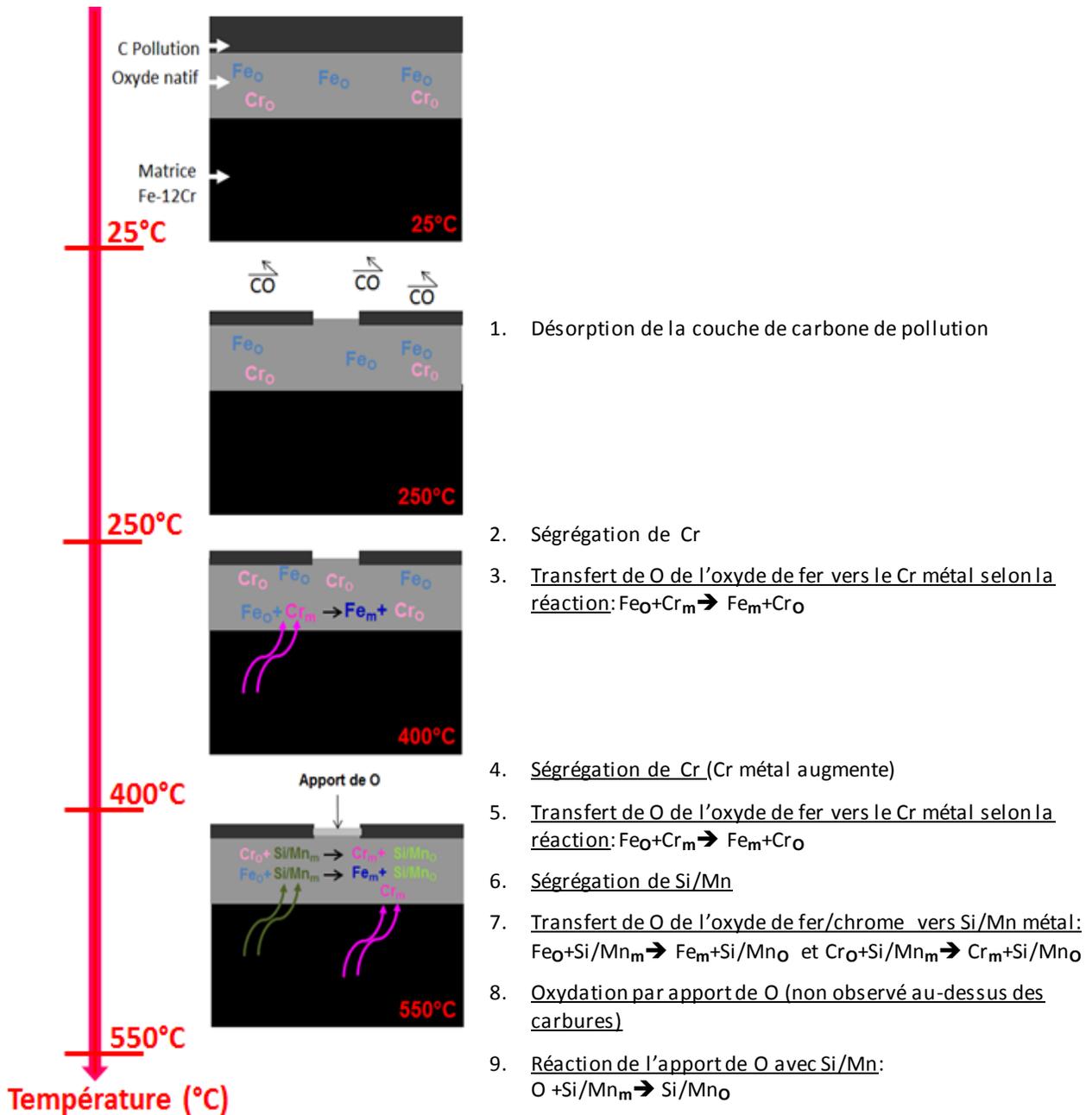


Figure 77: Description de l'évolution de la couche d'oxyde lors de la rampe thermique à 2°C/min de 25°C à 550°C à P=10⁻⁹ mbar

Finalement, on peut retenir que du chrome métal ségrège en surface ou sous la couche d'oxyde. On en déduit que la teneur en chrome de l'oxyde suite à la rampe thermique est supérieure à celle de l'oxyde natif. Par ailleurs, il est intéressant de constater les modifications sans apport d'oxygène de la composition de l'oxyde natif, à savoir la transformation de l'oxyde de fer en oxyde de chrome et par la suite, avec l'arrivée par diffusion de Mn et de Si la formation en surface des oxydes à base de ces éléments (la raison pour laquelle on observe une diminution de l'intensité totale du Cr).

3.4.2.2 Oxyde présent à 550°C

Suite au programme thermique précédant (*rampe thermique réalisée à 2°C/min et sous UHV de $P=10^{-9}$ mbar*), la surface de l'échantillon a été analysée à 550°C.

Un premier spectre (en bleu sur la Figure 78) a été enregistré directement après la rampe thermique (à 550°C) et un second (en rose sur la Figure 78) a été enregistré à 550°C, 5 heures après afin de vérifier si la surface était à l'équilibre.

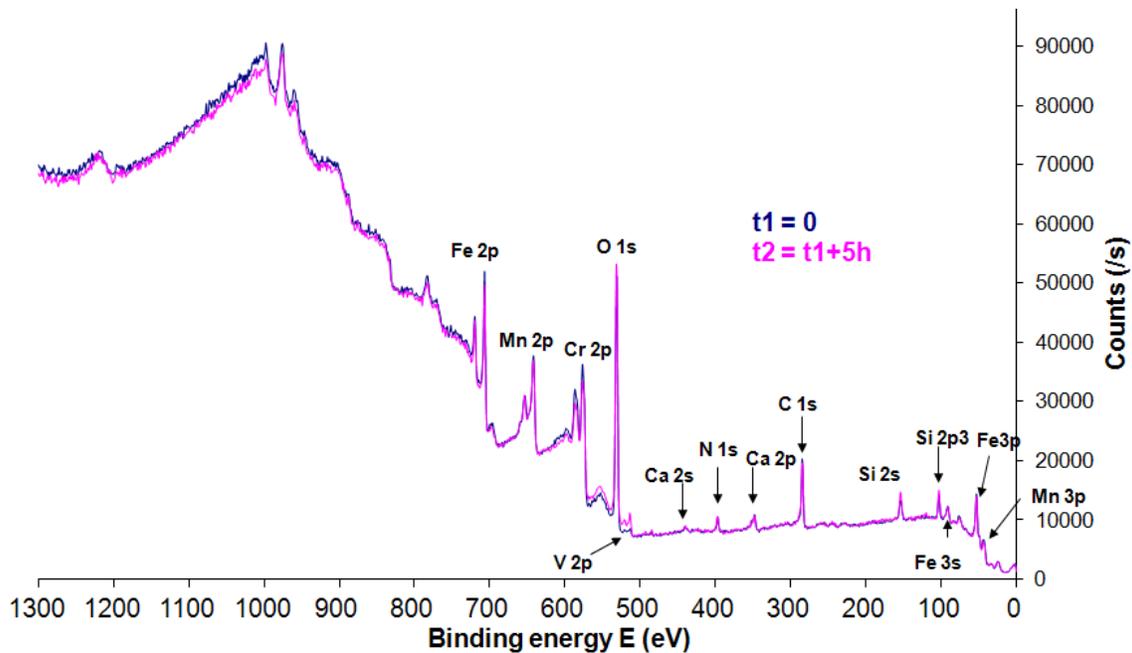


Figure 78: Spectre XPS enregistré à 550°C sur l'acier Fe-12Cr directement après la fin de la rampe thermique à 550°C (t1) et 5 heures après (t2)

Les deux spectres enregistrés sont presque identiques. Ceci signifie qu'au début de l'isotherme, la surface est déjà à l'équilibre. Des spectres de haute résolution centrés sur les éléments identifiés sur le spectre général (Figure 78) ont été enregistrés afin d'identifier leurs états chimiques (Figure 79).

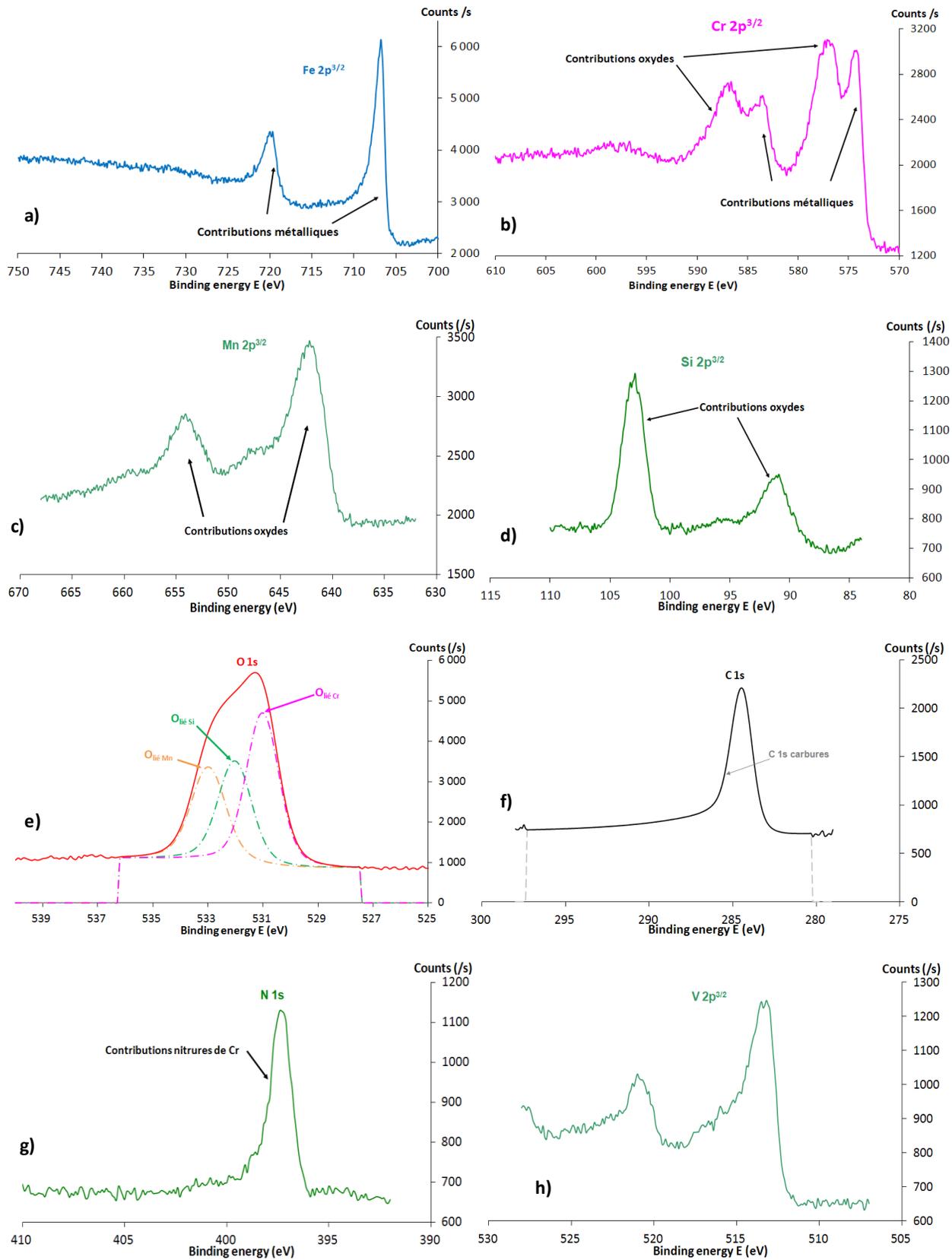


Figure 79: Spectres XPS enregistrés à 550°C sur l'acier Fe-12Cr

Les spectres détaillés de chaque élément permettent de déterminer la nature des différentes contributions.

- Le pic de fer est complètement métallique (Figure 79-a);
- Le pic de chrome présente des contributions métalliques, oxydes et nitrures (Figure 79-b);
- Si et Mn sont entièrement oxydés (Figure 79-c-d);
- Le pic de O montre qu'il est lié à Cr, Si/Mn. Aucune liaison avec le fer n'est observée (Figure 79-e);
- Le pic de C n'est composé que de contributions carbures (Figure 79-f).

Le graphe suivant présente une comparaison entre les spectres obtenus à température ambiante (en bleu) et celui obtenu à 550°C après 5h (en rose).

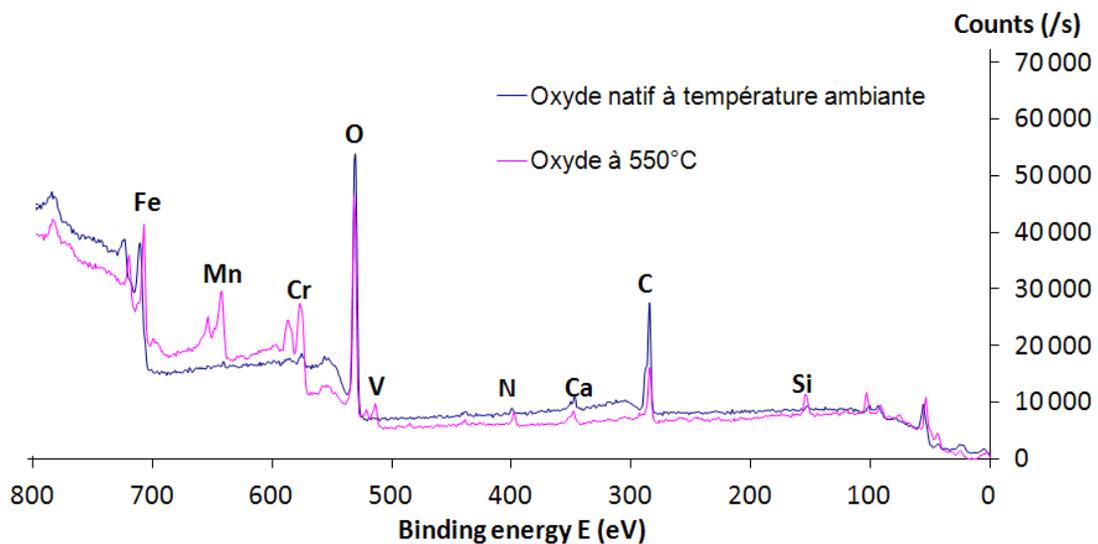


Figure 80: Comparaison des spectres XPS enregistrés à température ambiante et à 550°C sur l'acier Fe-12Cr

L'oxyde présent en surface à 550°C apparaît différent de celui présent à température ambiante. A 550°C, on observe que :

- Le pic de fer est déplacé vers de plus faible énergie: il n'y a plus de contributions oxydes
- La surface est enrichies en Cr, Mn, and Si oxydés.
- N et V ont ségrégué en surface. N lié au Cr est observé,
- Les quantités de O et C sont moins importantes.

Suite au recuit sous vide de l'acier Fe-12Cr sous **10⁻⁹ mbar de O₂**, on retiendra que :

A partir de 250°C, il y a une modification de la composition de la couche d'oxyde de surface caractérisée par une **réduction de l'oxyde de fer due à l'oxydation préférentielle du chrome qui vient ségréger en surface.**

A la fin de la rampe thermique, l'oxyde ainsi présent en surface est un oxyde riche en Cr et de manière secondaire en Mn et Si. Il est important de souligner que le fer n'est plus présent dans la couche d'oxyde.

Suite à ces résultats, nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence d'une plus forte pression d'O₂ sur la nature de la couche d'oxyde formée en surface. Se forme-t-il toujours une couche d'oxyde très fine (<5nm) uniquement riche en chrome?

Ces travaux font l'objet de la partie suivante.

3.4.3 Modification de la surface en présence d'O₂ (P=10⁻⁵mbar)

Dans cette campagne d'essai, l'oxydation réalisée **sous plus forte teneur en O₂** (P=10⁻⁵ mbar), a été menée dans une chambre annexe équipée d'un four et permettant la réalisation d'une fuite d'O₂ ainsi que le maintien de la pression totale au sein de la chambre à 10⁻⁵ mbar (*installation présentée dans l'Annexe 2*). Après différents temps d'oxydation (t=0min, t=1min et t=11 min), l'échantillon est transféré vers la chambre d'analyse XPS. Il doit être souligné que la vitesse de la rampe thermique (40°C/min) et la température d'oxydation (330°C) ont été modifiés par rapport à l'essai précédent. Cette température légèrement supérieure à la température du début de réaction (220°C), permet d'étudier les premiers instants d'oxydation. Par ailleurs, dans ces conditions, l'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée est inférieure à la profondeur de l'analyse XPS. La Figure 81-a présente la procédure expérimentale suivie et la Figure 81-b, une photo de l'échantillon suite au test.

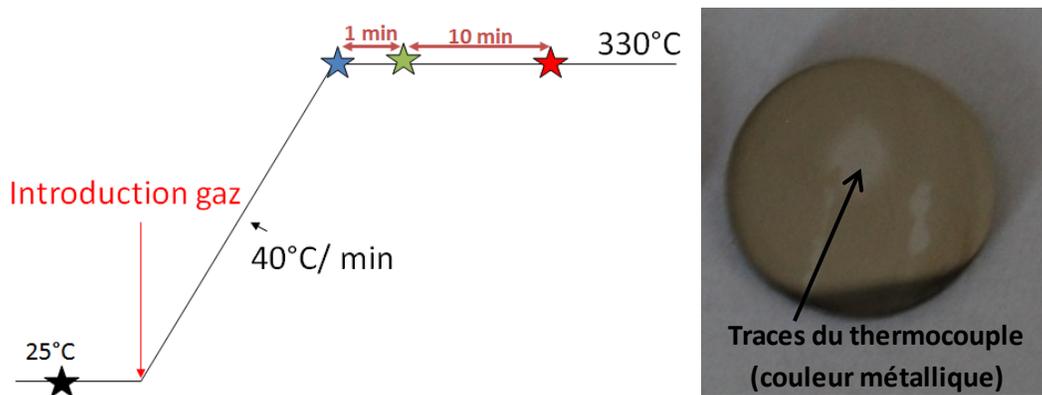


Figure 81 : Procédure expérimentale et photo de l'échantillon suite aux tests d'oxydation réalisés sous P=10⁻⁵ mabr O₂

Chaque étoile de la Figure 81 est associée à un transfert de l'échantillon de la chambre d'oxydation vers la chambre d'analyse XPS. La photo de l'échantillon suite au test d'oxydation révèle la formation d'un oxyde à reflets jaunâtres sur la surface. Les zones qui étaient recouvertes par le thermocouple présentent un reflet métallique suggérant une absence ou une très faible oxydation.

La Figure 82 présente les spectres détaillés des pics centrés sur les pics Fe2p^{3/2}, Cr2p^{3/2}, C1s et O1s enregistrés pour les différents temps d'oxydation réalisées sous O₂.

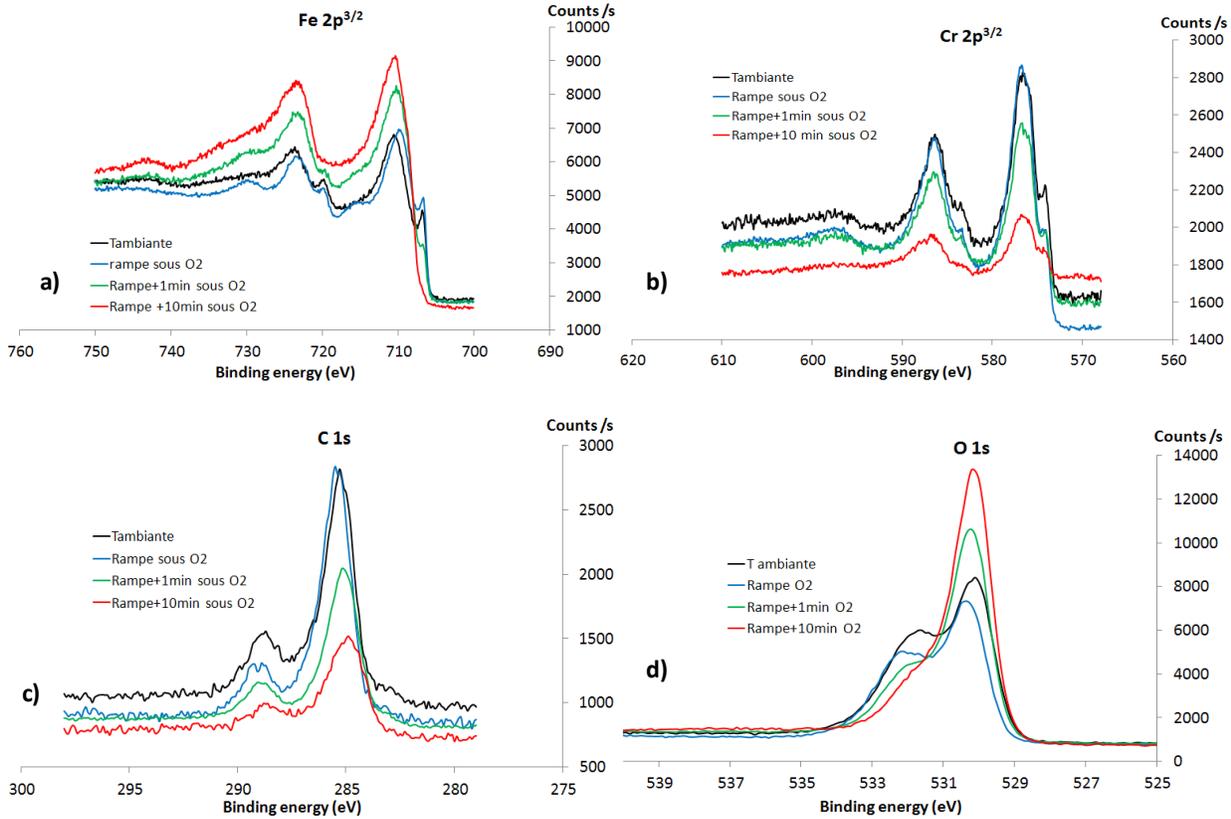


Figure 82: Spectres XPS lors de l'oxydation à 330°C de l'acier Fe-12Cr sous O₂ à P=10⁻⁵ mbar

L'analyse des spectres révèle qu'à température ambiante, la surface est composée d'un oxyde natif riche en fer et en chrome recouvert d'une couche de carbone de pollution. Ces résultats sont en accord avec l'analyse de l'oxyde natif présentée en partie 3.4.1.

La Figure 83 présente les épaisseurs des couches de carbone de pollution et d'oxyde déterminées suite à l'exploitation des spectres XPS présentés en Figure 82. La procédure de calcul suivie est présentée dans l'Annexe 2.

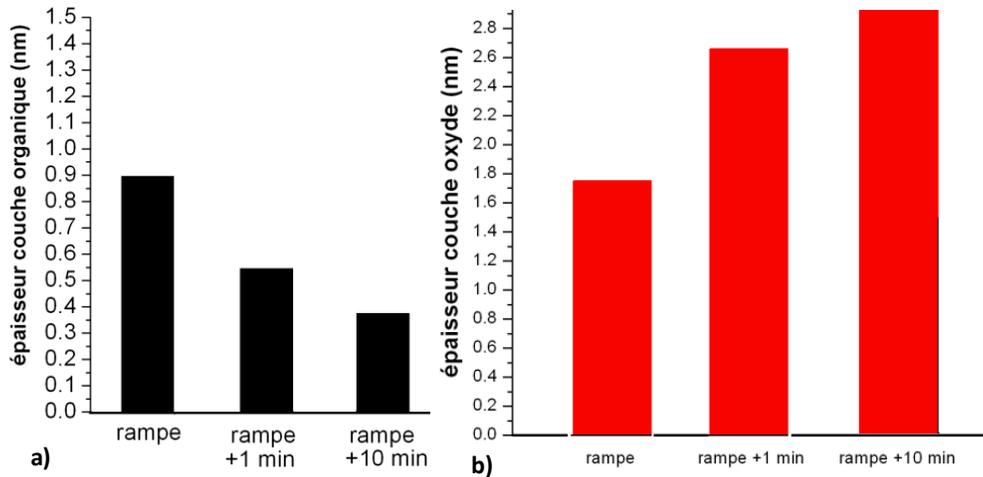


Figure 83 : Evolution de a) l'épaisseur de la couche carbonée; b) l'épaisseur de la couche d'oxyde lors de l'oxydation à 330°C de l'acier Fe-12Cr sous O₂ à P=10⁻⁵mbar

Au cours du temps, la contribution associée au carbone de pollution diminue (Figure 82-c) alors que la quantité totale d'oxygène liée au fer augmente (Figure 82-d). La contribution oxyde du fer (Figure 82-a) augmente significativement alors que celles du chrome (oxyde et métallique) diminuent. Ces évolutions suggèrent l'élimination de la couche de carbone de pollution (Figure 83-a) dans les premiers instants ainsi que la croissance d'un oxyde de fer.

Après 10 minutes d'oxydation, le fer apparaît totalement oxydé alors que du chrome sous forme métallique est toujours visible. Ce chrome métallique est présent soit en surface (dans ce cas la couche d'oxyde de fer est inhomogène), soit sous la couche d'oxyde de fer. Le chrome ayant plus d'affinité chimique avec l'oxygène que le fer, il est peu probable que le premier scénario ait lieu. Par conséquent, une interprétation possible des spectres observés sur la Figure 82 est qu'il existe une zone d'accumulation de Cr sous la couche d'oxyde. L'absence de pics caractéristiques de fer métallique suggère une zone de Cr « pur ».

La Figure 84 illustre un scénario permettant d'expliquer les résultats observés.

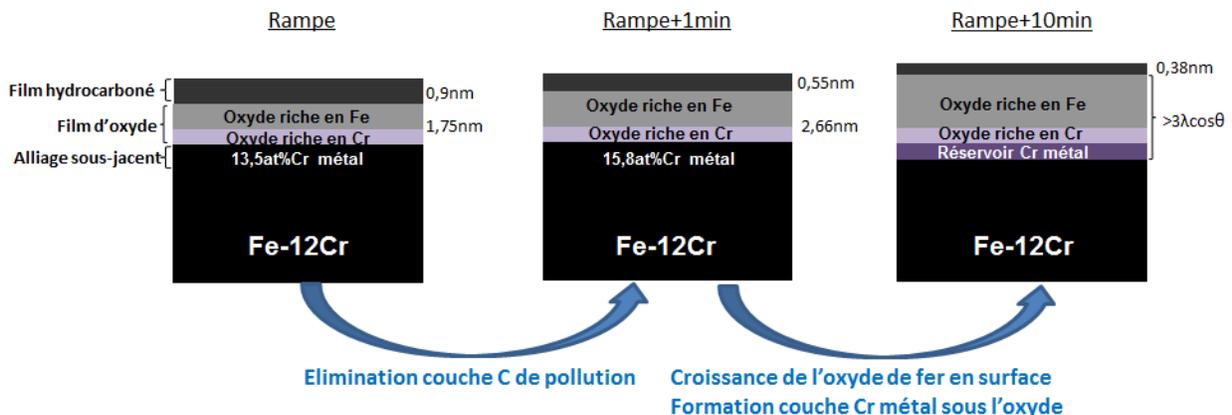


Figure 84 : Scénario proposé suite à l'oxydation de l'acier Fe-12Cr à 330°C et P=10⁻⁵mbar O₂

Suite à l'oxydation de l'acier Fe-12Cr dans **10⁻⁵ mbar de O₂**, on retiendra que :

A la fin de la rampe thermique, la surface est recouverte d'un oxyde de fer et de chrome. **Le fer est oxydé.**

Pour des temps d'exposition plus long, on remarque une croissance de l'oxyde de fer en extrême surface.

Ainsi, **l'oxyde formé sous 10⁻⁵ mbar d'O₂ est différent de celui formé sous 10⁻⁹ mbar d'O₂.**

Suite à ces résultats, nous nous sommes ensuite intéressés à la **nature de l'oxyde formé sous forte pression de 10⁻⁵ mbar de CO₂ pour évaluer la différence de réactivité de CO₂.** Ces travaux font l'objet de la partie suivante.

3.4.4 Modification de la surface en présence de CO₂ (P=10⁻⁵mbar)

Une campagne d'essais similaire à celle présentée dans la partie 3.4.3 (Figure 81) été réalisée **sous forte teneur en CO₂** (P=10⁻⁵mbar), afin d'identifier la nature de l'oxyde formé dans les premiers instants d'oxydation. La pureté du CO₂ utilisé était de 99,995%, autrement dit lors de l'essai d'oxydation à 10⁻⁵ mbar de CO₂, l'environnement contenait ~5*10⁻¹⁰ mbar d'O₂ impuretés.

La Figure 85 présente la photo de l'échantillon Fe-12Cr suite au test de corrosion.



Figure 85 : Photo de l'échantillon suite aux tests d'oxydation réalisés à 330°C sous P=10⁻⁵ mabr CO₂

L'observation macroscopique de l'échantillon après le test de corrosion montre que l'échantillon ne s'est presque pas oxydé. L'aspect métallique initial est toujours visible et aucune trace de la position du thermocouple n'est identifiable.

La Figure 86 présente les spectres détaillés des pics centrés sur les pics Fe2p^{3/2}, Cr2p^{3/2}, C1s et O1s enregistrés pour différents temps d'oxydation réalisés sous CO₂.

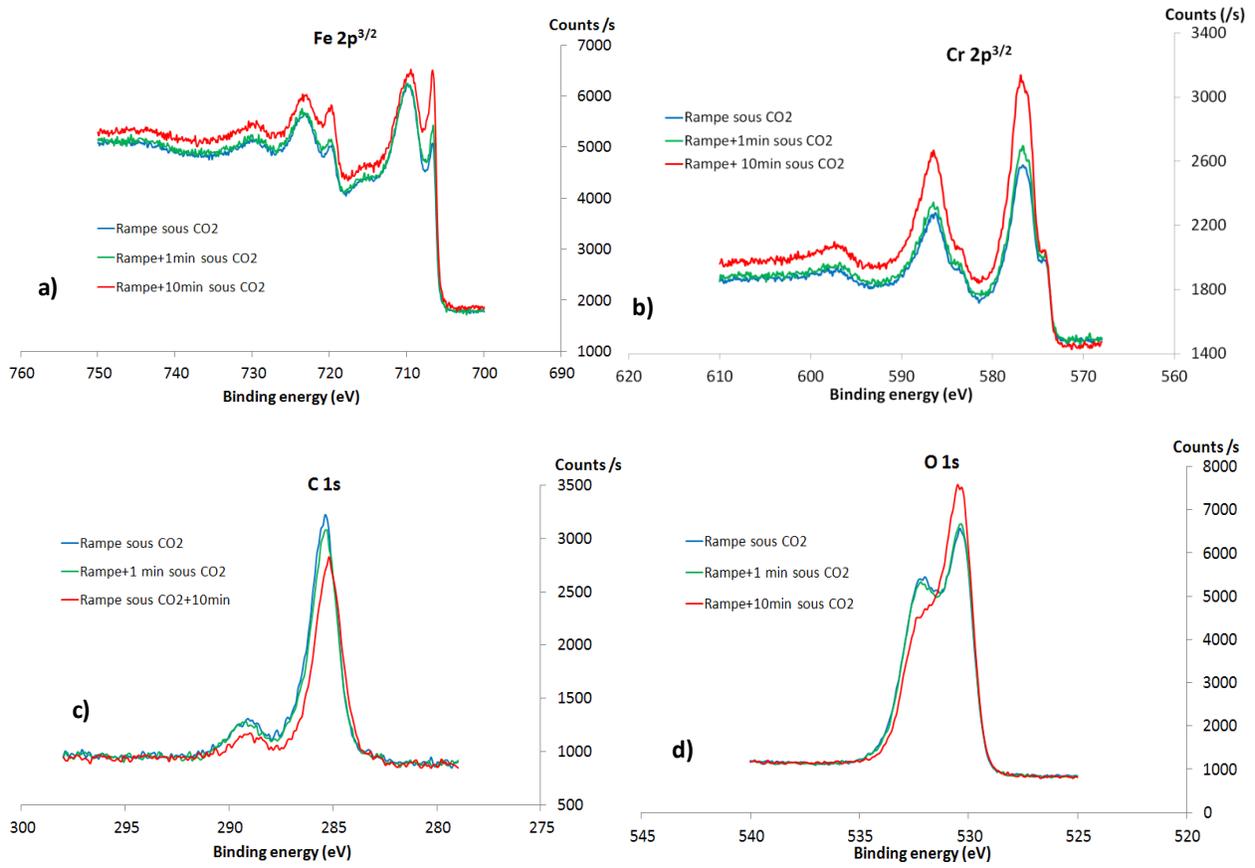


Figure 86: Spectres XPS lors de l'oxydation à 330°C de l'acier Fe-12Cr sous CO₂ à P=10⁻⁵ mbar

La Figure 87 présente les épaisseurs de la couche de carbone de pollution et d'oxyde déterminées suite à l'exploitation des spectres XPS présentés sur la Figure 86. La procédure de calcul suivie est présentée dans l'Annexe 2.

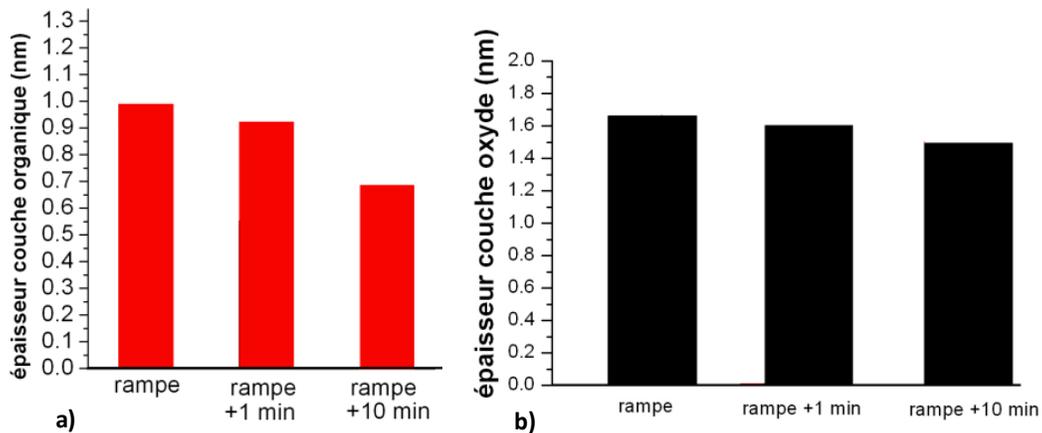


Figure 87 : Evolution de l'épaisseur de a) la couche carbonée et b) la couche d'oxyde lors de l'oxydation à 330°C de l'acier Fe-12Cr sous CO₂ à P=10⁻⁵ mbar

L'analyse des spectres révèle que dans les premiers instants, les quantités totales d'oxygène et de carbone sont stables (Figure 87-a-b). Les contributions oxyde du chrome augmentent (Figure 86-b) alors que celle du fer diminuent (Figure 86-a). De la même manière les contributions métalliques du chrome

diminuent alors que celle du fer augmentent. Ces observations suggèrent une réduction de l'oxyde de fer au profit de l'oxydation du chrome. L'hypothèse d'une simple volatilisation de l'oxyde de fer par chauffage sous vide peut être exclue car la quantité totale d'oxygène en surface apparaît constante (Figure 86-d; Figure 87-b).

Pour des temps d'oxydation plus longs (après 10 minutes d'exposition : courbes rouges), la quantité totale d'oxygène augmente légèrement (Figure 86-d) alors que celle du carbone diminue légèrement (Figure 86-c). Ces évolutions suggèrent la désorption de la couche de carbone en extrême surface. L'analyse des pics de fer et de chrome montrent que la contribution oxyde du chrome augmente fortement alors que celle associée à l'oxyde de fer diminue. Ces observations suggèrent à nouveau une réduction partielle de l'oxyde de fer en faveur de l'oxydation du chrome.

Ce **scénario est similaire à celui observé dans le cas d'un recuit sous ultra-vide (10⁻⁹ mbar d'oxygène) (cf. partie 3.4.2)** où il a été observé à partir de 250°C une ségrégation du chrome en surface et une réduction de l'oxyde de fer pour former un oxyde de chrome.

L'absence de croissance de couche d'oxyde démontre le caractère inerte du CO₂ vis-à-vis de l'acier à 330°C. Le peu de réactivité pourrait être produit par l'oxygène résiduel présent dans CO₂ (10⁻¹⁰ mbar). Afin de vérifier ceci, il aurait été intéressant de faire l'essai en utilisant un marqueur isotopique de C¹⁸O₂ et de vérifier par SIMS si la couche d'oxyde est formée par ¹⁸O provenant de CO₂ ou ¹⁶O provenant d'O₂ impuretés et de l'oxyde natif initial.

La figure suivante schématise le scénario proposé concernant les premiers instants d'oxydation de l'acier Fe-12Cr exposé à 10⁻⁵ mbar de CO₂.

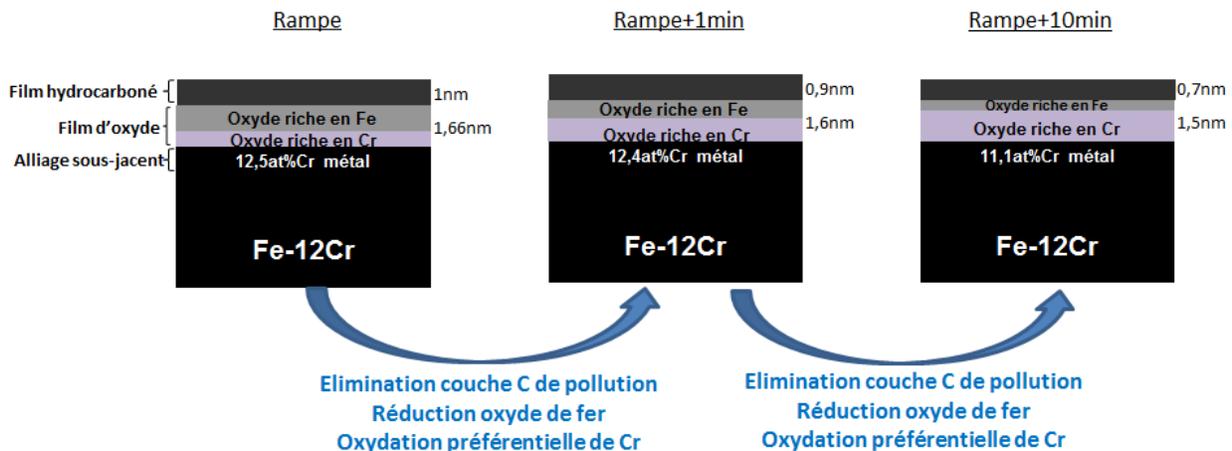


Figure 88 : Scénario proposé suite à l'oxydation de l'acier Fe-12Cr à 330°C et P=10⁻⁵ mbar de CO₂

Suite à l'oxydation de l'acier Fe-12Cr dans **10⁻⁵ mbar de CO₂ à 330°C**, on retiendra que :

BILAN

- CO₂ est inerte vis-à-vis de l'acier ;

- L'oxyde natif riche en fer est réduit au profit de la formation d'un oxyde de chrome.

3.4.5 Bilan : Analyse des premières couches d'oxyde formées par XPS

BILAN: Analyse des premières couches d'oxyde formées par XPS

Influence de la pO₂

Le recuit réalisé sous faible teneur en O₂ (10⁻⁹ mbar) a révélé la formation d'un oxyde riche en Cr, Si et Mn ainsi qu'une réduction de l'oxyde de fer initialement présent à partir de 250°C. Dans ces conditions de très faible quantité d'O₂ présent dans l'atmosphère, le fer apparait exclusivement métallique (Figure 77).

Les tests d'oxydation réalisés sous plus forte teneur en O₂ (10⁻⁵ mbar) ont révélé la formation d'un oxyde différent : cette fois-ci un oxyde de fer croit au-dessus de l'oxyde natif initialement présent (Figure 84).

Différence de réactivité entre O₂ et CO₂

Les tests d'oxydation réalisés sous forte teneur en CO₂ (10⁻⁵ mbar) ont révélé l'absence de formation d'oxyde en surface de l'acier à 330°C. Par ailleurs, l'oxyde natif riche en fer se réduit partiellement au profit d'un oxyde riche en chrome. Ce phénomène semble similaire à celui observé sous très faible teneur en O₂ (10⁻⁹ mbar) (Figure 88). **Ces résultats suggèrent donc une réactivité de CO₂ avec l'acier quasi-nulle à 330°C.**

Ainsi à 330°C, l'acier en présence des molécules O₂ et CO₂ réagira avec la première. La nature de la couche d'oxyde formée, et notamment sa teneur en chrome dépendra de la teneur en O₂ du gaz. Plus, celle-ci sera faible et plus l'enrichissement en chrome sera important.

BILAN

3.5 Effet de la vitesse de la rampe thermique sur le mécanisme d'oxydation

3.5.1 Nature des oxydes formés en fonction des vitesses de rampe thermique

Afin de poursuivre la compréhension des différents paramètres pouvant influencer les premiers instants d'oxydation, une **étude sur l'effet de la vitesse de la rampe thermique** a été menée. Pour cela, les vitesses des rampes thermiques ont été augmentées de 2°C/min à 15°C/min. Un essai complémentaire présentant une rampe thermique de 15°C/min ainsi qu'un temps d'oxydation similaire à celui que présente un essai consistant à faire une rampe thermique à 2°C/min jusqu'à 550°C a été réalisé. La Figure 89 présente les programmes thermiques suivis lors de cette campagne.

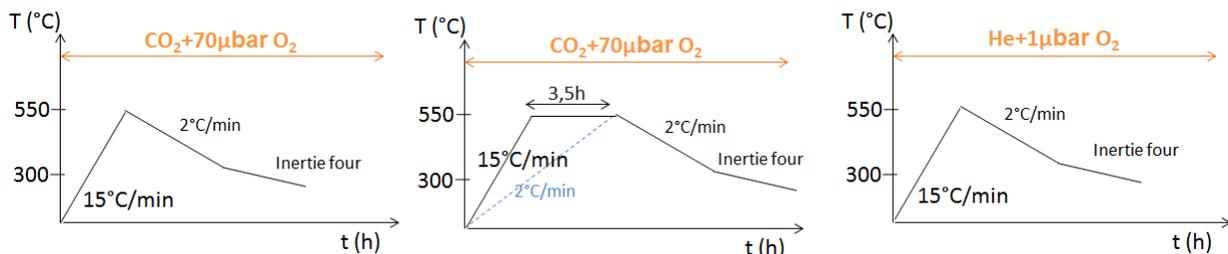


Figure 89: Programmes thermiques des essais réalisés sous CO₂+70µbar O₂ (essais n°7-n°8), He+1µbar O₂ (essai n°9)

Après les tests de corrosion, les échantillons présentent des reflets jaunes. Par ailleurs, la très faible prise de masse des échantillons oxydés sous la rampe thermique de 15°C/min n'a pas pu être mesurée par la

balance. Seule la prise de masse de 0,019 mg/cm² que présente l'échantillon oxydé avec une isotherme à 550°C pendant 3,5 heures a pu être mesurée.

Sur la Figure 90, le **profil SDL de l'échantillon oxydé sous CO₂ contenant 70 µbar d'O₂ impurété après une rampe thermique de 15°C/min révèle la formation d'un oxyde duplex très fin composé d'un oxyde externe de fer et de chrome ainsi que d'un oxyde interne de fer et chrome avec un fort enrichissement en chrome (environ 25 at%).** Un enrichissement de 10 at% en Mn est également observé dans la partie interne de l'oxyde. L'épaisseur de la couche d'oxyde est estimée à environ 35 nm (Annexe 2).

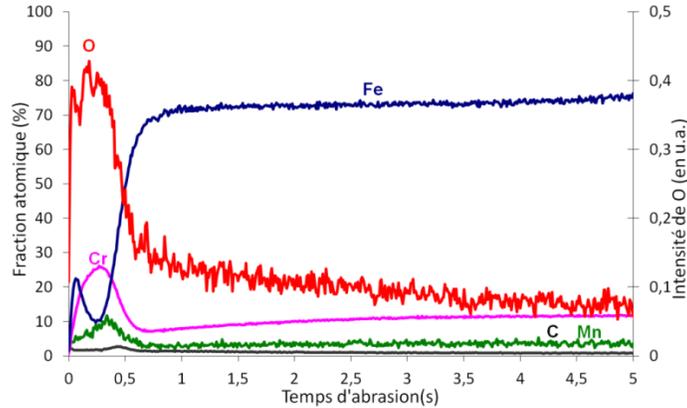


Figure 90: Profil SDL de l'échantillon suite au test de corrosion n°7 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+70µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C

Sur la Figure 91, le profil SDL de l'échantillon ayant subi la même vitesse de rampe thermique suivie d'une isotherme pendant 3,5 heures à 550°C sous CO₂ contenant 70 µbar d'O₂ impurétés révèle la formation d'un oxyde similaire à celui obtenu directement après la rampe thermique mais plus épais (50 nm). Il s'agit là encore d'un oxyde duplex composé d'un oxyde externe de fer et chrome et d'un oxyde interne de fer et chrome plus riche en chrome. Le teneur en chrome de la couche d'oxyde est presque identique à celle obtenue juste à la fin de la rampe thermique (Figure 90) c'est-à-dire 20-25 at%. La couche n'a donc quasiment pas évolué avec le maintien à 550°C pendant 3,5 heures.

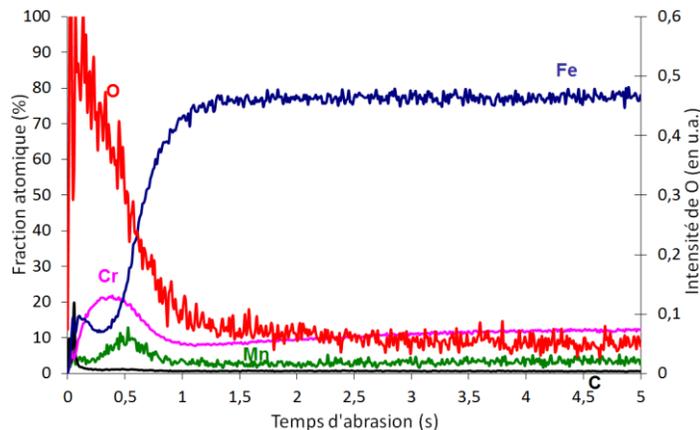


Figure 91: Profil SDL de l'échantillon suite au test de corrosion n°8 : Fe-12Cr- 150nm- CO₂+70µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 3,5h

Ainsi, suite à l'augmentation de la rampe thermique à 15°C/min, l'oxydation dans du CO₂ contenant une forte teneur en O₂, a révélé la formation d'un oxyde riche en chrome très différent de celui formé dans le même environnement lors d'une rampe à 2°C/min (Figure 39). Cependant, il est intéressant de remarquer que cet oxyde est similaire à celui observé lors d'une rampe thermique plus faible (2°C/min) dans du CO₂ contenant une faible teneur en O₂ (Figure 46).

La question qui se pose à présent est de savoir ce qu'il se passerait si l'on augmentait la vitesse de la rampe thermique dans le cas d'un essai réalisé dans un environnement contenant très peu d'O₂ : peut-on enrichir l'oxyde en chrome jusqu'à obtenir Cr₂O₃ ?

Afin de répondre à cette question, un essai réalisé sous hélium contenant très peu d'O₂ impuretés avec une rampe à 15°C/min a été réalisé (essai n°9). La Figure 92 présente le profil SDL suite au test de corrosion n°9.

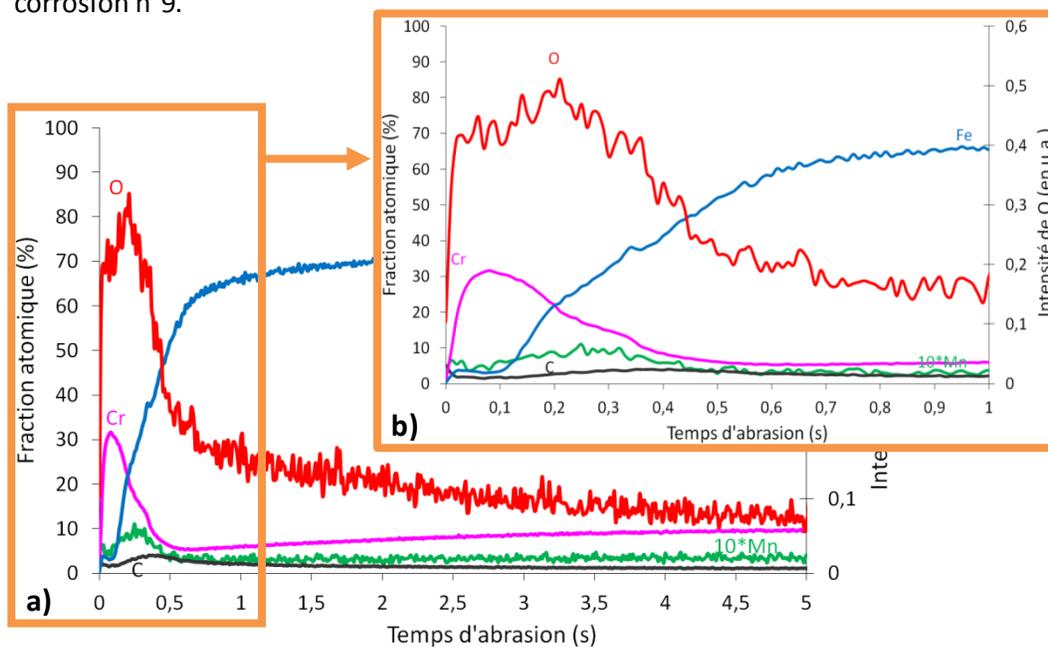


Figure 92 : Profil SDL de l'échantillon suite au test de corrosion n°9 : Fe-12Cr- 150nm- He+1µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C: Profil général présenté en a) et profil centré sur la couche d'oxyde présenté en b)

Pour la première fois l'oxyde formé à la surface de l'acier Fe-12Cr n'apparaît pas duplex mais composé très probablement uniquement d'un oxyde très riche en Cr de 30 at%. De plus, l'oxyde formé est très fin, d'une épaisseur d'environ 25 nm (Annexe 1).

L'étude de l'influence de la vitesse de la rampe thermique a montré que ce paramètre a un fort impact sur la nature de l'oxyde formé.

BILAN

D'une manière générale, il a été montré qu'une augmentation de la vitesse de la rampe thermique favorise la formation d'un oxyde riche en chrome dès les premiers instants d'oxydation.

3.5.2 Consommation de O₂ en fonction des vitesses de rampes thermiques

Afin d'avoir des informations sur l'effet de la vitesse de la rampe thermique sur la température de début de réaction ainsi que sur la quantité de O₂ consommée, une étude de la composition de la phase gazeuse au cours des essais réalisés sous différentes vitesses de rampe thermique a été menée.

Cette étude a été réalisée sous hélium contenant une faible quantité d'O₂, afin de s'affranchir des dégagements de CO pouvant se produire lors des essais réalisés sous CO₂ et ainsi avoir une lecture plus simple de la pO₂ sur la sonde. Cependant, il est supposé que les résultats de la consommation d'O₂ obtenus sous hélium sont valables sous CO₂ contenant une teneur en O₂ similaire puisqu'il est fort probable qu'O₂ réagisse préférentiellement dans les premiers instants.

La Figure 93 présente l'évolution de la pression partielle d'équilibre en oxygène (pO_{2,éq}) mesurée lors de l'essai de corrosion menée pendant 24 heures à 550°C sous hélium contenant environ 1 µbar d'O₂ pour différentes vitesses de rampe thermique. Afin de mettre en évidence les modifications de la pO_{2,éq} lors de la rampe thermique, seuls 15 heures d'essais ont été représentées sur la Figure 93.

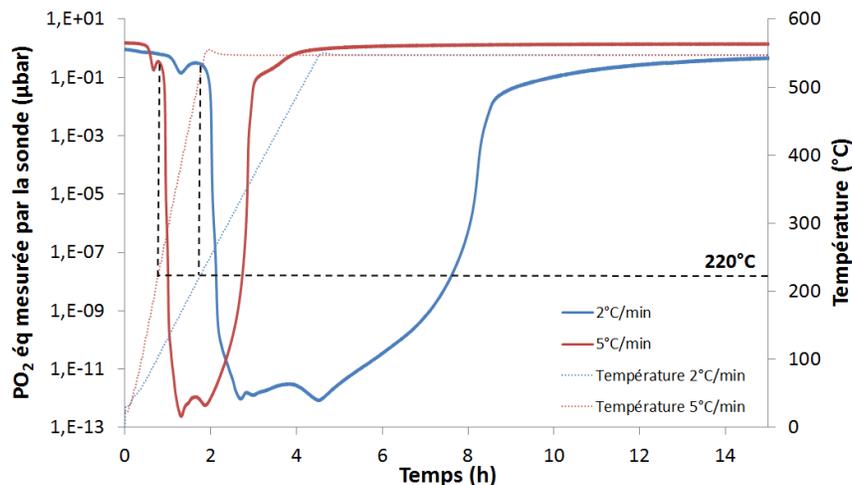


Figure 93 : Pression partielle d'équilibre en oxygène lors de l'essai d'oxydation d'un acier F/M à 12 pds% de Cr dans l'hélium contenant une faible quantité d'O₂ impurétés sous différentes rampes thermiques: 2°C/min (bleu), 5°C/min (rouge)

On peut observer sur la Figure 93 que la température de début de réaction est indépendante de la vitesse de la rampe thermique et que celle-ci est d'environ 220°C. Par ailleurs, le suivi de la pression partielle d'équilibre en oxygène révèle que **la réactivité de deux échantillons placés dans des environnements similaires varie en fonction de la vitesse de la rampe thermique**. En effet, l'échantillon oxydé sous une rampe thermique de 2°C/min présente une réactivité importante pendant environ 7 heures alors que celui oxydé sous une rampe thermique de 5°C/min présente une zone réactive uniquement d'environ 2 heures.

Les quantités d'oxygène consommées par le matériau (déterminée via (Eq.6) -partie 3.3) au cours des essais sont présentées sur la Figure 94. Il a été choisi de prendre pour référence de teneur en O₂ présente dans la phase gazeuse, la quantité mesurée avant l'essai, qui est de 0,9 µbar pour l'essai réalisé à 2°C/min et de 1,5 µbar pour l'essai réalisé à 15°C/min.

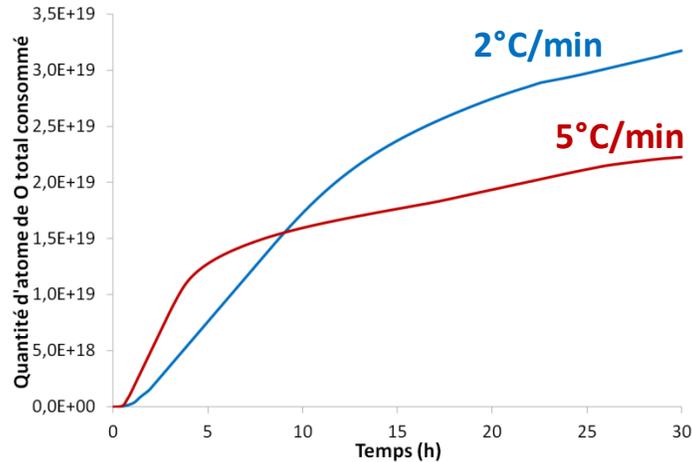


Figure 94 : Quantité totale d'atomes d'oxygène consommée par le matériau lors de l'essai d'oxydation à 550°C sous hélium contenant une faible quantité de O₂ suite à une rampe thermique de 2°C/min (bleu) et de 5°C/min (rouge)

La Figure 94 met clairement en évidence la différence de consommation de l'oxygène en fonction de la vitesse de la rampe thermique : l'échantillon oxydé avec une vitesse de rampe thermique de 2°C/min a consommé une quantité d'oxygène plus importante que celui oxydé sous une vitesse de rampe thermique de 5°C/min. Un résultat surprenant mis en évidence sur la Figure 94 concerne la consommation d'O₂ dans les 9 premières heures qui est plus importante lors de la rampe à 5°C que lors de celle à 2°C/min. Il se pourrait que la plus grande teneur en O₂ présente dans la phase gazeuse lors de l'essai réalisé à 5°C/min (1,5 µbar > 0,9 µbar) explique ce résultat.

Le Tableau 9 suivant résume les résultats obtenus suite à l'influence de la vitesse de la rampe thermique sur la réaction d'oxydation. Ces données seront utilisées dans le chapitre IV, dédié à la modélisation du mécanisme d'oxydation.

Rampe	Temps d'exposition avant réaction (h)	T° début de réaction (°C)	Temps de réaction (h)	Nombre d'atome de O consommé (at)
2°C/min	1,9	220	6,7	3,2*10 ¹⁹
5°C/min	0,8	220	2,3	2,2*10 ¹⁹

Tableau 9 : Résultats obtenus suite à l'étude de l'influence de la vitesse de la rampe thermique sur le mécanisme d'oxydation

L'étude de la consommation d'O₂ a mis en évidence **la formation de l'oxyde dès 220°C** quel que soit la vitesse de la rampe thermique. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par lors des essais XPS in-situ. De plus, les résultats ont montré que le temps de réaction avant l'établissement de l'oxyde protecteur et la consommation en oxygène du matériau diminuent lorsque la vitesse de la rampe thermique augmente.

BILAN

3.6 Bilan 3: Influence des instants initiaux d'oxydation sur la nature de l'oxyde formé

BILAN 3: Influence des instants initiaux d'oxydation sur la nature de l'oxyde formé

Dès la fin de la rampe thermique, deux oxydes différents peuvent être formés à la surface de l'acier Fe-12Cr selon la quantité d'O₂ impureté présente dans la phase gazeuse. En présence d'une faible quantité de O₂ (<1μbar), un oxyde fin riche en chrome se développe alors qu'en présence d'une plus forte quantité de O₂ (~70μbar) un oxyde duplex plus épais avec en externe un oxyde de fer croit. **Ces observations suggèrent l'effet des impuretés O₂ présentes dans CO₂ sur le mécanisme d'oxydation dès les premiers instants d'oxydation.**

Ce résultat a été confirmé par des campagnes d'oxydation in-situ par XPS, où il a été observé d'une part que **le CO₂ est inerte à minima jusqu'à 330°C** et d'autre part qu'**une faible quantité de O₂ favorise la formation d'un oxyde riche en chrome alors qu'une quantité plus importante permet l'oxydation du chrome et du fer dans les premiers instants. Ce résultat met clairement en évidence l'oxydation sélective du chrome dans les premiers instants d'oxydation.**

Il a également été montré **qu'une augmentation de la vitesse de la rampe thermique favorise la formation d'un oxyde riche en chrome dès les premiers instants d'oxydation. Ainsi, une augmentation de la vitesse de la rampe thermique de 2°C/min à 15°C/min permet la formation d'un oxyde riche en chrome dans du CO₂ contenant pourtant une forte teneur en O₂.**

L'étude de la consommation d'O₂ a mis en évidence **la formation de l'oxyde à partir de 220°C**. De plus, les résultats ont montré que **l'augmentation de la vitesse de la rampe thermique diminue considérablement la consommation en oxygène du matériau.**

Une fois l'oxyde riche en chrome établi, le matériau semble protégé et très peu réactif et cela même s'il est exposé à 550°C dans un gaz où la formation d'oxyde non protecteur est attendu. **Ceci suggère donc que la nature de l'oxyde et donc son caractère protecteur sont déterminés dès les premiers instants d'oxydation.**

Afin de vérifier si le caractère protecteur de l'oxyde est maintenu pour des temps d'exposition plus longs, une campagne d'essai de 5000 heures a été menée et fait l'objet de la partie 5. Avant cela, une étude sur l'influence de l'état de surface sur la nature de l'oxyde formé est présentée en partie 0.

4 Influence de l'état de surface sur la nature de la couche d'oxyde formée

4.1 Effet de la rugosité

Un échantillon présentant deux faces principales de même taux d'écrouissage mais de rugosité différentes de $R_a=10$ nm et de $R_a=90$ nm a été oxydé dans du CO₂ contenant une forte teneur en O₂ de 130µbar (essai n°10).

Il est important de préciser que cet état de surface a été obtenu en polissant dans un premier temps les deux faces principales de l'échantillon de la même manière, de façon à obtenir un taux d'écrouissage minimum et une rugosité la plus faible possible (~10 nm). L'une des faces a ensuite été polie via un papier plus épais (papier Sic-500) par simple contact de telle sorte à augmenter sa rugosité sans induire d'écrouissage. Le protocole de polissage et les caractérisations de la surface (rugosité et écrouissage) sont présentés dans le chapitre 2-partie 3.

La Figure 95 présente le programme thermique suivi lors de cette campagne.

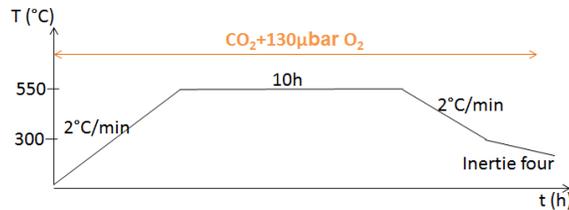


Figure 95 : Procédure expérimentale (essai n°10)

La Figure 96 présente les photos des deux faces de l'échantillon suite au test d'oxydation réalisé sous CO₂ contenant 130 µbar d'O₂.

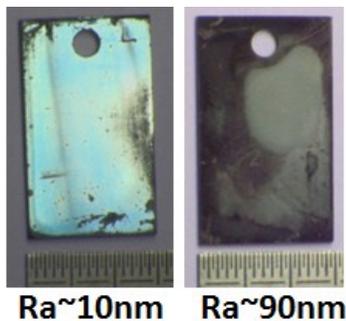


Figure 96 : Photo des deux faces de l'échantillon suite au test de corrosion n°10 : Fe-12Cr- 10nm/90nm- CO₂+130µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 10h

Les oxydes présents à la surface des deux faces de l'échantillon sont clairement différents. La face la moins rugueuse ($R_a=10$ nm) apparaît très peu oxydée : des reflets miroirs bleutés sont présents sur la surface principale alors que les bords et certaines rayures apparaissent très oxydés. La face rugueuse ($R_a=90$ nm) présente quant à elle, un oxyde épais et opaque sur toute la surface.

Les profils SDL des deux faces de cet échantillon sont présentés sur les Figure 97 et Figure 98.

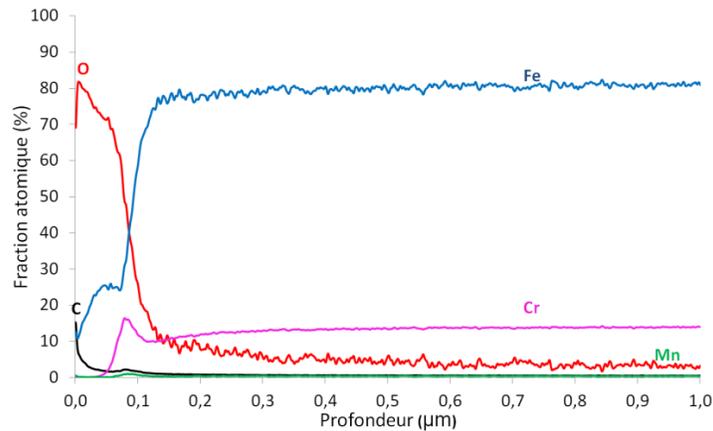


Figure 97 : Profil SDL de la face de rugosité $R_a=10\text{nm}$ suite au test de corrosion n°10 : Fe-12Cr- 10nm/90nm- CO₂+130µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 10h

Le profil SDL de l'oxyde formé sur une surface de rugosité $R_a=10\text{ nm}$ révèle la présence d'un oxyde duplexe composé d'un oxyde externe riche en fer (25-30 at %) et d'un oxyde interne riche en chrome (16 at%). L'épaisseur de la couche d'oxyde peut être estimée à environ 90 nm après 10 heures d'oxydation. Il est intéressant de souligner que cet oxyde formé sur une surface peu rugueuse (et peu écaillée) a été obtenu dans du CO₂ contenant une forte teneur en O₂ (130 µbar) et que cet oxyde est similaire à celui obtenu sous faible teneur en O₂ (partie 2.2).

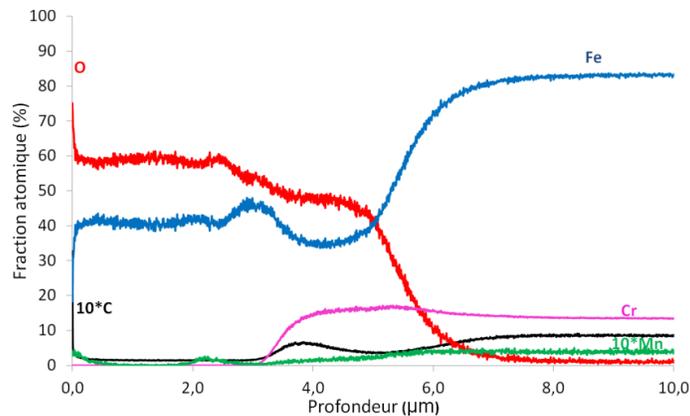


Figure 98 : Profil SDL de la face de rugosité $R_a=90\text{ nm}$ suite au test de corrosion n°10 : Fe-12Cr- 10nm/90nm- CO₂+130µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 10h

Le profil SDL obtenu sur la face rugueuse de l'échantillon ($R_a=90\text{ nm}$) révèle la présence d'un oxyde duplex composé d'un oxyde de fer en externe et d'un oxyde de fer et chrome en interne. Cet oxyde est similaire à celui observé sur un échantillon oxydé sous CO₂ contenant une forte teneur en O₂ impureté (partie 2.1). L'épaisseur de la couche d'oxyde peut être estimée à 5,5 µm après 10 heures d'oxydation, ce qui est très supérieur au 90 nm formé sur l'autre face qui était moins rugueuse.

Ainsi, les résultats mettent clairement en évidence l'influence de l'état de surface sur la nature de l'oxyde formé. Dans les conditions d'essai où il a été tenté de modifier seulement la rugosité de

surface, il peut être proposé que lorsque celle-ci augmente, le taux de germination de l'oxyde « non protecteur » augmente. Il est néanmoins important de préciser que les résultats n'ont pas été obtenus avec un état d'écroissance exactement équivalent entre les échantillons, car la création de rayures par simple contact peut également générer un léger écroissage local. Cependant la différence d'écroissage entre les échantillons est négligeable et dans le cadre de ces travaux, l'effet prédominant de la rugosité sur la nature de l'oxyde formé dans les premiers instant d'oxydation sera considéré.

4.2 Relation entre teneur en O₂ et rugosité sur la nature de l'oxyde formé

Une campagne d'essai similaire à la précédente mais sous plus faible teneur en O₂ (40µbar) a été menée.

Les différents échantillons présentaient comme précédemment, un état d'écroissage similaires mais des rugosités différentes. Ils ont été oxydés simultanément à 550°C pendant 2,5 heures suite à une rampe thermique de 2°C/min sous CO₂ contenant 40 µbar d'O₂. Le protocole de polissage et les caractérisations de la surface (rugosité et écroissage) sont présentés dans le chapitre 2-partie 3. La Figure 99 présente le programme thermique suivi lors de cette campagne.

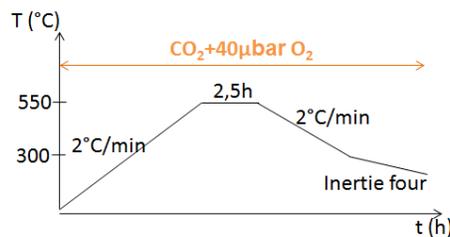


Figure 99 : Procédure expérimentale (essai n°11)

La Figure 99 présente les photos des échantillons suite au test d'oxydation.

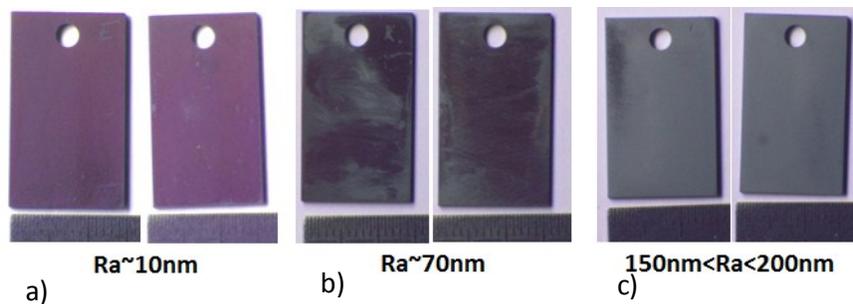


Figure 100 : Photos de deux faces des échantillons suite au test de corrosion n°11 : Fe-12Cr- 10nm/70nm/150-200nm- CO₂+40µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 2,5h

Il peut être observé que les oxydes présents à la surface des échantillons sont différents. L'échantillon le moins rugueux ($R_a=10$ nm) apparaît très peu oxydé contrairement à celui présentant une forte rugosité ($R_a=150$ nm) qui est recouvert d'un oxyde opaque sur toute la surface. L'échantillon de rugosité intermédiaire ($R_a\sim 70$ nm) présente des zones très peu oxydées et d'autres opaques. Ce résultat diffère de celui observé sous CO₂ contenant 130 µbar d'O₂ présenté dans le paragraphe précédent où un état de surface proche ($R_a\sim 90$ nm) générerait une couche non protectrice uniforme sur toute la surface.

Afin de déterminer la composition des différents oxydes formés, des analyses SDL ont été effectuées et sont présentées sur les Figure 101, Figure 102 et Figure 103.

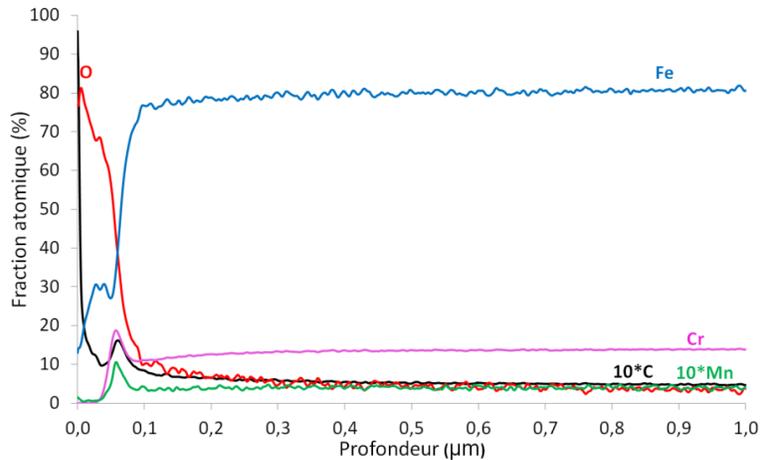


Figure 101 : Profil SDL de l'échantillon de rugosité $R_a = 10$ nm suite au test de corrosion n°11 : Fe-12Cr- 10nm/70nm/150-200nm- CO₂+40µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 2,5h

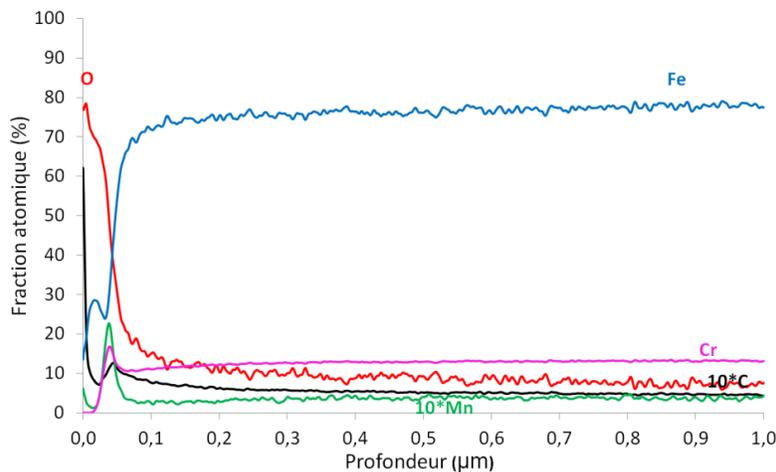


Figure 102 : Profil SDL de l'échantillon de rugosité $R_a = 70$ nm suite au test de corrosion n°11 : Fe-12Cr- 10nm/70nm/150-200nm- CO₂+40µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 2,5h

Les profils SDL des échantillons de rugosité $R_a = 10$ nm et $R_a = 70$ nm sont similaires, ce qui démontre la formation du même oxyde. Il s'agit d'un oxyde duplex composé d'un oxyde externe riche en fer (30at%) et d'un oxyde interne riche en chrome (18-16at%). De plus, on peut noter la présence de Mn en extrême surface ainsi qu'à l'interface métal-oxyde (~1-2at%). L'épaisseur de la couche d'oxyde peut être estimée respectivement à 65nm et 45nm après 2,5 heures d'oxydation.

Par ailleurs, on peut remarquer que cet oxyde est similaire à celui observé sur un échantillon de $R_a = 150$ nm oxydé sous CO₂ contenant une faible teneur en O₂ impuretés (1µbar) (partie 2.2), cependant la présence exclusive d'oxyde de fer en extrême surface diffère. Il est important de souligner que des zones d'oxyde épais non protecteur sont visibles sur l'échantillon de rugosité 70nm. Par conséquent, le profil SDL n'est pas révélateur de l'ensemble de la couche d'oxyde.

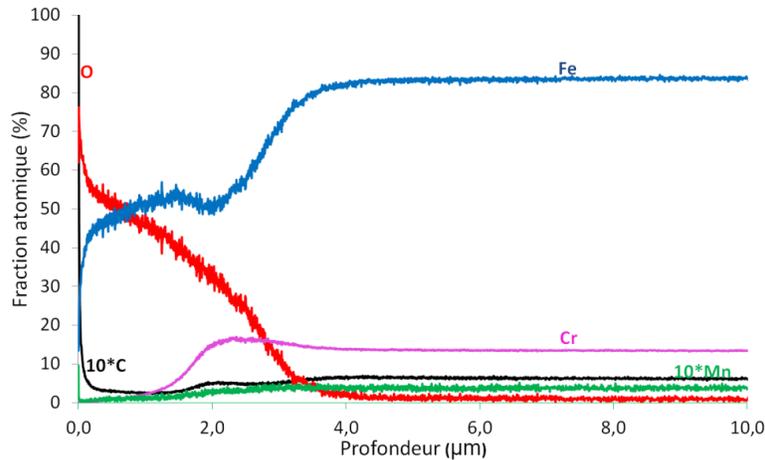


Figure 103 : Profil SDL de l'échantillon de rugosité $150\text{nm} < R_a < 200\text{nm}$ suite au test de corrosion n°11 : Fe-12Cr-10nm/70nm/150-200nm- CO₂+40μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - 2,5h

Le profil SDL de l'échantillon présentant un $R_a = 150\text{-}200\text{ nm}$ révèle la présence d'un oxyde duplex épais composé d'un oxyde de fer en externe et d'un oxyde de fer et chrome en interne. Un très léger enrichissement en chrome (15 at%) est constaté. Aucun enrichissement en Mn dans la couche n'est visible. Ces deux résultats contrastent avec ce qui est observé sur les Figure 101 et Figure 102. L'épaisseur de la couche d'oxyde peut être estimée à $2,7\text{ }\mu\text{m}$ après 2,5 heures d'oxydation, ce qui est beaucoup plus épais que l'oxyde formé sur les surfaces moins rugueuses (environ 45 nm). De plus, on peut remarquer que cet oxyde est similaire à celui observé sur un échantillon oxydé sous CO₂ contenant une forte teneur en O₂ impuretés (partie 2.1).

Pour une teneur en O₂ de $40\text{ }\mu\text{bar}$, une rugosité de 70 nm semble être la rugosité limite permettant la transition entre la formation d'un oxyde protecteur et d'un oxyde non protecteur. Des rugosités inférieures permettraient la formation d'oxyde fin (Figure 100-a) alors que des rugosités plus importantes favoriseraient la formation d'oxyde épais (Figure 100-c). Ainsi, les résultats obtenus suggèrent que pour une teneur en O₂ donnée, il existe une rugosité limite. En dessous de celle-ci, la formation d'un oxyde riche en chrome est possible alors qu'au-dessus de celle-ci, la formation d'un oxyde riche en fer est favorisée. Ce résultat sera discuté dans le chapitre IV.

4.3 Bilan 4 : Influence de l'état de surface sur la nature de la couche d'oxyde formée

BILAN 4 : Influence de l'état de surface sur la nature de la couche d'oxyde formée

L'ensemble des résultats expérimentaux montre que l'état de surface avant oxydation a une forte influence sur la nature de l'oxyde formé. **La rugosité de surface a été identifiée comme étant le paramètre de surface expliquant cette différence.**

Il a été observé que pour des conditions d'oxydation identiques, **une surface peu rugueuse ($R_a = 10\text{ nm}$) apparait plus protectrice** : en effet, sur de telles surfaces, la formation d'un oxyde protecteur sous forte teneur en O₂ a pu être observée. **Une surface rugueuse ($R_a = 150\text{-}200\text{ nm}$) apparait moins protectrice** : la formation d'un oxyde non protecteur a été observé.

Par ailleurs les résultats ont montré qu'il existe un lien entre la teneur en O₂ dans la phase gazeuse et la rugosité limite permettant la formation d'un oxyde protecteur : il semblerait que plus la teneur en O₂ est importante et plus la rugosité limite diminue.

5 Tenue du matériau préoxydé dans les conditions de service

L'ensemble des résultats présentés ont montré qu'un oxyde riche en chrome à la surface de l'acier Fe-12Cr peut être formé. Sa formation dépend de la pureté du gaz dans les premiers instants, de la vitesse de la rampe thermique ainsi que de l'état de surface. Cet oxyde apparaît comme protecteur jusqu'à environ 300 heures d'oxydation.

Afin de vérifier si le caractère protecteur de l'oxyde est maintenu pour des temps d'exposition plus long, une campagne d'essai de 5000 heures a été menée sur des échantillons pré-oxydés et comparée avec des résultats obtenus sur des échantillons non pré-oxydés.

De plus, afin de vérifier si le comportement mis en évidence sur l'acier Fe-12Cr est généralisable à la famille des aciers ferrito-martensitiques, des essais sur l'acier Fe-9Cr ont également été effectués.

Enfin, afin de vérifier si le comportement des aciers Fe-9/12Cr dans le CO₂ à pression atmosphérique est identique à 250 bars, une campagne d'essai a été menée sur l'installation COMACO (présentée dans le chapitre 2). Cette installation permet la réalisation d'essai de corrosion sous flux de CO₂ à 550°C et 250 bars.

5.1 Nature de l'oxyde suite à l'étape de préoxydation

L'étape de préoxydation a pour objectif de former l'oxyde riche en chrome. Pour cela, il a été choisi de préoxyder des échantillons de R_a= 80 nm pendant 100 heures à 550°C avec une rampe thermique de 15°C/min dans l'hélium contenant une faible quantité d'O₂ impureté (< 1 µbar). La Figure 104 présente un schéma de la procédure expérimentale suivie.

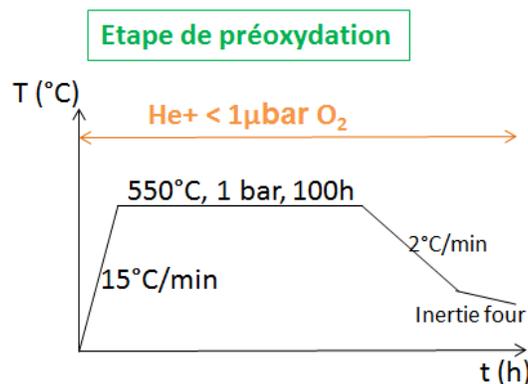


Figure 104 : Procédure expérimentale associée à l'étape de préoxydation (essai n°12-a-b)

La Figure 105 présente le profil SDL des échantillons de Fe-12Cr et Fe-9Cr suite à leur préoxydation dans l'hélium.

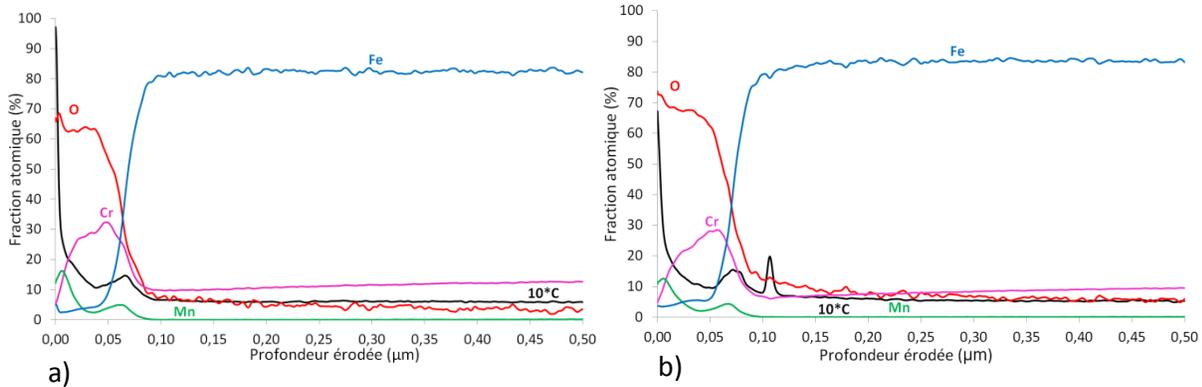


Figure 105 : Profil SDL de l'échantillon suite à sa pré-oxydation lors du test de corrosion n°12 : 80nm- He+1μbar d'O₂- 15°C/min- 550°C - 100h: a) acier Fe-12Cr, b) acier Fe-9Cr

Les profils SDL des aciers Fe-12Cr (Figure 105-a) et Fe-9Cr (Figure 105-b) sont similaires. Il s'agit d'un oxyde duplex composé d'un oxyde externe de fer, chrome et manganèse et d'un oxyde interne riche en chrome (~30 at%). De plus, on peut noter la présence de Mn en extrême surface ainsi qu'à l'interface métal-oxyde. On remarque également un enrichissement en carbone à l'extrême surface ainsi qu'à l'interface métal-oxyde. Par ailleurs, l'échantillon Fe-9Cr présente également un pic de carbone (1,8 at%) sous la couche d'oxyde (à ~100 nm). Ceci pourrait être dû à la présence de carbures.

Les épaisseurs de la couche d'oxyde à la surface des aciers Fe-12Cr et Fe-9Cr peuvent être estimées à environ 70 nm après 100 heures d'oxydation dans l'hélium.

Des analyses Raman sur la surface ont été effectuées afin de déterminer la nature des différents oxydes. Les résultats sont présentés sur la Figure 106.

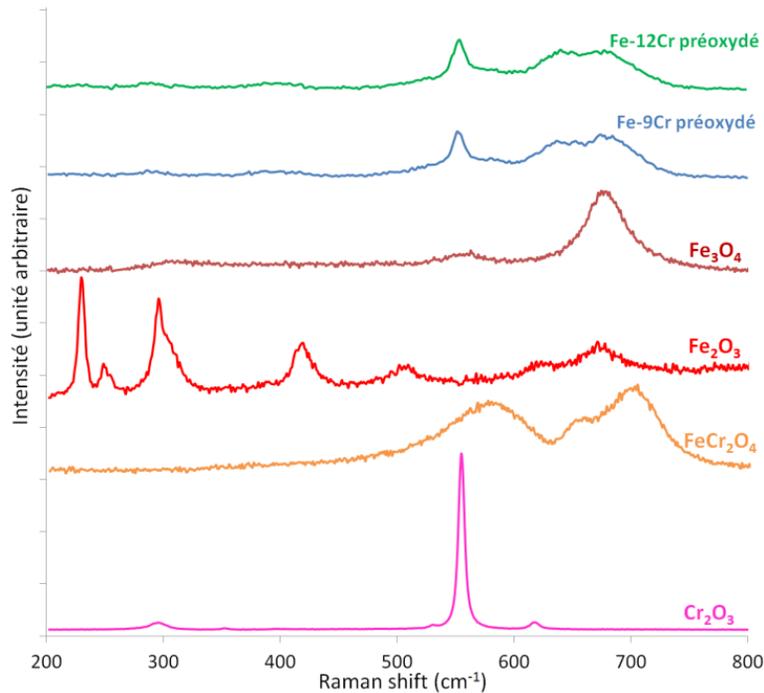


Figure 106 : Profils Raman de la surface des échantillons Fe-12Cr et Fe-9Cr préoxydés et des références

Les analyses Raman révèlent la présence d'un oxyde similaire à la surface des aciers Fe-12Cr et Fe-9Cr suite à l'étape de préoxydation. Il s'agit d'un oxyde composé de Cr₂O₃ et probablement d'un spinelle riche en chrome de la forme Fe_{3-x}Cr_xO₄ proche de FeCr₂O₄. Il se pourrait également que ce spinelle contienne du manganèse (d'après les analyses SDL présentées en Figure 105). Il aurait été intéressant de comparer le profil obtenu avec une référence de spinelle de la forme MnCr₂O₄ pour confirmer ce résultat.

Ces résultats montrent que la pré-oxydation à 550°C pendant 100 heures sous hélium contenant une quantité inférieure à 1µbar d'O₂ avec une vitesse de rampe importante favorise la formation de Cr₂O₃ ainsi que celle d'un spinelle riche en chrome (~30at%) à la surface des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr.

Il est intéressant de retenir que l'oxyde formé suite à l'étape de préoxydation est bien différent de l'oxyde natif de 3nm composé d'un oxyde externe riche en fer.

BILAN

Nous allons voir à présent si ce traitement peut changer de manière significative le comportement en corrosion des aciers Fe-12Cr et Fe-9Cr sous CO₂ industriel.

Nous verrons d'abord la tenue de ces échantillons (avec et sans préoxydation) pendant 5000 heures à pression atmosphérique puis dans un second temps sous plus forte pression à 250bars.

5.2 Tenue de l'oxyde à long terme

5.2.1 Oxydation pendant 5000 heures des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr

Dans cette campagne d'essai, les échantillons (*non préoxydés*) de R_a=80nm ont été oxydés pendant 5000 heures sous CO₂ industriel de type 4.5 (99,995% de CO₂). Ce CO₂ contient une quantité importante d'impuretés O₂ (~100µbar).

La Figure 107 présente une photo des deux faces des échantillons de Fe-12Cr et Fe-9Cr suite à l'essai d'oxydation.

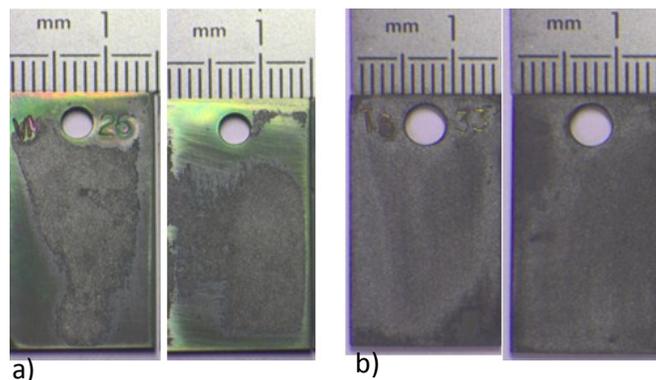


Figure 107 : Photo des deux faces des échantillons suite test de corrosion n°13 : 80nm- CO₂+100µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - 5000h: a) acier Fe-12Cr, b) acier Fe-9Cr

On remarque que l'échantillon Fe-12Cr (Figure 107-a) présente un oxyde inhomogène en surface, révélé par la présence de reflets jaunâtre et de zones opaques étendues sur les deux surfaces principales de

l'échantillon. L'échantillon Fe-9Cr (Figure 107-b) présente quant à lui, un oxyde homogène opaque sur toute la surface.

La Figure 108 présente une image MEB-FEG d'une coupe transverse polie de l'oxyde formé à la surface des aciers Fe-12Cr (Figure 108-a) et Fe-9Cr (Figure 108-b).

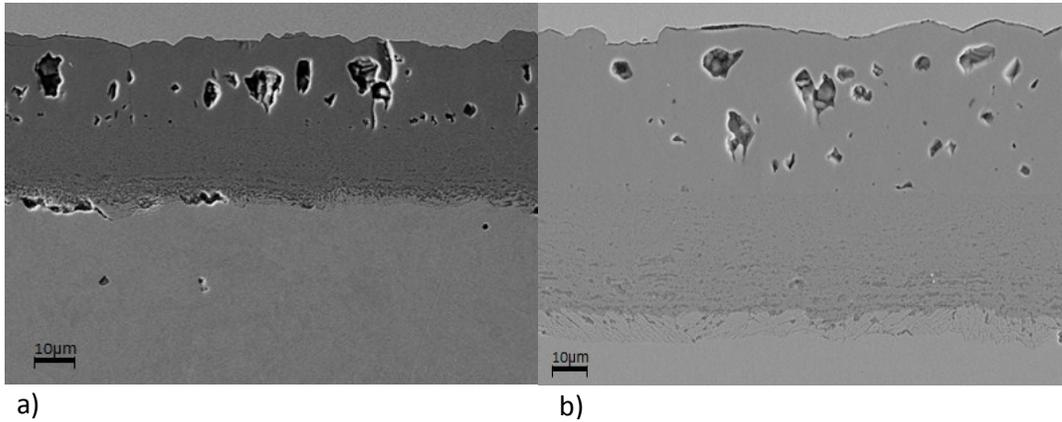


Figure 108 : Image MEB-FEG d'une coupe transverse d'un échantillon suite test de corrosion n°13 : 80nm- CO₂+100μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - 5000h: a) acier Fe-12Cr, b) acier Fe-9Cr

Les Figure 108-a et Figure 108-b révèlent la formation d'un oxyde duplex à la surface des aciers Fe-12Cr et Fe-9Cr. Ce résultat suggère un comportement en corrosion similaire des deux aciers. L'acier Fe-9Cr (Figure 108-b) présente un oxyde plus épais (~86 μm) que celui présent sur l'acier Fe-12Cr (~38 μm) (Figure 108-a).

Il est intéressant de remarquer que ces oxydes formés après 5000 heures d'essai ont la même morphologie que ceux formés après 300 heures sous CO₂ contenant 70 μbar d'O₂ (partie 2.1).

Le profil SDL des échantillons est présenté en Figure 109.

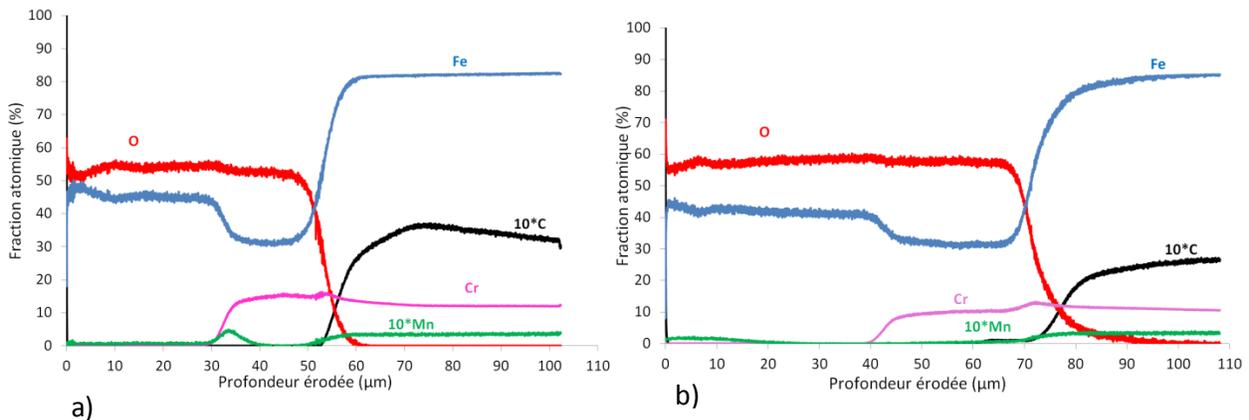


Figure 109 : Profil SDL d'un échantillon oxydé suite test de corrosion n°13 : 80nm- CO₂+100μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C - 5000h: a) acier Fe-12Cr, b) acier Fe-9Cr

Le profil SDL révèle pour les deux aciers, la présence d'un oxyde duplex : la couche externe est composée d'un oxyde de fer alors que la couche interne est composée d'un oxyde de chrome et de fer. Un léger enrichissement de 15 at% en Cr au sein de l'oxyde interne formé sur l'acier Fe-12Cr peut être observé

(Figure 109-a) contrairement à celui formé sur l'acier 9Cr, où aucun enrichissement n'a été mis en évidence (Figure 109-b). Ceci pourrait être à l'origine de la différence de cinétique de croissance des oxydes sur ces deux aciers, comme il a été suggéré par la Figure 108

De plus, les deux profils SDL mettent clairement en évidence une forte carburation sous la couche d'oxyde qui est plus importante pour l'acier Fe-12Cr que pour l'acier Fe-9Cr. Les teneurs maximales en carbone sous la couche d'oxyde sont respectivement de 3,6 at% et de 2,6 at%. Il est probable que l'augmentation de la teneur en chrome au sein de l'alliage favorise le « piégeage » du carbone sous la couche d'oxyde pour former des carbures de chrome. Ceci pourrait donc expliquer la teneur de carbone sous la couche d'oxyde supérieure pour l'acier Fe-12Cr par rapport à l'acier Fe-9Cr. Il se pourrait également que du fait du piégeage moins important dans l'acier Fe-9Cr, le profil de carbone soit plus étendu dans celui-ci que dans l'acier Fe-12Cr. Malheureusement, la profondeur de carburation n'a pas pu être estimée par le profil SDL car l'analyse n'a été réalisée que sur une profondeur de 100 µm.

L'épaisseur des couches d'oxydes estimée suite à l'analyse SDL est de 53 µm pour l'acier Fe-12Cr et de 72 µm pour l'acier Fe-9Cr, ce qui est inférieur aux épaisseurs déterminées par le cliché MEB présenté en Figure 108. La couche d'oxyde n'est probablement pas d'épaisseur homogène sur toute la surface de l'échantillon.

La composition identique des oxydes formés à la surface des aciers suggèrent fortement le même mécanisme d'oxydation.

Cette étude montre que dans le CO₂ industriel, les aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr forment des oxydes duplex composés d'un oxyde de fer en externe et d'un oxyde interne de chrome et de fer. Après 5000 heures d'oxydation, les épaisseurs des oxydes sont respectivement d'environ 80 µm et 40 µm. Il semble donc que la cinétique de croissance de l'oxyde formé sur l'acier Fe-12Cr soit inférieure à celle de l'oxyde formé sur l'acier Fe-9Cr. Ce résultat pourrait s'expliquer par la plus forte teneur en chrome au sein de l'oxyde interne de l'acier Fe-12Cr. Cependant, même si la cinétique de croissance de l'oxyde à la surface de l'acier Fe-12Cr semble plus faible, il est intéressant de remarquer que cet échantillon présente une plus forte carburation sous la couche d'oxyde que l'acier Fe-9Cr.

BILAN

5.2.2 Oxydation pendant 5000 heures des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr pré-oxydés

Dans cette campagne d'essai, les échantillons ont dans un premier temps été pré-oxydés pendant 100 heures à 550°C suite à une rampe thermique de 15°C/min dans l'hélium contenant une faible quantité d'O₂ impureté (<1 µbar) avec un R_a= 80 nm afin de former en surface un oxyde riche en chrome. Ils ont ensuite été oxydés pendant 4900 heures à 550°C dans du CO₂ industriel contenant de nombreuses impuretés d'O₂ (~100 µbar) (essais n°19-20).

La Figure 110 présente un schéma de la procédure expérimentale suivie.

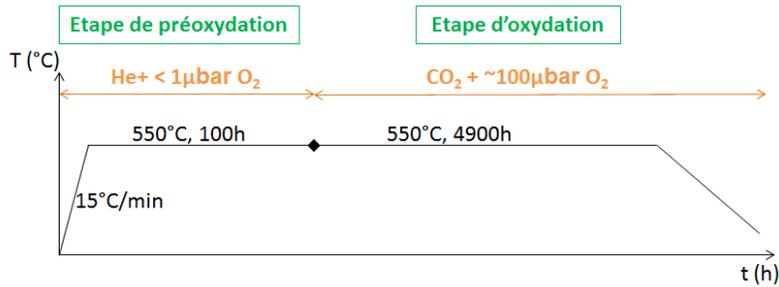


Figure 110 : Procédure expérimentale suivie (essais n°14-a-b)

La Figure 111 présente une photo des deux faces des échantillons de Fe-12Cr et Fe-9Cr suite à l'essai d'oxydation.

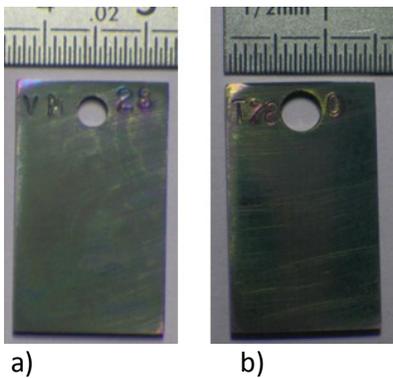


Figure 111 : Photos des échantillons suite test de corrosion n°14 : préoxydation- CO₂+100μbar d'O₂ - 550°C - 4900h: a) acier Fe-12Cr, b) acier Fe-9Cr

Les deux échantillons présentent des reflets jaunâtres sur toute la surface. De plus, les rayures induites par le polissage à la surface des deux échantillons sont toujours visibles. On peut donc en déduire que l'oxyde à la surface de ces aciers est toujours fin.

La Figure 108 présente une image MEB-FEG d'une coupe transverse polie de l'oxyde formé à la surface des aciers Fe-12Cr (Figure 112-a) et Fe-9Cr (Figure 112-b).

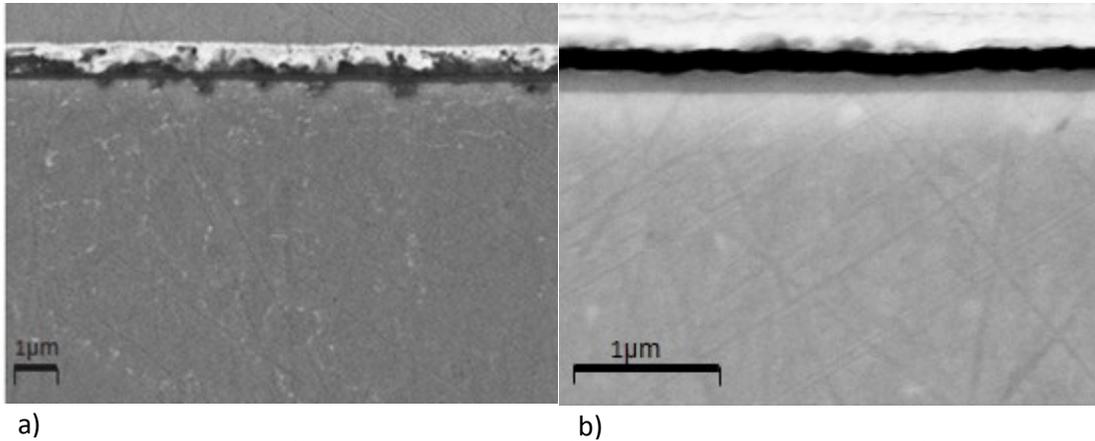


Figure 112 : Image MEB-FEG d'une coupe transverse d'un échantillon suite test de corrosion n°14 : préoxydation- CO₂+100μbar d'O₂- 550°C- 4900h: a) acier Fe-12Cr, b) acier Fe-9Cr

Les Figure 112-a et Figure 112-b révèlent la formation d'un oxyde fin à la surface des aciers Fe-12Cr et Fe-9Cr, d'épaisseur respective 165 nm et 180 nm.

Le profil SDL des échantillons après oxydation est présenté sur la Figure 113.

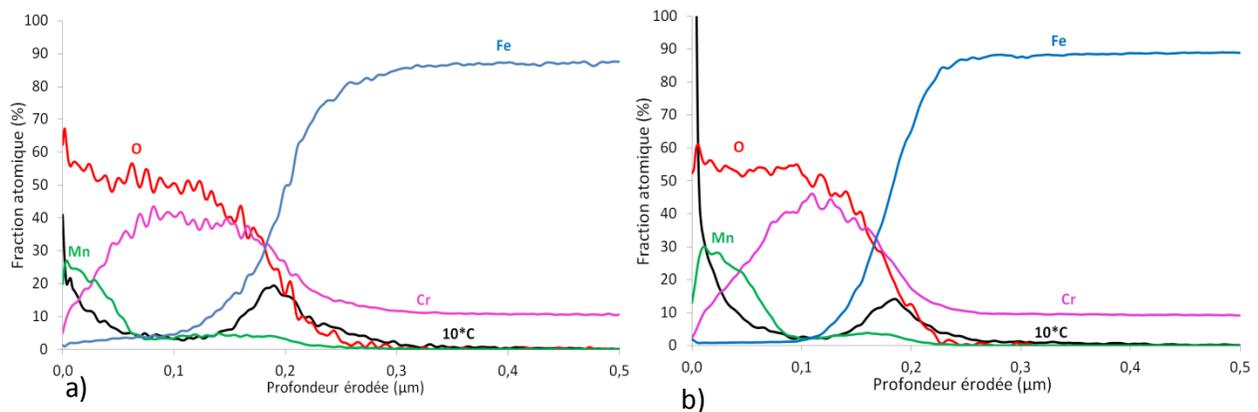


Figure 113 : Profil SDL d'un échantillon suite test de corrosion n°14 : préoxydation- CO₂+100μbar d'O₂- 550°C- 4900h: a) acier Fe-12Cr, b) acier Fe-9Cr

Le profil SDL des deux aciers révèle la présence d'oxyde duplex : la couche externe est composée d'un oxyde de chrome et de manganèse alors que la couche interne est composée d'un oxyde de chrome. La présence de 40% de chrome au sein de la couche d'oxyde interne suggère fortement la présence de chromine (Cr₂O₃) alors que celle de manganèse au sein de l'oxyde externe (30 at%) suggère celle d'un spinelle de type MnCr₂O₄. Il serait intéressant d'effectuer des analyses DRX afin de mettre en évidence la structure cristallographique de l'oxyde de chrome observé. Une forte teneur en carbone en surface ainsi qu'un léger enrichissement à l'interface métal/oxyde de 1 à 1,5 at% peut être observé sur les deux aciers. Aucune forte carburation sous la couche d'oxyde n'est mise en évidence contrairement aux essais réalisés sans préoxydation.

L'épaisseur des couches d'oxydes estimée suite à l'analyse SDL est de seulement 180 nm pour les deux aciers après 5000 heures d'oxydation alors qu'elle était d'environ 70 nm après l'étape de préoxydation.

Cette étude montre que suite à l'établissement d'un oxyde riche en chrome lors de la pré-oxydation, le matériau présente toujours un comportement protecteur en corrosion dans le CO₂ contenant une forte teneur en O₂ après des temps longs d'expositions (~5000 heures).

BILAN

De plus, il a également été mis en évidence un comportement similaire des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr placés dans le même environnement. Après 5000 heures d'oxydation, l'épaisseur des oxydes est estimée à environ 180 nm alors qu'elle était de 40 à 80 μm sans préoxydation.

5.3 Tenue de l'oxyde dans le CO₂ supercritique (essais à 250 bars)

5.3.1 Oxydation à 250 bars des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr pendant 350 heures

Dans cette campagne d'essai, des échantillons de Fe-9Cr et Fe-12Cr ont été oxydés pendant 350 heures, à 250 bars sous flux de CO₂ industriel contenant une teneur en impuretés O₂ très importante (~25000 μbar).

Les photos des échantillons suite à leur oxydation dans le CO₂ SC sont présentées sur la Figure 114.

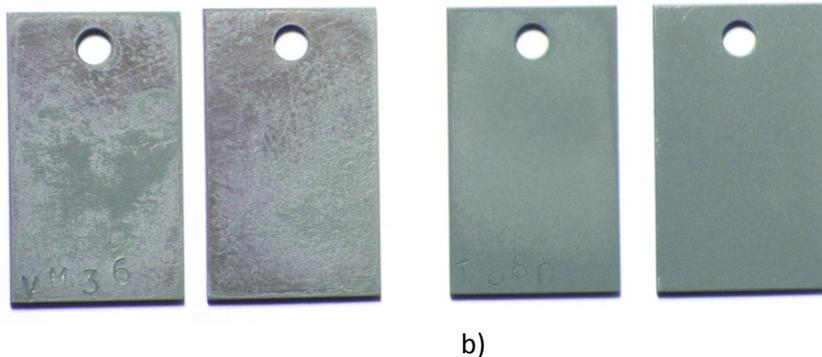


Figure 114 : Photos des échantillons suite test de corrosion n°15 : 80nm- CO₂+25000μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 250bar- 350h: a) acier Fe-12Cr, b) acier Fe-9Cr

L'observation macroscopique des échantillons après le test de corrosion révèle la formation d'un oxyde épais et opaque à la surface des deux échantillons. On peut remarquer de plus que l'oxyde formé à la surface de l'acier Fe-12Cr apparaît inhomogène contrairement à celui formé à la surface du Fe-9Cr.

La Figure 115 présente des images optiques de la coupe transverse polie des échantillons Fe-12Cr (Figure 115-a) et Fe-9Cr (Figure 115-b) suite au test d'oxydation de 350 heures sous flux de CO₂ industriel à 250 bars.

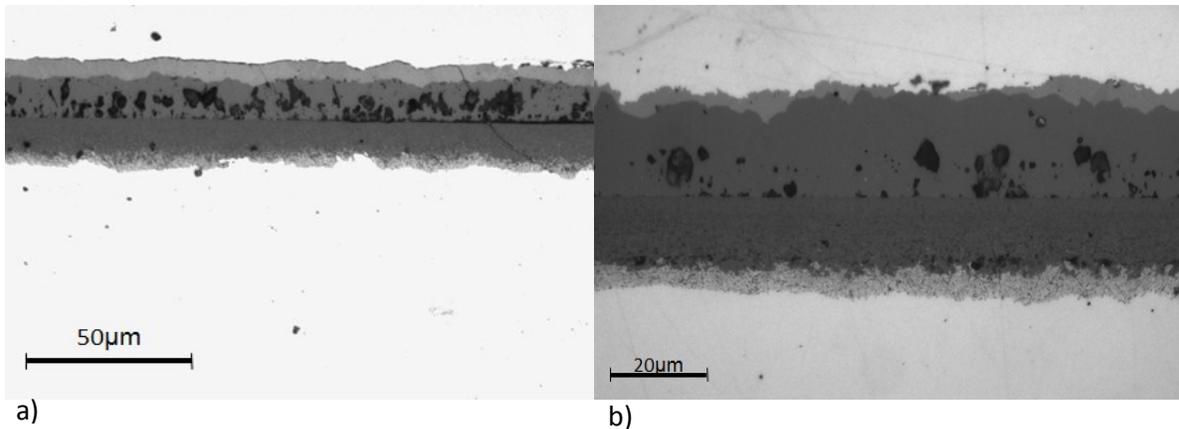


Figure 115 : Images optiques d'une coupe transverse des échantillons suite test de corrosion n°15 : 80nm- CO₂+25000µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 250bar- 350h: a) acier Fe-12Cr, b) acier Fe-9Cr

L'image optique révèle la formation d'un oxyde duplex d'épaisseur environ 30µm sur l'acier Fe-12Cr et 37 µm sur l'acier Fe-9Cr. Par ailleurs, le contraste au sein de l'oxyde externe suggère probablement la présence de deux oxydes au sein de la couche externe.

Comme l'échantillon Fe-12Cr après oxydation ne présente pas une surface plane, aucune analyse SDL n'a pu être réalisée. Seul l'acier Fe-9Cr après oxydation dans le CO₂ SC a pu être analysé par SDL. Le profil est présenté en Figure 116.

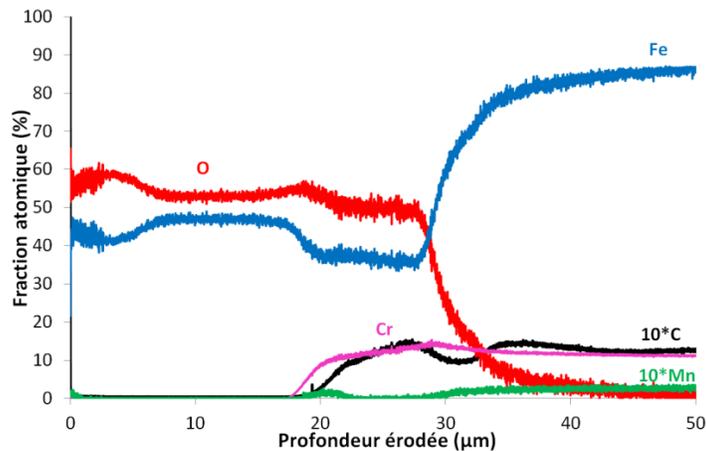


Figure 116 : Profil SDL de l'acier Fe-9Cr suite test de corrosion n°15 : Fe-9Cr- 80nm- CO₂+25000µbar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 250bar- 350h

La Figure 116 présente le profil SDL de l'acier Fe-9Cr après l'oxydation pendant 350 heures dans le CO₂ SC à 550°C et 250 bars. L'oxyde apparait duplex : la couche externe est composée d'un oxyde de fer alors que la couche interne est composée d'un oxyde de chrome et de fer. De plus, on remarque au sein de l'oxyde externe la présence probable de deux oxydes différents comme il avait été suggéré par l'image optique (Figure 115). L'oxyde de fer présent à proximité de la surface apparait plus pauvre en fer. Il s'agit probablement de Fe₂O₃ et de Fe₃O₄. L'analyse de ce profil permet également de mettre en évidence l'absence d'enrichissement en chrome au sein de l'oxyde interne ainsi **qu'un fort enrichissement en**

carbone dans l'oxyde interne et sous la couche d'oxyde (1,5 at%). L'épaisseur de la couche d'oxyde estimée suite à l'analyse SDL est d'environ 30 µm.

Ce résultat montre clairement que le comportement en oxydation de l'acier Fe-9Cr dans le CO₂ à 550°C est indépendant de la pression totale. Seule la carburation du matériau diffère lorsqu'on augmente fortement la pression totale de CO₂ : l'échantillon oxydé à 250 bars présente une forte carburation au sein de l'oxyde interne contrairement à celui oxydé à P_a où seule la zone sous l'oxyde apparait fortement carburée (Figure 109). Ainsi l'acier Fe-9Cr présente un comportement en corrosion non protecteur dans le CO₂ à 550°C et 250 bar. Même si l'analyse SDL sur l'acier Fe-12Cr n'a pas été effectuée, il est fortement probable que la composition de l'oxyde et la carburation soit similaire à celui de l'acier Fe-9Cr.

BILAN

Ce résultat montre que le comportement en corrosion de l'acier Fe-9Cr à 550°C et 250 bars dans le CO₂ contenant une forte quantité d'O₂ est similaire à celui observé à pression atmosphérique. Il s'agit d'un comportement non protecteur : après 350 heures d'essai, l'oxyde présente une épaisseur de 30 µm. Il est suggéré le même comportement pour l'acier Fe-12Cr.

La question qui se pose à présent est de savoir si un traitement de pré-oxydation permet comme à pression atmosphérique de garantir un comportement protecteur en corrosion dans le CO₂ SC (à 550°C et 250 bars). Cette étude fait l'objet de la partie suivante.

5.3.2 Oxydation à 250 bars des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr pré-oxydés pendant 350 heures

Afin de vérifier si le caractère protecteur de l'oxyde établi suite à la pré-oxydation peut être maintenu en environnement CO₂ supercritique, une campagne d'essai sur des échantillons pré-oxydés a été menée.

Dans cette campagne d'essai, les échantillons Fe-12Cr et Fe-9Cr de R_a= 80 nm ont dans un premier temps été pré-oxydés dans l'hélium (à P_A) afin de former en surface un oxyde riche en chrome. Ils ont ensuite été introduits dans l'installation COMACO pendant 350 h afin d'y être oxydés dans le CO₂ à 250 bars. La Figure 117 présente un schéma de la procédure expérimentale suivie.

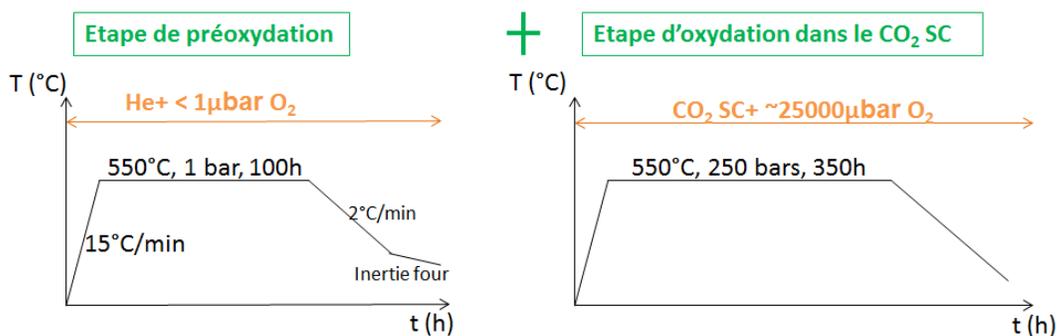


Figure 117 : Procédure expérimentale suivie (essai n°16-a-b)

Les photos des échantillons suite à leur oxydation (He+CO₂ SC) sont présentées sur la Figure 118.



Figure 118 : Photos des échantillons suite test de corrosion n°16 : préoxydation- CO₂+25000μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 250bar - 350h: a) acier Fe-12Cr, b) acier Fe-9Cr

L'observation macroscopique des échantillons après le test de corrosion révèle le maintien d'un oxyde fin à la surface des deux échantillons. Ceci est suggéré par la présence des reflets bleutés-jaunâtres et des rayures induites par le polissage toujours visibles à la surface de l'échantillon.

La Figure 119 présente les profils SDL des échantillons Fe-12Cr et Fe-9Cr préoxydés dans l'hélium suite à leur exposition dans le CO₂ SC.

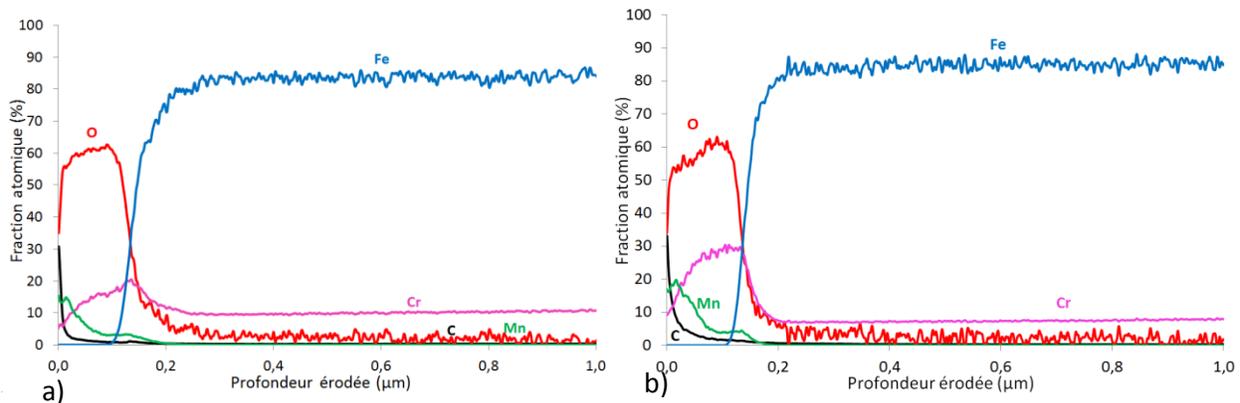


Figure 119 : Profil SDL de l'échantillon suite test de corrosion n°16 : préoxydation- CO₂+25000μbar d'O₂- 2°C/min- 550°C- 250bar - 350h: a) acier Fe-12Cr, b) acier Fe-9Cr

Les profils SDL révèlent la formation d'un oxyde similaire pour les deux aciers. Il s'agit d'un oxyde duplex: la couche externe est composée d'un oxyde de chrome et de manganèse et la couche interne est composée d'un oxyde de chrome majoritairement. Il semblerait que l'oxyde formé après 350 heures d'essai dans le CO₂ SC à 550°C et 250 bars soit similaire à celui formé suite à l'étape de pré-oxydation (Figure 105). L'épaisseur des couches d'oxydes estimée suite à l'analyse SDL est d'environ 180nm pour les deux aciers alors qu'elle était de 70 nm après l'étape de préoxydation, ce qui suggère une légère croissance de l'oxyde.

Ce résultat montre ainsi que l'oxyde formé lors de l'étape de pré-oxydation permet la protection du matériau lors de son exposition dans le CO₂ SC pendant une durée de 350 heures.

5.4 Bilan 5 : Tenue du matériau préoxydé dans les conditions de service

BILAN 5 : Tenue de l'oxyde

La campagne d'oxydation de 5000 heures à pression atmosphérique dans le CO₂ contenant une quantité importante d'O₂ (~100 µbar), a révélé la formation d'un oxyde épais à la surface des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr, d'épaisseurs respectives d'environ 80 µm et 40 µm. Ces oxydes sont similaires : il s'agit d'oxydes duplex composés d'oxyde de fer en externe et d'oxyde de fer et de chrome en interne. Par ailleurs, une forte carburation sous la couche d'oxyde a également été mise en évidence. Ce résultat montre clairement que le comportement en corrosion de l'acier Fe-12Cr peut être généralisé à l'ensemble de la famille des aciers ferrito-martensitiques.

Par ailleurs les résultats ont également montré qu'un traitement de pré-oxydation permet de modifier considérablement la nature de l'oxyde formé ainsi que la cinétique d'oxydation. En effet, suite à l'établissement d'un oxyde riche en chrome lors de la pré-oxydation, le matériau maintient une fine couche d'oxyde sans forte carburation dans le CO₂ contenant une quantité importante d'O₂ (~100 µbar). Ce comportement protecteur est maintenu après 5000 heures d'exposition à pression atmosphérique.

Ce comportement protecteur apparaît également maintenu lors de l'exposition au CO₂ supercritique sous pression de 250 bars pendant 350 heures.

ILAN GENERAL

6 Synthèse des résultats

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ont permis de mettre en évidence deux comportements en corrosion très différents des aciers ferrito-martensitiques dans le CO₂:

- Soit la formation d'un oxyde duplex composé d'un oxyde de fer en externe de type Fe₃O₄ et Fe₂O₃ et d'un spinelle Fe_{3-x}Cr_xO₄ en interne. Dans ce cas, **aucun enrichissement en chrome au sein de l'oxyde interne (~12 at%)** n'a été constaté. Ce comportement peut être qualifié de non protecteur car il est caractérisé par une cinétique de croissance d'oxyde importante s'accompagnant d'une forte carburation. Le CO₂ a été identifié comme l'espèce oxydante dans ce cas (partie 2.1.3).
- Soit la formation d'un oxyde duplex caractérisé par un **fort enrichissement en chrome au sein de l'oxyde interne (>20 at%)**. Ce comportement peut être qualifié de protecteur car il est caractérisé par une cinétique de croissance beaucoup plus lente (deux ordres de grandeur) et l'absence de carburation sous la couche d'oxyde. Dans ce cas, il a été vu que les impuretés O₂ présentes dans le CO₂ contribuent largement à l'édification des premiers nanomètres de couche d'oxyde.

Il a été montré que **le comportement que présente le matériau est défini dès les premiers instants d'oxydation**. L'analyse de la composition gazeuse par sonde O₂ et les essais d'oxydation XPS in-situ ont montré que la **réaction d'oxydation commence vers 220°C**. La pureté du gaz et plus précisément sa teneur en O₂, la vitesse de la rampe thermique ainsi que la rugosité de surface apparaissent comme des paramètres déterminant lors des instants initiaux :

- **L'oxydation sous CO₂ contenant une forte teneur en O₂** (~100 µbar) favorise la formation d'un oxyde non protecteur caractérisé par l'oxydation massive du fer dès les premiers instants d'oxydation. Une diminution significative de la teneur en O₂ permet d'oxyder préférentiellement le chrome (par rapport au fer) et ainsi de favoriser la formation d'un oxyde riche en chrome et protecteur dès les premiers instants d'oxydation.
- **L'augmentation de la vitesse de la rampe thermique** favorise la formation d'un oxyde riche en chrome dès les premiers instants d'oxydation : un oxyde riche en chrome dans du CO₂ contenant une forte teneur en O₂ a ainsi pu être observé.
- La diminution de la **rugosité de surface avant oxydation** favorise la formation d'un oxyde protecteur riche en chrome : il a ainsi pu être observé la formation d'un tel oxyde sur des surfaces peu rugueuses (Ra= 10 nm) dans des environnements contenant une très forte teneur en O₂.

De plus, les résultats ont montré qu'une fois établi, le caractère protecteur de l'oxyde semble être maintenu pour des temps d'oxydation plus longs (jusqu'à 5000 heures) ainsi que pour des expositions à plus forte pression (250 bars).

Par ailleurs, l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre a permis de mettre en évidence un comportement en corrosion similaire des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr dans le CO₂ à 550°C. Ainsi, les résultats expérimentaux obtenus sur l'acier Fe-12Cr peuvent être généralisés pour l'ensemble des aciers ferrito-martensitiques.

CHAPITRE IV : VERS LA MODELISATION DES PREMIERS INSTANTS D'OXYDATION

1 Introduction

Les résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence deux comportements en corrosion très différents des aciers ferrito-martensitiques dans le CO₂ à 550°C. De plus, il a été vu que la nature de l'oxyde formé est définie dès les instants initiaux d'oxydation. Dans ce chapitre est présenté un modèle permettant d'expliquer l'influence des instants initiaux d'oxydation sur la nature de l'oxyde formé.

Dans un premier temps, nous verrons les caractéristiques que présentent ces deux oxydes et nous discuterons ensuite des résultats au regard des mécanismes proposés dans la littérature. Nous étudierons également la stabilité des oxydes afin de déterminer si la thermodynamique permet d'expliquer la différence de comportement observée dans le CO₂ de différentes puretés.

Nous attacherons ensuite plus d'importance aux résultats expérimentaux relatifs aux premiers instants d'oxydation obtenus dans le cadre des campagnes d'oxydations in situ par XPS ainsi que lors de l'étude de l'influence de la vitesse de la rampe thermique. Nous utiliserons ces résultats afin de proposer un mécanisme intervenant lors des premiers instants d'oxydation de l'acier Fe-12Cr. **Ce mécanisme aura pour objectif d'expliquer et de prédire la nature de l'oxyde formé à la surface en fonction des paramètres intervenant lors des premiers instants d'oxydation.**

Pour cela, une **quantification des espèces présentes (oxygène et éléments métalliques) dans les premiers nanomètres d'oxyde** sera proposée. Dans un premier temps, elle concernera l'apport en élément oxydant provenant de la phase gazeuse, puis elle traitera de la quantité d'éléments métalliques provenant de la matrice.

La partie suivante sera consacrée à la composition de ce volume d'oxyde et plus précisément au rapport entre les quantités de chrome et les quantités d'oxygène présentes. Ce dernier détermine en effet la composition de l'oxyde et par conséquent ses propriétés de croissance.

L'influence de la composition de la phase gazeuse ainsi que celle de la vitesse de la rampe thermique sur la composition de ce volume d'oxyde au moment de la réaction sera étudiée.

Enfin, une discussion sur l'effet de la rugosité sera également menée.

2 Discussion des résultats expérimentaux

2.1 Nature des oxydes formés

Deux oxydes de composition très différente ont pu être identifiés à la surface des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr suite à leur oxydation dans le CO₂ de différentes puretés : l'oxyde qualifié de « non protecteur » et l'oxyde dit « protecteur ».

2.1.1 Oxyde non protecteur

L'oxyde formé à la surface de l'acier Fe-12Cr dans le CO₂ contenant de nombreuses impuretés d'O₂ (~ 100 μbar) est un oxyde duplex composé de magnétite (Fe₃O₄) en externe (avec dans certains cas l'apparition d'hématite Fe₂O₃ en extrême surface) et d'un oxyde spinelle Fe_{2,23}Cr_{0,77}O₄ en interne.

La teneur en Cr dans la couche d'oxyde est très proche de celle observée dans la matrice sous-jacente. En transformant cette teneur en concentration volumique, il est constaté que la concentration volumique en Cr dans l'oxyde est la même que dans la matrice. Cela suggère que le chrome ne diffuse pas pendant le processus d'édification de cette couche.

De plus, les résultats ont montré que pour des temps d'oxydation longs, une forte carburation peut être observée sous la couche d'oxyde. Sa profondeur a été estimée à 160 µm après 1000 heures d'exposition [3]. Il a été montré que cette carburation entraîne une augmentation de la dureté du matériau. Cette modification peut avoir un impact néfaste sur les propriétés mécaniques de l'acier. De ce fait, **cet oxyde sera qualifié de non protecteur par la suite.**

La croissance de l'oxyde s'opère très certainement selon le même mécanisme que celui de l'acier Fe-9Cr. Dans la littérature, plusieurs mécanismes permettant d'expliquer la formation de cet oxyde duplex sont présentés. Un des plus pertinents permettant de rendre compte de l'ensemble des caractéristiques de la couche formée est le mécanisme du « volume disponible » [12]. En effet, ce mécanisme présente l'avantage de pouvoir expliquer l'observation d'une épaisseur d'oxyde externe (magnétite) et d'une épaisseur d'oxyde interne spinelle Fe-Cr sensiblement égale (Chapitre3-Figure 39).

Selon ce mécanisme, la diffusion du fer vers la surface permet la formation de la magnétite Fe_3O_4 à l'interface oxyde/gaz ainsi que celle de lacunes au sein de la matrice, qui ségrègent alors à l'interface métal-oxyde et se condensent afin de former des cavités. Le CO_2 traverse ensuite l'oxyde pour réagir à l'interface métal-oxyde et former le spinelle $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ interne, dans les cavités liées par le départ du fer. Il a alors été proposé une pénétration du CO_2 sous forme moléculaire à travers la couche d'oxyde via des nano-canaux. Cependant ces nano-canaux n'ont jamais été observés. Plusieurs pistes sont envisagées pour mettre en évidence leur formation : l'une des plus prometteuses est l'émission acoustique. En effet, si ces nano-canaux se forment bien de manière dynamique lors de l'oxydation à haute température, on pourrait penser que leur formation engendrerait une activité sonore.

Ainsi, il a été montré dans la littérature que l'espèce oxydante permettant la formation de cet oxyde duplex est le CO_2 , ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. En effet les essais réalisés sous CO_2 contenant 40 µbar d' $^{18}O_2$ ont révélé une contribution majoritaire d' ^{16}O dans l'édification de la couche d'oxyde, ce qui suggère que la couche d'oxyde est formée par CO_2 .

Par ailleurs, il a été montré dans la littérature [12, 51] que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde obéit à une loi parabolique et que l'étape limitante du mécanisme est la diffusion du fer dans l'oxyde spinelle interne.

L'ensemble des essais menés suggère une cinétique de croissance de la couche d'oxyde relativement importante. En effet, après 336 heures d'essai réalisé avec une vitesse linéaire de $0,2 \text{ cm.s}^{-1}$, l'oxyde présente déjà une épaisseur de 20 µm (Chapitre3-Figure 39).

Si la plupart des mécanismes proposés dans la littérature permettent de rendre compte de la formation de cet oxyde duplex, on peut remarquer que **les instants initiaux d'oxydation sont souvent négligés** et

qu'aucun mécanisme permettant d'expliquer l'établissement d'un comportement différent n'est proposé dans la littérature.

2.1.2 Oxyde protecteur

Pour des teneurs en O₂ présentes dans CO₂ plus faibles (~1 µbar), il a été observé la formation d'un oxyde duplexe très différent de celui décrit précédemment puisque cet oxyde est caractérisé par un fort enrichissement au chrome au sein du spinelle Fe_{3-x}Cr_xO₄ interne (Chapitre3-Figure 46). Le Tableau 10 présente des teneurs en chrome et en fer de l'oxyde interne déterminées par analyses SDL.

	Paramètres d'essais	Composition de l'oxyde interne (SDL)	
		Cr (at %)	Fe (at %)
Figure10	Fe-12Cr- 150nm- 2°C/min- CO ₂ +1µbar d'O ₂ - 310h- 550°C	24	8
Figure22	Fe-12Cr- 150nm- 2°C/min- CO ₂ +1µbar d'O ₂ - 550°C	22	7

Tableau 10 : Composition des oxydes internes formés sous CO₂ contenant ~1µbar d'O₂ déterminée par analyses SDL

On remarque que la teneur en chrome au sein de l'oxyde est trois fois supérieure à celle du fer. De plus, il a été mis en évidence par analyses Raman, la présence simultanée d'un oxyde spinelle de type FeCr₂O₄ et de Cr₂O₃. Ainsi, si l'on suppose la formation du spinelle FeCr₂O₄, celui-ci contiendrait 8 at% de fer et donc 16 at% de Cr. Autrement dit, 8 at% de chrome aurait contribué à la formation de Cr₂O₃.

Calcul des proportions de FeCr₂O₄ et de Cr₂O₃ au sein de l'oxyde en supposant la formation du spinelle FeCr₂O₄:

- 1 mol de Cr permet la formation de ½ mol de FeCr₂O₄
- 1 mol de Cr permet la formation de ½ mol de Cr₂O₃

On en déduit :

$$\frac{n_{FeCr_2O_4}}{n_{Cr_2O_3}} = \frac{n_{Cr}^{FeCr_2O_4}}{n_{Cr}^{Cr_2O_3}}$$

Avec :

$n_{FeCr_2O_4}$: quantité de matière de FeCr₂O₄ dans l'oxyde (mol)

$n_{Cr_2O_3}$: quantité de matière de Cr₂O₃ dans l'oxyde (mol)

$n_{Cr}^{FeCr_2O_4}$: quantité de matière de chrome dans FeCr₂O₄ (mol)

$n_{Cr}^{Cr_2O_3}$: quantité de matière de chrome dans Cr₂O₃ (mol)

D'où :

$$\frac{n_{FeCr_2O_4}}{n_{Cr_2O_3}} = \frac{16}{8} \sim 2$$

$$n_{FeCr_2O_4} \sim 2^* n_{Cr_2O_3}$$

$$\frac{n_{FeCr_2O_4}}{n_{FeCr_2O_4} + n_{Cr_2O_3}} \sim \frac{2}{3} \sim 0,65$$

Ce résultat suggère la présence de ~65% de FeCr₂O₄ et de ~35% de Cr₂O₃ au sein de la couche d'oxyde.

Pour le calcul des proportions d'oxyde, il a été supposé la formation du spinelle FeCr₂O₄, mais on pourrait également considérer la formation d'un spinelle moins riche en chrome. Dans ce cas, la proportion de Cr₂O₃ augmenterait (>35%). Ainsi, même si les proportions de Cr₂O₃ et de spinelle Fe_{3-x}Cr_xO₄ riche en chrome au sein de l'oxyde sont discutables, on peut retenir que cet oxyde interne est riche en chrome probablement composé d'un mélange de Cr₂O₃ et de spinelle Fe_{3-x}Cr_xO₄ ayant une forte teneur en chrome.

Par ailleurs, il a également été mis en évidence la formation d'un oxyde duplexe riche en chrome à la surface de l'acier Fe-12Cr sous hélium contenant ~1 µbar d'O₂ et sous CO₂ contenant plus de 70 µbar d'O₂ avec une faible rugosité et/ou une forte vitesse de montée en température (15°C/min). Le Tableau 11 présente les teneurs en chrome et en fer de l'oxyde interne déterminées par analyses SDL.

	Paramètres d'essais	Composition de l'oxyde interne (SDL)	
		Cr (at%)	Fe (at%)
Figure19	Fe-12Cr- 150nm- 2°C/min- He+1µbar d'O ₂ - 340h- 550°C- CO ₂ +70µbar d'O ₂	16,1	16,5
Figure23	Fe-12Cr- 150nm- 2°C/min- He+1µbar d'O ₂ - 550°C	20	15
Figure55	Fe-12Cr- 150nm- 2°C/min- CO ₂ +70µbar d'O ₂ - 3,5h- 550°C	20	12

Tableau 11 : Composition des oxydes internes riches en chrome déterminée par analyses SDL

On remarque cette fois-ci que la teneur en chrome au sein de l'oxyde est égale à presque deux fois celle du fer. Si l'on suppose également la formation d'un spinelle de la forme Fe_{3-x}Cr_xO₄, il est possible de déterminer sa stœchiométrie à partir des données SDL :

$$x = 7 * \frac{Cr \text{ at}\%}{100}$$

	Paramètres d'essais	Nature du spinelle
Figure19	Fe-12Cr- 150nm- 2°C/min- He+1µbar d'O ₂ - 340h- 550°C- CO ₂ +70µbar d'O ₂	Fe _{1,87} Cr _{1,13} O ₄
Figure23	Fe-12Cr- 150nm- 2°C/min- He+1µbar d'O ₂ - 550°C	Fe _{1,6} Cr _{1,4} O ₄
Figure55	Fe-12Cr- 150nm- 2°C/min- CO ₂ +70µbar d'O ₂ - 3,5h- 550°C	Fe _{1,6} Cr _{1,4} O ₄

Tableau 12 : Nature des spinelles formés

On peut noter que la teneur en chrome des spinelles formés est inférieure à la teneur maximale que pourrait présenter un spinelle Fe_{3-x}Cr_xO₄ (qui est de la forme FeCr₂O₄) mais que celle-ci est largement supérieure à celle du spinelle formé dans le cas d'un oxyde non protecteur qui était de la forme Fe_{2,23}Cr_{0,77}O₄. Par ailleurs, il est intéressant de souligner qu'il a été choisi d'utiliser l'enrichissement en Cr pour déterminer la stœchiométrie du spinelle interne afin d'être plus précis sur sa valeur par rapport à celle déterminée à partir du fer qui compose la matrice à plus de 80 at%.

Il aurait été intéressant de faire une analyse Raman sur cet oxyde pour vérifier si le spinelle formé est similaire à celui présenté dans le Tableau 12, c'est-à-dire de la forme Fe_{1,6}Cr_{1,4}O₄, ou si comme précédemment cet oxyde est une combinaison entre Cr₂O₃ et un spinelle FeCr₂O₄. Si l'on suppose ce

dernier cas, vu la teneur supérieure en Fe du spinelle (par rapport à celle des oxydes présentés en Tableau 10), la proportion du spinelle FeCr_2O_4 serait donc supérieure à 65%.

De plus un résultat expérimental intéressant mis en évidence est l'absence de carburation sous la couche d'oxyde (Chapitre3-Figure 46) pour l'ensemble des spinelles riche en chrome formés.

Par ailleurs, la présence de manganèse en surface et à l'interface métal-oxyde mise en évidence par SDL (Chapitre3-Figure 46) pourrait s'expliquer par la diffusion du Mn dans le spinelle riche en chrome. Ce résultat a déjà été mis en évidence par Sabioni et al. [52].

Les essais réalisés sous marqueur isotopique dans le mélange CO_2 contenant 40 μbars d' $^{18}\text{O}_2$ ont révélé une contribution d' O_2 dans l'établissement de la couche d'oxyde lors des premiers instants d'oxydation. Ce résultat a été confirmé en révélant la formation d'oxydes similaires riches en chrome sous CO_2 contenant 1 μbar d' O_2 et sous He contenant 1 μbar d' O_2 (Chapitre3-Figure 58 et Figure 59).

L'épaisseur de la couche d'oxyde après environ 300 heures d'essai a été estimée à 170 nm alors qu'elle était de 20 μm lors de la formation de l'oxyde non protecteur. Ce résultat montre clairement que l'oxyde riche en chrome a une cinétique de croissance beaucoup plus faible.

Cet oxyde, présentant : une teneur en chrome importante, l'absence de carburation et une cinétique de croissance faible, sera qualifié par la suite d'oxyde protecteur.

2.2 Cinétique de croissance des oxydes

Il semblerait que la cinétique de croissance de l'oxyde soit liée à la teneur en chrome que présente le spinelle interne comme le suggère les résultats présentés dans le Tableau 13.

Temps (h)	336	310
Teneur en Cr dans l'oxyde (at%)	11	23,4
Epaisseur (μm)	20	0,17

Tableau 13 : Epaisseur des oxydes formés en fonction de la teneur en chrome au sein du spinelle $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Les résultats montrent clairement que l'augmentation de la teneur en chrome au sein de l'oxyde diminue fortement sa cinétique de croissance (facteur égal à environ 100). Comme il a été montré dans la littérature que l'étape limitante du mécanisme permettant la formation de l'oxyde non protecteur est la diffusion du fer dans le spinelle fer-chrome, les résultats expérimentaux suggèrent que l'augmentation de la teneur en Cr au sein du spinelle diminue la vitesse de diffusion du fer et donc la croissance de l'oxyde.

Afin de savoir si la différence de cinétique de croissance entre l'oxyde « non protecteur » et l'oxyde « protecteur » est uniquement due à la teneur en chrome de l'oxyde spinelle interne, il sera supposé un mécanisme de formation et de croissance identique pour ces deux oxydes. Le mécanisme retenu est celui du « volume disponible » dont le schéma de principe est présenté sur la Figure 120.

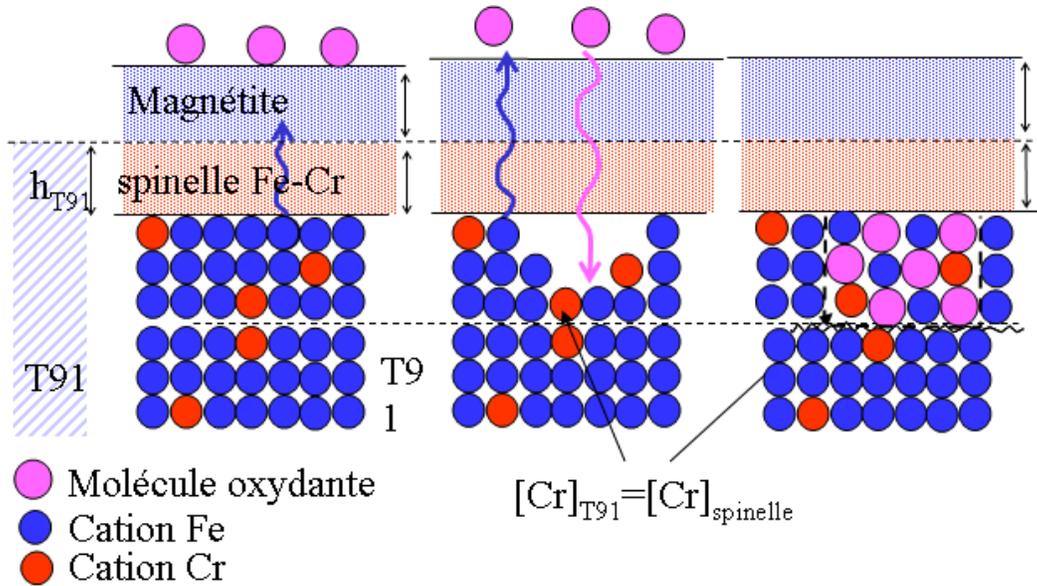


Figure 120 : Schéma du principe du mécanisme du « volume disponible » [53]

Ainsi, on peut retenir que l'oxyde externe Fe_3O_4 croît à l'interface oxyde-gaz alors que l'oxyde interne $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ croît à l'interface oxyde-métal. Dans ce mécanisme, la croissance externe de Fe_3O_4 est pilotée par la diffusion du fer dans l'oxyde interne spinelle $Fe_{3-x}Cr_xO_4$. Cet oxyde spinelle croît dans l'espace rendu disponible par le départ du fer vers l'interface gaz-oxyde. La croissance de cet oxyde n'est donc qu'une conséquence de la croissance de la magnétite Fe_3O_4 .

Une comparaison entre les k_p expérimentaux associés à la formation de l'oxyde externe Fe_3O_4 dues à la diffusion du fer dans les oxydes spinelles $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$ et $FeCr_2O_4$ et les k_p théoriques déterminés via les coefficients de diffusion du fer dans ces différents spinelles a été réalisée.

Dans un premier temps, nous allons déterminer les k_p expérimentaux. Puis nous verrons une méthode permettant d'établir l'expression du coefficient de diffusion du fer dans les spinelles à $550^\circ C$. Nous en déduirons ensuite l'expression du k_p théorique associé à la formation de l'oxyde externe en fonction du coefficient de diffusion déterminé.

Enfin, nous comparerons les valeurs de k_p expérimentaux ($k_{p,exp}$) avec celles déterminées à partir de l'expression du coefficient de diffusion du fer ($k_{p,diff}$). Ces comparaisons nous permettront alors d'établir si la différence de cinétique de croissance des oxydes peut s'expliquer uniquement par la différence des coefficients de diffusion du fer dans le spinelle en fonction de sa teneur en chrome ou si un mécanisme différent est nécessaire pour expliquer la croissance de la couche d'oxyde dite « protectrice ».

2.2.1 Détermination des k_p^{exp}

Si l'on suppose une cinétique de croissance de la couche d'oxyde Fe_3O_4 limitée par la diffusion du fer dans le spinelle, il est alors possible d'exprimer l'épaisseur de la couche d'oxyde par :

$$e_{Fe_3O_4}^2 = k_{p,Fe_3-xCr_xO_4}^{Fe_3O_4} \cdot t$$

Avec :

$k_{p,Fe_3-xCr_xO_4}^{Fe_3O_4}$: constante parabolique expérimentale associée à la croissance de la couche de Fe_3O_4 ($\mu m^2 \cdot h^{-1}$)

e : épaisseur de la couche de Fe_3O_4 (μm)

t : temps (h)

Le Tableau 14 présente les calculs du k_p associés à la formation des oxydes externes liés aux spinelles $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$ (Chapitre3-Figure 38) et $FeCr_2O_4$ (Chapitre3-Figure 45).

	Epaisseur de Fe_3O_4 (μm)	Temps (h)	$k_{p,Fe_3-xCr_xO_4}^{Fe_3O_4}$ (exp) ($\mu m^2 \cdot h^{-1}$)	$k_{p,Fe_3-xCr_xO_4}^{Fe_3O_4}$ (exp) ($cm^2 \cdot s^{-1}$)
Fe_3O_4 ($Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$)	10	340	0,29	$8,1 \cdot 10^{-13}$
Fe_3O_4 ($FeCr_2O_4$)	0,1	310	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-17}$

Tableau 14 : Détermination des k_p expérimentaux associés à la formation des spinelles $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$ et $FeCr_2O_4$

On peut noter que la valeur de $8,1 \cdot 10^{-13} cm^2 \cdot s^{-1}$ de la constante parabolique associée à la formation de l'oxyde externe lié au spinelle $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$ ($k_{p,Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4}^{Fe_3O_4}$ (exp)) est très supérieure à celle de l'oxyde externe lié au spinelle $FeCr_2O_4$ ($k_{p,FeCr_2O_4}^{Fe_3O_4}$ (exp)).

2.2.2 Détermination des k_p th

2.2.2.1 Détermination du coefficient de diffusion du fer dans les spinelles à 550°C

Nous allons voir à présent si la différence de cinétique de croissance s'explique par le coefficient de diffusion du fer dans le spinelle. Peu d'étude présentée dans la littérature traite de la valeur du coefficient de diffusion du fer dans le spinelle Fe-Cr en fonction de sa composition et de la température. Seul Töpfer a travaillé sur la détermination des coefficients de diffusion du fer dans le spinelle pour des compositions de $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ avec x compris entre x=0 et x=1,2. Cependant ces travaux n'ont été effectués qu'à 1200°C [54].

En revanche, la détermination du coefficient de diffusion du fer dans la magnétite a fait l'objet de nombreuses études. Dieckmann [55] a déterminé sa valeur pour les températures comprises entre 900°C et 1400°C et Atkinson [56] a montré que ces coefficients sont extrapolables à 550°C.

L'expression du coefficient de diffusion du fer dans la magnétite est présentée dans la relation ci-dessous [55]:

$$D_{Fe}^{Magnétite}(T) = \frac{D_L K_L a_{O_2}^{\frac{2}{3}}}{12 \cdot (1 + 2 K_L a_{O_2}^{\frac{2}{3}})} + \frac{4}{3} D_I K_I a_{O_2}^{\frac{-2}{3}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Avec

D_L : coefficient de diffusion lacunaire

K_L : constante de réaction menant à la formation d'un site lacunaire

D_i : coefficient de diffusion interstitiel

K_i : constante de réaction menant à la formation d'un site interstitiel

a_{O_2} : activité en oxygène

Et :

$$D_L = 0,177 * \frac{1}{1 + 3 * 10^{-3} \exp \frac{11900}{T}} * \exp \frac{-14600}{T} + 1,16 * 10^{-3} \left(1 - \frac{1}{1 + 3 * 10^{-3} \exp \frac{11900}{T}}\right) \exp \frac{-8670}{T}$$

$$K_L = 2,07 * 10^{-7} \exp \frac{27170}{T}$$

$$D_I = \frac{1,22 * 10^4 * \exp \frac{-27700}{T}}{1 + 1,56 * 10^6 * \exp \frac{-20100}{T}}$$

$$K_I = 1,93 * 10^3 * \exp \frac{-43140}{T} + 3,01 * 10^9 * \exp \frac{-63270}{T}$$

$$a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0}, \text{ avec } P_{O_2}^0 = 1 \text{ bar}$$

Ainsi, on peut noter que le coefficient de diffusion du fer dans la magnétite s'exprime par un terme

correspondant à la diffusion lacunaire $D_{Fe}^{Magnétite}(T, L) = \frac{D_L K_L a_{O_2}^{\frac{2}{3}}}{12 * (1 + 2 K_L a_{O_2}^{\frac{2}{3}})}$ et d'un terme correspondant à

la diffusion interstitiel $D_{Fe}^{Magnétite}(T, I) = \frac{4}{3} D_I K_I a_{O_2}^{\frac{-2}{3}}$.

Martinelli a proposé un effet similaire de la température sur le coefficient de diffusion du fer dans le spinelle Fe-Cr, ce qui permet d'écrire la relation suivante [57]:

$$\frac{D_{Fe}^{Spinelle}(T)}{D_{Fe}^{Magnétite}(T)} = \frac{D_{Fe}^{Spinelle}(1200^\circ C)}{D_{Fe}^{Magnétite}(1200^\circ C)}$$

On peut alors exprimer le coefficient de diffusion du fer dans le spinelle à toute température par la relation suivante :

$$D_{Fe}^{Spinelle}(T) = \frac{D_{Fe}^{Spinelle}(1200^\circ C)}{D_{Fe}^{Magnétite}(1200^\circ C)} * D_{Fe}^{Magnétite}(T)$$

$$D_{Fe}^{Spinelle}(T) = \frac{D_{Fe}^{Spinelle}}{D_{Fe}^{Magnétite}}(1200^\circ C, L) * D_{Fe}^{Magnétite}(T, L) + \frac{D_{Fe}^{Spinelle}}{D_{Fe}^{Magnétite}}(1200^\circ C, I) * D_{Fe}^{Magnétite}(T, I) \quad \text{(Eq. 8)}$$

Martinelli et al. ont montré que les coefficients $\frac{D_{Fe}^{Spinelle}}{D_{Fe}^{Magnétite}}(1200^\circ C, L)$ et $\frac{D_{Fe}^{Spinelle}}{D_{Fe}^{Magnétite}}(1200^\circ C, I)$ peuvent être approximés d'après les travaux de Töpfer par [54, 57] :

$$\frac{D_{Fe}^{Spinelle}}{D_{Fe}^{Magnétite}}(1200^{\circ}C, L) = 10^{bL}$$

$$\frac{D_{Fe}^{Spinelle}}{D_{Fe}^{Magnétite}}(1200^{\circ}C, I) = 10^{bI} a_{O_2}^{aI}$$

D'où finalement:

$$D_{Fe}^{Spinelle}(T) = 10^{bL} D_{Fe}^{Magnétite}(T, L) + 10^{bI} a_{O_2}^{aI} * D_{Fe}^{Magnétite}(T, I)$$

$$D_{Fe}^{Spinelle}(T) = 10^{bL} \frac{D_L K_L a_{O_2}^{\frac{2}{3}}}{12 * (1 + 2K_L a_{O_2}^{\frac{2}{3}})} + 10^{bI} a_{O_2}^{aI} * \frac{4}{3} D_I K_I a_{O_2}^{\frac{-2}{3}}$$

N'ayant pas à disposition dans les travaux de Töpfer [54], les valeurs du coefficient de diffusion du fer dans le spinelle $FeCr_2O_4$ à $1200^{\circ}C$, celui-ci a été approximé par la valeur du coefficient de diffusion dans le spinelle le plus riche en chrome qu'il ait étudié, $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$. De la même manière, la valeur du coefficient de diffusion du fer dans le spinelle $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$ a été approximée par celle dans $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$. Le Tableau 15 présente les valeurs aI, bI, aL et bL déterminés à partir des données expérimentales de Töpfer [54] pour les deux spinelles considérés.

	aI	bI	aL	bL
$Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$	0,0425	-0,15	0,0088	-0,1526
$Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$	0,0995	-0,627	-0,0853	-0,32599

Tableau 15 : Détermination des constantes aI, bI, aL et bL associées au coefficient de diffusion du fer dans les spinelles $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$ et $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$ à $550^{\circ}C$

2.2.2.2 Expression de k_p en fonction du coefficient de diffusion du fer dans le spinelle: k_p^{diff}

L'objectif est de modéliser la croissance de l'oxyde externe en exprimant le k_p en fonction du coefficient de diffusion du fer dans le spinelle.

Pour cela, il est possible d'écrire d'après l'équation de Fick :

$$\frac{dn^{Fe_3O_4}}{dt} = S * c_{Fe}^{Fe_3O_4} \frac{de}{dt} = S * J_{Fe}^{spinelle}$$

Avec : $J_{Fe}^{spinelle} = \frac{-D_{Fe}^{spinelle} c_{Fe}^{spinelle}}{RT} \frac{\partial \mu_{Fe}^{spinelle}}{\partial h}$ (Eq. 9)

Avec:

$$\frac{dn^{Fe_3O_4}}{dt} : \text{vitesse de formation de } Fe_3O_4 \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$$

S : surface de diffusion (cm)

$$c_{Fe}^{Fe_3O_4} : \text{concentration en fer dans } Fe_3O_4 \text{ (mol.cm}^{-3}\text{)}$$

e : épaisseur de la couche de Fe_3O_4 (cm)

$$\begin{aligned}
 J_{Fe}^{spinelle} &: \text{flux de fer à travers le spinelle (mol.s}^{-1}\text{.cm}^{-2}\text{)} \\
 D_{Fe}^{spinelle} &: \text{coefficient de diffusion du fer dans le spinelle (cm}^2\text{.s}^{-1}\text{)} \\
 c_{Fe}^{spinelle} &: \text{concentration en fer dans le spinelle (mol.cm}^{-3}\text{)} \\
 \mu_{Fe}^{spinelle} &: \text{potentiel chimique du fer dans le spinelle}
 \end{aligned}$$

En supposant l'équilibre thermodynamique local partout dans la couche

$$\begin{aligned}
 (3-x) Fe + xCr + 2O_2 &= Fe_{3-x}Cr_xO_4 \\
 (3-x) \mu_{Fe} + x \mu_{Cr} + 2 \mu_{O_2} &= \mu_{Fe_{3-x}Cr_xO_4} \\
 d((3-x) \mu_{Fe} + x \mu_{Cr} + 2 \mu_{O_2}) &= d\mu_{Fe_{3-x}Cr_xO_4}
 \end{aligned}$$

Or $\mu_{Cr} = \text{constante}$ car le chrome ne diffuse pas dans la couche et sa concentration est supposée identique en tout point de l'oxyde $Fe_{3-x}Cr_xO_4$

D'où :

$$\begin{aligned}
 (3-x)d\mu_{Fe} + 2 d\mu_{O_2} &= 0 \\
 d\mu_{Fe} &= -\frac{2}{3-x} d\mu_{O_2} \text{ (Eq. 10)}
 \end{aligned}$$

En injectant l'équation (Eq.10) dans (Eq.9), on obtient :

$$c_{Fe}^{Fe3O4} \frac{de}{dt} = \frac{D_{Fe}^{spinelle} c_{Fe}^{spinelle}}{RT} \frac{2}{3-x} \frac{\partial \mu_{O_2}}{\partial h}$$

$$\text{En posant : } y = \frac{h}{e}$$

$$c_{Fe}^{Fe3O4} \frac{de}{dt} = \frac{D_{Fe}^{spinelle} c_{Fe}^{spinelle}}{RT} \frac{2}{3-x} \frac{d\mu_{O_2}}{edy}$$

$$\text{Or : } \mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln(a_{O_2})$$

$$c_{Fe}^{Fe3O4} \frac{de}{dt} = \frac{D_{Fe}^{spinelle} c_{Fe}^{spinelle}}{RT e} \frac{2}{3-x} \frac{RT}{a_{O_2}} \frac{da_{O_2}}{dy}$$

$$\int_0^e e de \int_0^1 dy = \frac{c_{Fe}^{spinelle}}{c_{Fe}^{Fe3O4}} \frac{2}{3-x} \int_{pO_2^{int}}^{pO_2^{ox/ox}} \frac{D_{Fe}^{spinelle}}{a_{O_2}} da_{O_2} \int_0^t dt \quad \text{(Eq. 11)}$$

Avec :

$$\int_{pO_2^{int}}^{pO_2^{ox/ox}} \frac{D_{Fe}^{spinelle}}{a_{O_2}} da_{O_2} = \frac{10^{bV} D_L K_L}{12} \int_{pO_2^{int}}^{pO_2^{ox/ox}} \frac{a_{O_2}^{-1+aV}}{1 + K_L a_{O_2}^{\frac{2}{3}}} da_{O_2} + \frac{4 * 10^{bI} D_I K_I}{3} \int_{pO_2^{int}}^{pO_2^{ox/ox}} a_{O_2}^{aI - \frac{5}{3}} da_{O_2}$$

Afin de simplifier le calcul de l'intégrale $\int_{pO_2^{int}}^{pO_2^{ox/ox}} \frac{a_{O_2}^{-\frac{1}{3}+aV}}{1+K_L a_{O_2}^{\frac{2}{3}}} da_{O_2}$, il a été supposé que $aV=0$ (Tableau 15),
d'où :

$$\int_{pO_2^{int}}^{pO_2^{ox/ox}} \frac{D_{Fe}^{spinelle}}{a_{O_2}} da_{O_2} = \frac{10^{bV} D_L K_L}{12} \left[\frac{\ln(1 + 2K_L a_{O_2}^{\frac{2}{3}})}{K_L} \right] + \frac{4 * 10^{bI} D_I K_I}{3} \left[\frac{a_{O_2}^{al-\frac{2}{3}}}{al-\frac{2}{3}} \right]$$

On en déduit alors d'après (Eq.11), l'épaisseur de magnétite formée en fonction du temps :

$$e^2 = 2 * \frac{c_{Fe}^{spinelle}}{c_{Fe}^{Fe_3O_4}} \frac{2}{3-x} \left(\frac{10^{bV} D_L K_L}{12} \left(\frac{\ln(1+2K_L (pO_2^{ox/ox})^{2/3})}{K_L} - \frac{\ln(1+2K_L (pO_2^{int})^{2/3})}{K_L} \right) + \frac{4*10^{bI} D_I K_I}{3} \left(\frac{(pO_2^{ox/ox})^{al-2/3}}{al-\frac{2}{3}} - \frac{(pO_2^{int})^{al-2/3}}{al-\frac{2}{3}} \right) \right) * t$$

D'où finalement :

$$k_{p,Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4}^{Fe_3O_4} (th) = \frac{c_{Fe}^{spinelle}}{c_{Fe}^{Fe_3O_4}} \frac{4}{3-x} \left(\frac{10^{bV} D_L}{12} * \ln \left(\frac{1 + 2K_L (pO_2^{ox/ox})^{2/3}}{1 + 2K_L (pO_2^{int})^{2/3}} \right) + \frac{4 * 10^{bI} D_I K_I}{3 * al - 2} (pO_2^{ox/ox}^{al-2/3} - pO_2^{int}^{al-2/3}) \right)$$

Et

$$k_{p,Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4}^{Fe_3O_4} (th) = \frac{c_{Fe}^{spinelle}}{c_{Fe}^{Fe_3O_4}} \frac{4}{3-x} \left(\frac{10^{bV} D_L}{12} * \ln \left(\frac{1 + 2K_L (pO_2^{ox/ox})^{2/3}}{1 + 2K_L (pO_2^{int})^{2/3}} \right) + \frac{4 * 10^{bI} D_I K_I}{3 * al - 2} (pO_2^{ox/ox}^{al-2/3} - pO_2^{int}^{al-2/3}) \right)$$

Avec :

$k_{p,Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4}^{Fe_3O_4} (th)$ = constante parabolique théorique associée à la croissance de la couche de Fe_3O_4 liée au spinelle $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$ ($\mu m^2 \cdot h^{-1}$)

$k_{p,Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4}^{Fe_3O_4}$ (th) = constante parabolique théorique associée à la croissance de la couche de Fe_3O_4 liée
 au spinelle $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$ ($\mu m^2 \cdot h^{-1}$)
 $pO_2^{ox/ox}$: pression partielle d'équilibre en oxygène à l'interface spinelle/magnétite (bar)
 PO_2^{int} : pression partielle d'équilibre en oxygène à l'interface métal/spinelle (bar)

Ainsi, le calcul de $k_{p,Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4}^{Fe_3O_4}$ et de $k_{p,Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4}^{Fe_3O_4}$ nécessite la connaissance de deux paramètres : la pression partielle d'équilibre en oxygène à l'interface métal/spinelle (PO_2^{int}) ainsi que celle à l'interface spinelle/magnétite ($PO_2^{ox/ox}$).

Rouillard [12] a calculé cette pression partielle d'équilibre en oxygène à 550°C dans le cas d'un acier Fe-9Cr en équilibre avec des spinelles de la forme $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ en fonction de la teneur en Cr. Les résultats sont présentés sur la Figure 121.

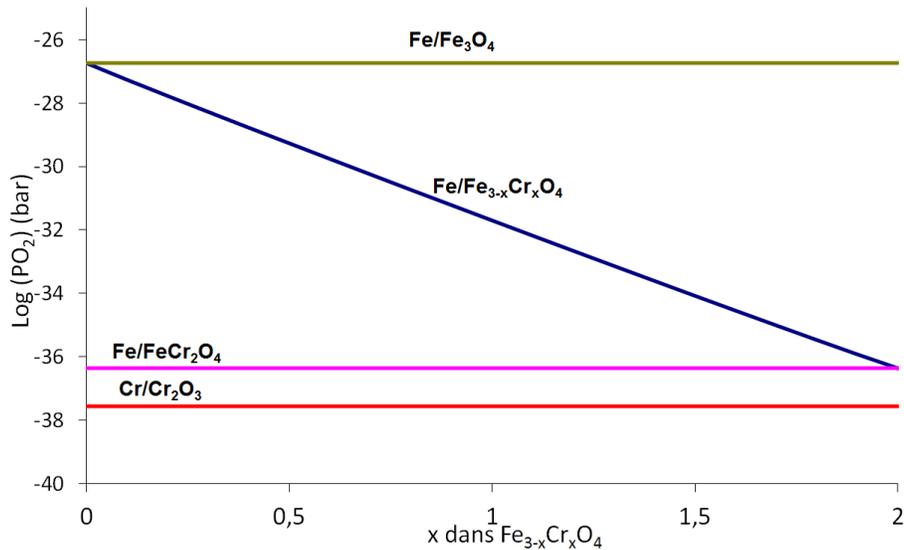


Figure 121 : Pression partielle d'équilibre en oxygène de différents oxydes Fe-Cr à 550°C. L'activité des éléments métalliques est prise égale à leurs fractions atomiques dans l'acier Fe-9Cr. La pression partielle d'équilibre en oxygène pour $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ est calculée à partir de l'enthalpie libre standard de réaction entre $FeCr_2O_4$ et Fe_3O_4 avec l'hypothèse de solution idéale [12]

Les données présentées sur la Figure 121 seront utilisées pour déterminer la pression partielle d'équilibre en oxygène à l'interface métal/spinelle (PO_2^{int}).

La pression partielle d'équilibre en oxygène à l'interface oxyde spinelle Fe-Cr et magnétite ($PO_2^{ox/ox}$) est inconnue et à déterminer.

En considérant la formation de la couche par le mécanisme du « volume disponible », il est considéré que le flux de fer à travers l'oxyde spinelle est égal au flux de fer à travers la magnétite, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'accumulation de matière [12-13]. Par conséquent, il est possible d'écrire l'expression de l'épaisseur de l'oxyde externe de magnétite en fonction du flux de fer à travers l'oxyde spinelle Fe-Cr et en fonction du flux de fer à travers la magnétite. Les expressions sont présentées ci-dessous :

Soit :

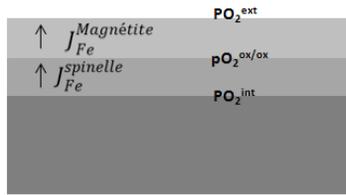


Figure 122 : Modèle de couche d'oxyde utilisé pour écrire l'égalité des flux de fer à travers la magnétite et le spinelle

$$J_{Fe}^{spinelle} = J_{Fe}^{Magnétite}$$

L'épaisseur de magnétite calculée via le flux de fer qui traverse la couche de spinelle $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ s'exprime par la relation suivante :

$$e_{Fe,Fe_{3-x}Cr_xO_4}^{Fe,Fe_{3O_4}} = \left(\frac{c_{Fe}^{spinelle}}{c_{Fe}^{Fe_{3O_4}}} \frac{4}{3-x} \left(\frac{10^{bl} D_L}{12} * \ln \left(\frac{1+2K_L(pO_2^{ox/ox})^{2/3}}{1+2K_L(pO_2^{int})^{2/3}} \right) + \frac{4*10^{bl} D_I K_I}{3*al-2} (pO_2^{ox/ox}^{al-2/3} - pO_2^{int}^{al-2/3}) \right) \right)^{1/2} * \sqrt{t} \quad (\text{Eq. 12})$$

L'épaisseur de magnétite calculée via le flux de fer dans la couche de Fe_3O_4 s'exprime par la relation :

$$e_{Fe,Fe_3O_4}^{Fe,Fe_3O_4} = \left[\frac{D_L}{12} \ln \left(\frac{1+2K_L a_{O_2}^{ext}^{2/3}}{1+2K_L a_{O_2}^{ox/ox}^{2/3}} \right) - \frac{8}{3} D_I K_I (a_{O_2}^{ext}^{-2/3} - a_{O_2}^{ox/ox}^{-2/3}) \right]^{1/2} \sqrt{t} \quad (\text{Eq. 13})$$

Seul pO_2^{ox} est inconnue. Cette valeur est déterminée par dichotomie afin d'égaliser les épaisseurs de magnétite calculées à partir du flux des relations (Eq.12) et (Eq.13).

La Figure 123 présente l'évolution des épaisseurs de magnétite calculées en considérant la diffusion du fer dans le spinelle et dans la magnétite en fonction du temps selon les différentes PO_2^{ext} et PO_2^{int} considérées.

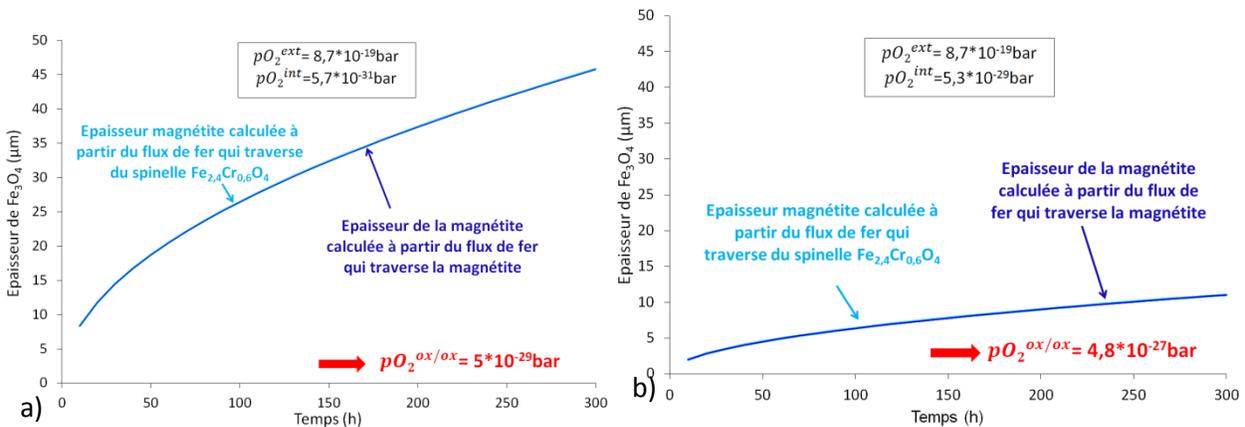


Figure 123 : Epaisseurs d'oxyde de la magnétite liée à la formation du spinelle $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$, en considérant PO_2^{int} égale à l'équilibre entre a) $Fe/Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$ et b) $Fe/Fe_{2,7}Cr_{0,3}O_4$

Dans le cas de la formation du spinelle $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$, en considérant une PO_2^{int} égale à l'équilibre entre Fe/ $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$ c'est-à-dire $5,7 \cdot 10^{-31}$ bar (Figure 121) et une PO_2^{ext} égale à l'équilibre entre Fe_2O_3/Fe_3O_4 c'est-à-dire $8,7 \cdot 10^{-19}$ bar d'après Chivot [58], la valeur de $PO_2^{ox/ox}$ nécessaire pour avoir l'égalité des flux de fer à travers le spinelle et la magnétite est de $5 \cdot 10^{-29}$ bar (Figure 122-a). Dans ces conditions, le modèle estime une épaisseur de magnétite de 45 μm après 300 h (Figure 123-a) alors que celle mesurée expérimentalement est de 10 μm . Une cause possible à cet écart d'épaisseur peut être la surestimation du gradient de pO_2 estimé dans la couche.

En effet, Martinelli a observé que l'oxyde spinelle Fe-Cr formé sous Pb-Bi à 550°C en interne est complexe [59]. Il s'agit en fait d'un mélange d'oxyde intime composé de nano ou micro précipités d'oxyde spinelle $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ de différentes stœchiométries et de magnétite. Seule la composition globale de l'oxyde permet d'aboutir à la stœchiométrie $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$. A l'interface métal-oxyde, il a été observé la présence d'oxyde $Fe_{2,7}Cr_{0,3}O_4$. Cette observation sous-entend que l'oxyde interne n'est pas à l'équilibre thermodynamique car on s'attendrait à avoir les oxydes les plus riches en chrome.

En considérant alors la PO_2^{int} égale à l'équilibre entre Fe/ $Fe_{2,7}Cr_{0,3}O_4$ c'est-à-dire $5,3 \cdot 10^{-29}$ bar (Figure 121) dans le cas de la formation du spinelle $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$ (Figure 123-b), la valeur de $PO_2^{ox/ox}$ nécessaire pour avoir l'égalité des flux est de $4,8 \cdot 10^{-27}$ bar. Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche de magnétite estimée par le modèle après 300 h est de 11 μm , ce qui est très proche des 10 μm mis en évidence expérimentalement.

L'application numérique du k_p donne alors :

$$k_{p,diff}^{Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4} = 8,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Le k_p associé à la diffusion du fer dans le spinelle $Fe_{2,4}Cr_{0,6}O_4$ est avec les hypothèses proche de celui déterminé expérimentalement pour la diffusion du fer dans $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$ ($\sim 8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

L'objectif à présent est d'évaluer l'épaisseur de Fe_3O_4 dans le cas de la présence de l'oxyde $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ très riche en chrome, en prenant les mêmes hypothèses que précédemment. Pour cela, une démarche similaire a été suivie pour déterminer la $PO_2^{ox/ox}$ nécessaire à l'égalité des flux du fer à travers le spinelle $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$ et la magnétite. Les résultats sont présentés en Figure 124.

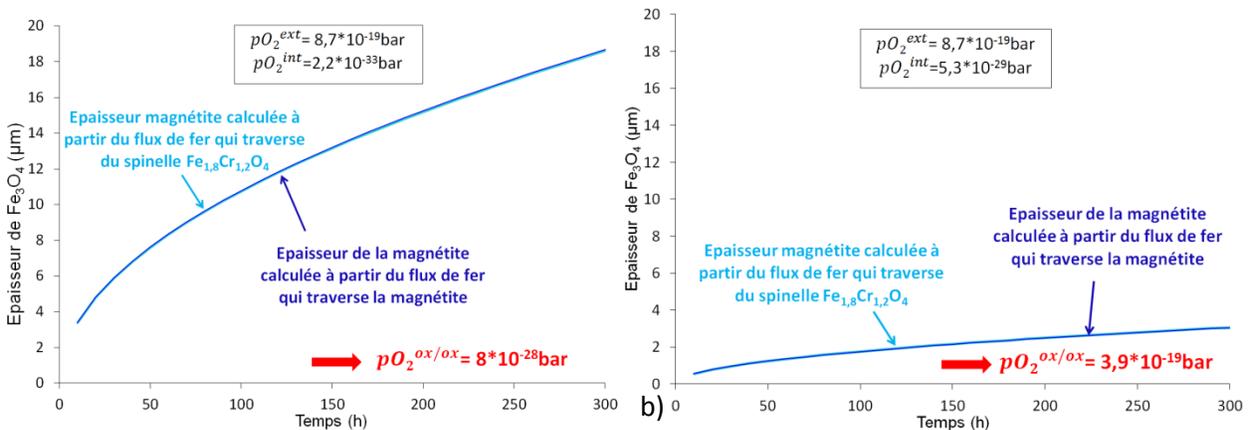


Figure 124 : Epaisseurs d'oxyde de la magnétite liée à la formation du spinelle $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$ en considérant PO_2^{int} égale à l'équilibre entre a) Fe/ $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$ et b) Fe/ $Fe_{2,7}Cr_{0,3}O_4$

Concernant la formation du spinelle $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$, en considérant une PO_2^{int} égale à l'équilibre entre Fe/ $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$ (Figure 121) et une PO_2^{ext} égale à l'équilibre entre Fe_2O_3/Fe_3O_4 [58], la valeur de $PO_2^{ox/ox}$ nécessaire pour avoir l'égalité des flux de fer à travers le spinelle et la magnétite est de $8 \cdot 10^{-28}$ bar (Figure 124-a). L'épaisseur de la magnétite estimée par le modèle est alors de 18,7 μm après 300 h alors que celle mesurée expérimentalement est de 100 nm.

Il est donc possible, comme précédemment, que la PO_2^{int} soit supérieure à celle imposée par l'équilibre entre Fe/ $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$ et donc qu'à l'interface métal-oxyde le spinelle formé soit moins riche en Cr que $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$. Comme il a été observé la présence du spinelle $Fe_{2,7}Cr_{0,3}O_4$ à l'interface métal-oxyde dans le cas de la formation de la couche $Fe_{2,3}Cr_{0,7}O_4$, une hypothèse pourrait être que dans le cas de la formation du spinelle $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$, la teneur en Cr au sein du spinelle présent à l'interface métal/oxyde soit au moins de $Fe_{2,7}Cr_{0,3}O_4$. En considérant donc la PO_2^{int} égale à l'équilibre entre Fe/ $Fe_{2,7}Cr_{0,3}O_4$, il est possible de déterminer l'épaisseur minimale de l'oxyde estimée par le modèle (Figure 124-b). La valeur de $PO_2^{ox/ox}$ nécessaire à l'égalité des flux est alors de $3,9 \cdot 10^{-19}$ bar et l'épaisseur estimée par le modèle après 300 h est alors de 3 μm , ce qui est toujours très supérieure aux 100 nm observé.

L'application numérique du k_p donne alors :

$$k_{p,diff}^{Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4} = 2,8 * 10^{-14} cm^2 . s^{-1}$$

Il est important de souligner que la simulation de croissance a été réalisée en supposant la présence de l'oxyde $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$, or l'oxyde réellement présent est plus riche en chrome et certainement plus proche de l'oxyde $FeCr_2O_4$ (Chapitre3-Figure 47). La diffusion du fer dans cet oxyde est certainement plus faible. Néanmoins, l'écart entre le k_p^{exp} et le k_p^{th} calculé avec $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$ est très important, de l'ordre de 300 ($k_p^{exp} \sim 10^{-16} cm^2 . s^{-1}$ et $k_p^{th} \sim 10^{-14} cm^2 . s^{-1}$). Il est peu probable que ce fort ralentissement dans la cinétique de croissance ne puisse s'expliquer uniquement par la loi de décroissance du coefficient de diffusion du fer par ajout de chrome dans le spinelle Fe-Cr telle que définie par Töpfer. Cette décroissance n'est pas assez forte.

Par conséquent, un autre phénomène doit probablement en être la cause.

Une première raison possible expliquant cette forte décroissance de la cinétique pourrait être le changement de structure cristallographique de l'oxyde spinelle $Fe_{3-x}Cr_xO_4$. En effet, lorsque $x < 1,3$, la structure est spinelle inverse comme la magnétite Fe_3O_4 . Lorsque $x > 1,3$, la structure devient normale.

La Figure 125 présente la répartition des atomes de fer et chrome dans une maille spinelle en fonction de la teneur en chrome du spinelle [60]. Les sites A et B sont associés respectivement aux sites tétraédriques et octaédriques.

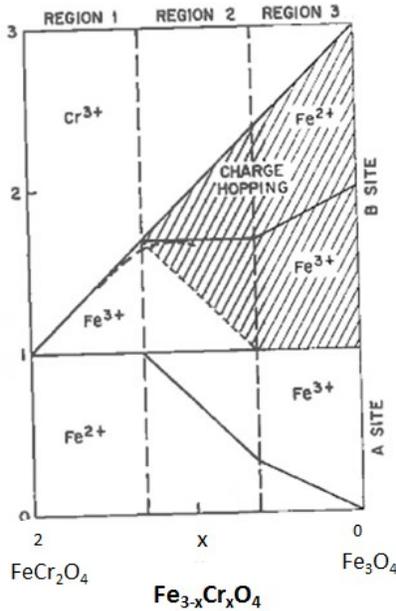


Figure 125 : Diagramme de distribution des sites au sein du spinelle $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ en fonction de sa teneur en chrome [60]

Töpfer et al. n'a étudié l'évolution du coefficient de diffusion du fer que dans les oxydes $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ avec $x \leq 1,2$. Ces oxydes sont donc tous de structure inverse. Pour des valeurs de x plus importantes ($>1,3$) c'est-à-dire dans le cas d'une structure normale, il est possible que les sauts d'atomes de fer soient plus complexes (fréquence de saut plus faible, énergie barrière plus importante). Nos résultats abondent dans ce sens.

A notre connaissance, aucune étude ne traite de la différence de la vitesse de diffusion du fer dans les spinelles $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ en fonction de leurs structures cristallographiques.

Une seconde possibilité pourrait être de considérer la diffusion du fer limitée non pas par $FeCr_2O_4$ mais par Cr_2O_3 , dont la présence a été mise en évidence par analyse Raman (Figure 47). En effet, il est possible que Cr_2O_3 participe activement à la limitation de la diffusion du fer et ainsi au ralentissement de la croissance de la couche. Etablissons le k_p défini par la diffusion du fer à travers Cr_2O_3 :

Sabioni a montré que le coefficient de diffusion du fer dans Cr_2O_3 ne dépend pas de la pO_2 [61]. Il est alors possible d'écrire :

$$e^2 = \frac{3D_{Fe}^{Cr_2O_3}}{2} \ln \left(\frac{a_{O_2}^{ext}}{a_{O_2}^{int}} \right) * t$$

D'où finalement :

$$k_p = \frac{3D_{Fe}^{Cr_2O_3}}{2} \ln \left(\frac{a_{O_2}^{ext}}{a_{O_2}^{int}} \right)$$

Avec :

pO_2^{ext} : pression partielle d'équilibre en oxygène à l'interface externe (bar)
 PO_2^{int} : pression partielle d'équilibre en oxygène à l'interface métal/ Cr_2O_3 (bar)
 $D_{Fe}^{Cr_2O_3}$: Coefficient de diffusion du fer dans Cr_2O_3 ($cm^2.s^{-1}$) [61]
 Et :
 $D_{Fe}^{Cr_2O_3} = 4,3 * 10^{-9} exp \frac{-181000}{RT} (cm^2.s^{-1})$ [61]
 R : constante des gaz parfaits
 T : température (K)

Comme il a été observé par analyses Raman, la présence d'hématite en surface de Cr_2O_3 , nous considèrerons une pression partielle d'équilibre en oxygène externe (pO_2^{ext}) imposée par l'équilibre magnétite/hématite égale à $8,7*10^{-19}$ bar [58]. Par ailleurs, la pression partielle d'équilibre en oxygène à l'interface métal/ Cr_2O_3 (bar) est déterminée sur la Figure 121.

L'application numérique du k_p donne:

$$k_p^{Cr_2O_3} = 9,3 * 10^{-19} cm^2.s^{-1}$$

On remarque que la constante parabolique associée à la diffusion du fer dans Cr_2O_3 est deux ordres de grandeur plus faible que le k_p expérimental déterminé dans le cas de la fine couche d'oxyde riche en Cr (Tableau 14) qui est de $8,9*10^{-17} cm^2.s^{-1}$.

En conclusion, le k_p expérimental est deux ordres de grandeurs inférieurs à celui défini pour une diffusion de fer dans $Fe_{1,8}Cr_{1,2}O_4$ et deux ordres de grandeurs supérieurs à celui défini pour une diffusion du fer dans Cr_2O_3 . Il est donc possible que la cinétique de croissance de l'oxyde soit limitée :

- soit par la combinaison de ces deux oxydes,
- soit par la présence d'un spinelle $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ de teneur en chrome intermédiaire ($x>1,2$).

Le passage du spinelle à une structure normale pourrait expliquer la forte décroissance du coefficient de diffusion du fer et par conséquent la cinétique de croissance de l'oxyde beaucoup plus faible qu'en présence d'un spinelle $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ de structure inverse (avec $x<1,3$).

2.3 Thermodynamique du système

Comme nous l'avons vu précédemment, deux oxydes différents à la surface des aciers Fe-9Cr et Fe-12Cr peuvent se former dans le CO_2 à 550°C selon sa teneur en O_2 . Afin d'expliquer ce résultat, une étude thermodynamique de la stabilité des oxydes a été menée.

Le diagramme d'Ellingham correspondant à nos conditions d'étude a été tracé en considérant les activités des espèces métalliques égales à leur fraction molaire dans l'acier Fe-12Cr. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 16.

Elément	Fe	Cr	Mn	Si
Fraction molaire dans l'acier Fe-12Cr	0,8	0,12	0,003	0,009

Tableau 16 : Fraction molaire des éléments présents dans l'acier Fe-12Cr

L'activité en oxygène en équilibre avec la formation des oxydes M_xO_{2y} présentée sur le diagramme d'Ellingham est obtenue par la relation suivante :

$$xM + yO_2 = M_xO_{2y}$$

$$RT \ln(a_{O_2}) = \frac{1}{y} (\Delta G_0^f(M_xO_{2y}) - \frac{x}{y} * RT \ln(a_M))$$

avec $\Delta G_0^f(M_xO_{2y})$, enthalpie de formation des oxydes données par le logiciel HSC Chemistry 5
 a_{O_2} , activité en O_2 avec $a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0}$ et $P_{O_2}^0 = 1 \text{ bar}$
 a_M : activités des espèces métalliques égales à leur fraction molaire dans l'acier Fe-12Cr
 R : constante des gaz parfait ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 T : température (K)

L'activité en oxygène dans le mélange gazeux composé de CO_2 et d' O_2 a été déterminée de deux façons :

- Soit en calculant directement $RT \cdot \ln(p_{O_2})$ avec $p_{O_2} = 1 \text{ } \mu\text{bar}$ (ligne discontinue orange) et $p_{O_2} = 10 \text{ } \mu\text{bar}$ (ligne discontinue marron)
- Soit en mesurant par l'intermédiaire d'une sonde à oxygène la PO_2 d'équilibre des mélanges gazeux de CO_2 contenant des impuretés O_2 utilisés lors des essais d'oxydation (carré).

La Figure 126 présente le diagramme d'Ellingham ainsi tracé.

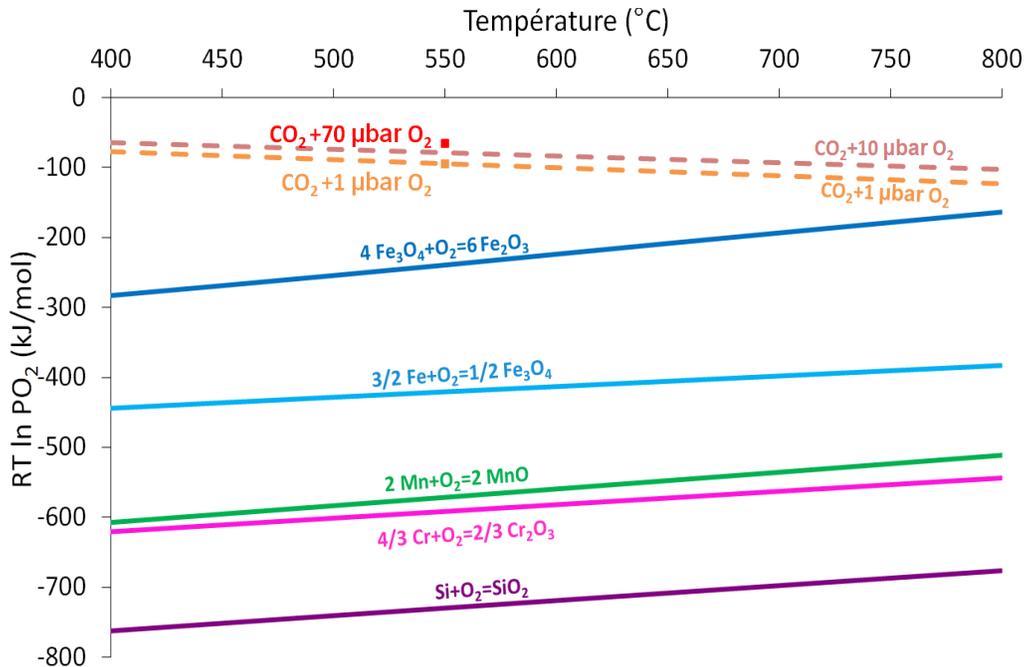


Figure 126 : Diagramme d'Ellingham réalisé à partir des données du logiciel HSC Chemistry 5 en considérant les activités des espèces métalliques égales à leur fraction molaire dans l'acier Fe-12Cr. La $p_{O_2\text{eq}}$ du gaz a été déterminée expérimentalement par mesure sonde (carré) et calculée par l'équilibre $CO_2 = CO + 1/2 O_2$ avec $p_{CO} = 0 \text{ bar}$ (lignes discontinues)

Ce diagramme d'Ellingham met en évidence l'activité en oxygène nécessaire à la formation des différents oxydes en surface de l'acier Fe-12Cr. Il présente également l'activité en oxygène imposée par le milieu CO₂ contenant O₂ utilisé dans le cadre des essais présentés dans le chapitre 3.

On remarque dans un premiers temps que la $p_{O_{2\text{éq}}}$ du mélange gazeux CO₂ contenant 1 μbar d'O₂, mesurée par la sonde O₂ à 550°C est égale à celle calculée pour 1 μbar d'O₂. Ce résultat montre clairement que dans ce cas, la PO₂ du mélange CO₂ contenant O₂ est imposée par la quantité d'O₂ impuretés.

De plus, le diagramme d'Ellingham met clairement en évidence que la $p_{O_{2\text{éq}}}$ imposée par les mélanges CO₂ contenant 1 μbar d'O₂ et CO₂ contenant 70 μbar d'O₂ est supérieure à celle nécessaire à la formation des différents oxydes. Ceci signifie que **pour ces deux gaz, l'ensemble des oxydes peuvent être formés.**

Ainsi, l'étude thermodynamique montre que l'ensemble des oxydes sont susceptibles d'être formés dans le CO₂ contenant 1 μbar ou 70 μbar d'O₂. Ceci signifie donc, qu'aucune différence de comportement dans le CO₂ contenant différentes teneurs en O₂ n'est attendue d'un point de vue thermodynamique. Or, nous avons vu expérimentalement que la nature des oxydes formés peut être très différente dans ces deux environnements.

Cette étude nous permet donc de conclure, que la **différence de comportement observée est certainement d'origine cinétique et non thermodynamique.**

3 Présentation du modèle proposé

3.1 Modification de la nature de l'oxyde lors des premiers instants d'oxydation

Un résultat intéressant obtenu dans le cadre des analyses XPS in-situ lors du recuit sous ultra-vide est **la modification de la composition de l'oxyde dans les premiers instants d'oxydation.** En effet, l'analyse de l'oxyde natif à température ambiante a montré que celui-ci était composé d'un oxyde externe riche en fer (Chapitre 3- Figure 66). Il a ensuite été observé une modification de cette composition sans apport d'oxygène dans les premiers instants : l'oxyde de fer se réduit pour former préférentiellement un oxyde de chrome.

Afin de vérifier si ce scénario est thermodynamiquement possible, des calculs de l'enthalpie libre de formation des oxydes de chrome, silicium et manganèse à partir de la réaction de réduction de l'oxyde de fer ont été effectués. Le ΔG_0 de chaque réaction a été déterminé via le logiciel HSC Chemistry 5. Les 2 formes de l'oxyde de fer stables pour cette gamme de température ont été considérées. Les calculs de ΔG ont été réalisés en considérant l'activité métallique des éléments égaux à leur fraction atomique dans l'alliage. La Figure 127 présente les différentes valeurs de ΔG en fonction de la température pour les différentes réactions.

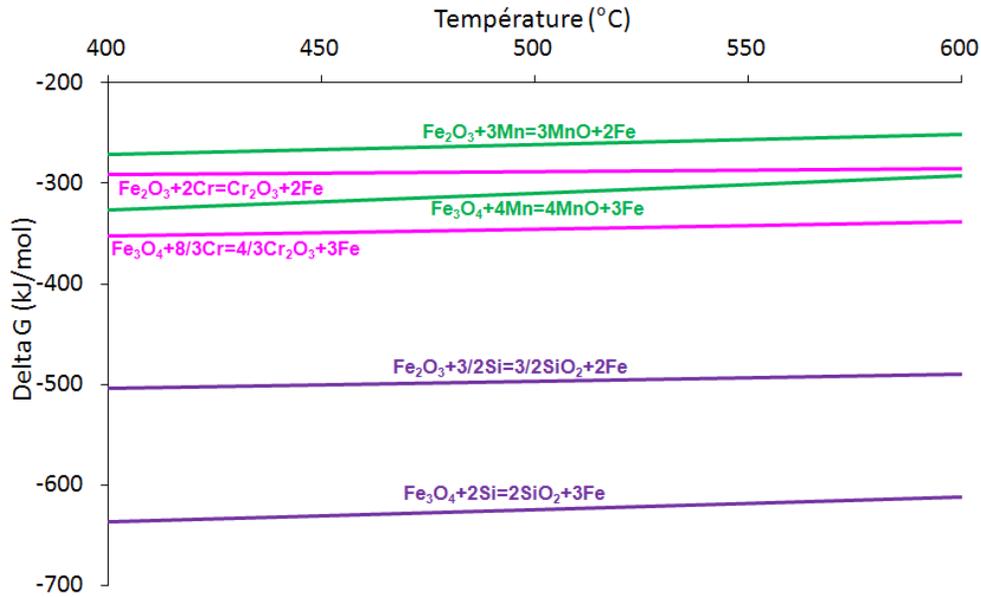


Figure 127 : Diagramme d'Ellingham de réduction des oxydes de fer par Si, Cr et Mn réalisé à partir des données du logiciel HSC Chemistry 5

On remarque que tous les ΔG associés à la réaction de réduction d'un oxyde de fer par un métal plus noble sont négatifs. Ceci signifie que ces réactions sont thermodynamiquement possibles pour cette gamme de température. Par ailleurs, ce phénomène d'oxydation d'un élément noble par réduction d'un oxyde avait déjà été observé par M. Es-Souni et A. Mosser [62]. Ils avaient mis en évidence par analyses XPS la réduction de l'oxyde de fer et l'oxydation du silicium lors de la chauffe à 450°C sous vide de l'acier Fe-6at%Si.

Ainsi, comme les résultats XPS ont montré que des modifications au sein de l'oxyde peuvent avoir lieu lorsque celui-ci est fin, **nous considérerons l'existence d'une épaisseur critique d'oxyde en dessous de laquelle des modifications chimiques au sein de l'oxyde peuvent se produire.** Au-delà de cette épaisseur, la nature de l'oxyde est définie et ne peut plus évoluer (composition chimique, cristallographie, etc) : ses propriétés telles que sa cinétique de croissance sont alors définies.

A cette épaisseur critique d'oxyde ($e^{critique}$) est assimilée un volume critique d'oxyde ($V^{critique}$) définie par :

$$V^{critique} = S * e^{critique}$$

Avec :

$V^{critique}$: volume critique d'oxyde (nm³)

$e^{critique}$: épaisseur critique d'oxyde (nm)

S : surface de l'échantillon (nm²)

3.2 Présentation du modèle

Le mécanisme proposé a pour objectif de rendre compte de la nature de l'oxyde formé dès les instants initiaux d'oxydation.

L'analyse de la phase gazeuse lors des essais d'oxydation a permis d'identifier la température de début de réaction. Il semblerait que celle-ci soit d'environ 220°C. **Pour le modèle, nous considèrerons que la réaction d'oxydation (par apport d'oxygène) commence à 220°C.**

Par ailleurs, l'étude XPS a permis de mettre en évidence une réactivité de surface d'O₂ très supérieure à celle de CO₂ dans les premiers instants d'oxydation. Nous **considèrerons donc qu'O₂ est responsable de l'édification des premières couches et que le CO₂ est inerte dans ces premiers instants d'oxydation.** Dans une première approximation, **il sera supposé que tout l'oxygène entrant en contact avec la surface se dissocie pour réagir avec celle-ci.**

Comme il a été observé par XPS que l'oxygène réagit préférentiellement avec le chrome puis avec le fer et qu'une étude thermodynamique permet d'expliquer ce résultat (Figure 126), **nous considèrerons donc que l'oxygène dissocié réagit préférentiellement avec le chrome puis avec le fer.**

Enfin il sera supposé que **les modifications de composition chimique au sein de l'oxyde peuvent avoir lieu en dessous de l'épaisseur critique d'oxyde qui sera supposé par la suite égale à 5 nm.** Dans cette étude l'épaisseur de l'oxyde natif sera négligée. Nous ne considèrerons que l'apport d'oxygène provenant de la phase gazeuse.

Il est alors proposé que la teneur en chrome de l'oxyde dépende de deux paramètres principaux : les quantités d'oxygène et de chrome disponibles dans ce volume critique d'oxyde.

- La quantité d'oxygène présente dans le volume critique (N_o^V) est déterminée à partir de la quantité d'oxygène dissociée en surface ;
- La quantité de chrome présente dans le volume critique (N_{Cr}^V) est déterminée à partir de la loi de Fick traduisant la diffusion du chrome de la matrice vers la surface.

Quand O₂ se dissocie en surface, il réagit préférentiellement avec le chrome disponible en surface.

Si la quantité d'oxygène présente dans le volume critique est supérieure à celle du chrome présent dans ce même volume (à un rapport stœchiométrique près) alors le fer sera également oxydé et participera à l'édification de la couche d'oxyde.

La quantité de chrome (at%) que présente l'oxyde natif dépend donc du rapport N_{Cr}^V/N_o^V avec N_{Cr}^V et N_o^V associées respectivement aux quantités de chrome et d'oxygène présents dans le volume critique d'oxyde.

N_{Cr}^V et N_o^V sont des quantités définies pour la formation de l'oxyde critique supposé d'épaisseur 5nm, c'est-à-dire pour un Δt d'exposition compris entre 220°C et le temps nécessaire à la formation de l'épaisseur critique d'oxyde. La température de 220°C correspond à la température à partir de laquelle la consommation d'O₂ par le matériau est visible par la sonde à oxygène mais également celle à partir de laquelle les modifications de compositions chimiques par analyses XPS ont pu être identifiées. A partir de cette température, la dissociation d'O₂ et la diffusion de Cr sont supposées non négligeables. Cette notion de temps d'accumulation avant réaction est nécessaire pour expliquer l'enrichissement en chrome observé lors de l'augmentation de la vitesse de la rampe thermique.

3.3 Démarche suivie

Afin de valider le mécanisme proposé, une étude quantitative des espèces mises en jeu a été menée et comparée aux résultats expérimentaux. Pour le calcul, nous considérerons les quantités cumulées dans un volume correspondant à une épaisseur de 5nm d'oxyde correspondant à l'épaisseur critique en dessous de laquelle des modifications chimiques au sein de l'oxyde peuvent se produire.

Nous verrons tout d'abord une quantification de l'oxygène présent dans ce volume, puis nous proposerons un modèle permettant de quantifier le chrome présent dans ce même volume.

Afin de déterminer ces quantités volumiques, nous considérerons dans un premier temps les quantités surfaciques et nous supposerons cet apport identique sur chaque monocouche jusqu'à 5 nm d'épaisseur. Une monocouche sera supposée égale à 0,4 nm d'épaisseur [63].

Les quantités d'oxygène et de chrome présentes dans le volume définis seront alors comparées afin de voir si la valeur des ratios N_{Cr}/N_O correspond à la nature des oxydes formés et si leurs évolutions en fonction des paramètres d'essais vont dans le même sens que les résultats expérimentaux.

4 Apport d'oxygène en surface

4.1 Rappels des différentes étapes

L'apport d'oxygène en surface se produit en différentes étapes. Dans un premier temps, les molécules d'oxygène entrent en contact avec la surface puis selon la nature du choc, les molécules présentent différents comportements [64]:

- Soit elles rebondissent de manière élastique ou inélastique sur la surface. Ce phénomène est appelé « scattering » ;
- Soit elles entrent en collision avec la surface et perdent assez d'énergie pour rester sur celle-ci. Il s'agit alors du « trapping » ;
- Soit elles entrent en collision avec la surface, perdent assez d'énergie pour rester sur celle-ci et forment une liaison avec la surface. Ce phénomène est appelé « sticking ».

La figure suivante présente un schéma de différents procédés se produisant lorsqu'une molécule entre en contact avec une surface solide.

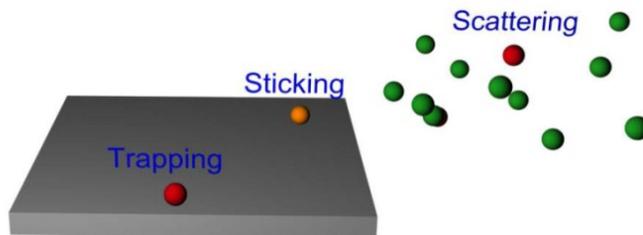


Figure 128 : Schéma de différents procédés se produisant lorsqu'une molécule entre en contact avec une surface solide

On remarque donc qu'en toute rigueur tous les chocs ne contribuent pas à un apport d'oxygène « liant » en surface. Cet apport dépend de la probabilité de collage « sticking » définie par :

$$S(\theta) = \frac{\text{Nombre de molécules qui "collent"}}{\text{Nombre de chocs total}}$$

Dans le dernier cas, on dira que la molécule s'adsorbe sur la surface. Elle peut alors se dissocier à la surface du métal.

Une fois dissocié, l'oxygène peut réagir avec les éléments métalliques et former les premiers germes d'oxydes. La croissance spatiale des germes permet alors la formation d'un oxyde sur toute la surface. La couche d'oxyde croît ensuite par diffusion des ions (cations métalliques et/ou anions oxydants) à travers la couche d'oxyde.

Nous allons considérer à présent différentes configurations permettant d'exprimer le nombre de chocs d'O₂ sur une surface :

- La théorie des gaz pour les chocs sous ultra-vide (essai XPS in-situ);
- Le flux d'oxygène maximal par flux d'O₂ sans considérer l'hydrodynamique du système ;
- Le flux d'oxygène maximal par flux d'O₂ en considérant l'hydrodynamique du système.

Les deux dernières grandeurs permettent d'évaluer le flux d'oxygène en gaz dilué (essais de corrosion).

4.2 Théorie cinétique des gaz

4.2.1 Présentation

Il est possible d'estimer le flux de particules d'un gaz idéal sur une surface plane par unité d'aire par la relation suivante :

$$\Gamma = \frac{P}{(2\pi mk_B T)^{1/2}}$$

Avec : Γ = flux de particules (particules.m⁻².s⁻¹)

m = masse de la particule (kg)

k_B = constante de Boltzmann (R/N_A) = 1,38*10⁻²³ J.K⁻¹

T = température (K)

P = pression (Pa)

Cette expression, plus connue sous le nom d'équation de Knudsen, est liée à la théorie de la cinétique moléculaire et des phénomènes à basses pressions dans les gaz [65].

Le tableau suivant présente la démonstration de la formule :

Le flux de particules d'un gaz idéal sur une surface plane par unité d'aire s'exprime par :

$$\Gamma = \frac{n * V}{4}$$

Avec : Γ = flux de particules (particules.m⁻².s⁻¹)
 n = densité de particules (particules.m⁻³)
 V = vitesse moyenne des particules (m.s⁻¹)

Ce flux est directement proportionnel à la densité d'une particule, soit :

$$\Gamma = n * \left(\frac{k_B * T}{2 * \pi * m} \right)^{1/2}$$

Avec : Γ = flux de particules (particules.m⁻².s⁻¹)
 n = densité de particules (particules.m⁻³)
 k_B = constante de Boltzmann (R/N_A) = 1,38*10⁻²³ J.K⁻¹
 T = température (K)
 m = masse de la particule (kg)

Par ailleurs, l'influence de la pression s'exprime par la relation:

$$P = \frac{1}{3} * n * m * V^2 \quad \text{(Eq. 14)}$$

Avec : P = pression (Pa)

Et l'énergie totale d'une molécule par :

$$E = \frac{m * V^2}{2} = \frac{3}{2} * k_B * T \quad \text{(Eq. 15)}$$

Avec : E = énergie (J)

En combinant les équations (Eq.14) et (Eq.15) on obtient :

$$P = \frac{1}{3} * n * 3 * k_B * T$$

$$P = n * k_B * T$$

$$n = \frac{P}{k_B * T}$$

On en déduit finalement l'expression de Knudsen du flux de particules sur une surface plane :

$$\Gamma = n * \left(\frac{k_B * T}{2 * \pi * m} \right)^{1/2}$$

$$\Gamma = \frac{P}{k_B * T} * \left(\frac{k_B * T}{2 * \pi * m} \right)^{1/2}$$

$$\Gamma = \frac{P}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$$

On peut noter que cette formule est applicable pour les gaz à basse pression. Ainsi, **elle est directement applicable pour quantifier les espèces mises en jeu lors des essais d'oxydation in situ réalisés dans la chambre XPS** (Chapitre 3-partie 3.4). (Cette formule n'est à priori pas adaptée à la quantification pour les essais réalisés à pression atmosphérique ou à 250 bars sous flux de gaz. Pour cela nous utiliserons une autre loi qui fait l'objet de la partie 4.4).

4.2.2 Quantification

4.2.2.1 Effet de la température

Une simple analyse de la formule permet d'affirmer que le flux de particules impactant la surface diminue lorsque la température augmente. Afin d'avoir des ordres de grandeurs des nombres de chocs, des calculs ont été effectués et sont présentés dans le tableau suivant.

Pression : 10 ⁻⁹ mbar	Température (°C)		
	25	220	550
Γ = flux de particules (particules.m ⁻² .s ⁻¹)	2,689*10 ¹⁵	2,091*10 ¹⁵	1,618*10 ¹⁵
Γ = flux de particules (particules.cm ⁻² .s ⁻¹)	2,689*10 ¹¹	2,091*10 ¹¹	1,618*10 ¹¹

Tableau 17 : Nombre de chocs d'O₂ avec la surface dans 10⁻⁹ mbar en fonction de la température

Les résultats montrent que dans l'environnement d'une chambre XPS (10⁻⁹ mbar), le nombre de chocs impactant la surface par unité d'aire et de temps est d'environ 10¹¹ particules.cm⁻².s⁻¹.

Par ailleurs, on peut noter une très légère diminution du nombre de chocs avec l'augmentation de la température.

4.2.2.2 Effet de la pression

Des calculs du nombre de choc à température ambiante pour différentes pressions ont été effectués et sont présentés dans le Tableau 18.

Température : 25°C	Pression (mbar)	
	10 ⁻⁹	10 ⁻⁵
Γ = flux de particules (particules.cm ⁻² .s ⁻¹)	2,689*10 ¹¹	2,689*10 ¹⁵

Tableau 18 : Nombre de chocs d'O₂ avec la surface à 25°C en fonction de la pression partielle d'oxygène

Les résultats montrent que la pression partielle en oxygène a un impact important sur le nombre de chocs puisque celui-ci passe de 10¹¹ à 10¹⁵ particules.cm⁻².s⁻¹ entre 10⁻⁹ mbar et 10⁻⁵ mbar. Ces pressions totales ont été utilisées lors des campagnes d'oxydation in situ par XPS réalisées sous O₂. Il apparaît clairement que l'augmentation de la teneur en O₂ a un impact significatif sur le nombre de chocs d'O₂ avec la surface.

4.2.2.3 Effet de la nature de l'espèce gazeuse

Des calculs du nombre de choc à température ambiante et pour différentes espèces gazeuses ont été effectués et sont présentés dans le Tableau 19.

Température : 25°C Pression : 10 ⁻⁵ mbar	Espèce	
	O ₂	CO ₂
Γ = flux de particules (particules.cm ⁻² .s ⁻¹)	2,689*10 ¹⁵	2,301*10 ¹⁵

Tableau 19 : Nombre de chocs de l'espèce gazeuse avec la surface à 25°C et 10⁻⁵ mbar en fonction de sa nature

Les résultats montrent que le nombre de chocs diffère selon la nature de l'espèce présente dans la phase gazeuse. Cette différence s'explique essentiellement par la masse de la molécule considérée. Plus sa masse va être grande et moins la particule sera rapide. Il en résultera ainsi une diminution du nombre de chocs avec la surface.

Ainsi, placés dans des conditions de température et de pression similaire, le nombre de chocs d'O₂ sur la surface est légèrement supérieur à celui de CO₂ avec la surface. La faible différence du nombre de choc entre les deux molécules avec la surface n'est pas suffisante pour expliquer les comportements observés sous O₂ et sous CO₂, où il a été mis en évidence une croissance d'oxyde importante sous O₂ ainsi qu'une absence de croissance d'oxyde sous CO₂.

4.3 Système gaz dilué sous flux

Il est possible de calculer la quantité d'oxygène totale mise en jeu lors de l'essai. Dans tous les cas l'apport d'O₂ en surface sera inférieur à cette valeur.

Calcul du débit total d'oxygène provenant d'O₂ impuretés présentes dans la phase gazeuse :

Hypothèses :

- J_{gaz} : débit du gaz : 40L/h
- V_m : volume molaire du gaz : 24 L/mol
- X(O₂) : fraction d'O₂ impuretés présentes dans CO₂

$$J(O) = 2 * N_A * J_{\text{gaz}} / V_m * X(O_2)$$

Avec :

J(O) : débit total d'oxygène provenant d'O₂ impuretés présentes dans la phase gazeuse (at.h⁻¹)

N_A : nombre d'Avogadro (6,022*10²³ mol⁻¹)

Calcul de la quantité totale d'oxygène total provenant d'O₂ impuretés présentes dans la phase gazeuse lors de la rampe thermique :

$$N(O)^{\text{rampe}} = J(O) * t$$

Avec :

N(O)^{rampe} : quantité totale d'oxygène provenant d'O₂ impuretés lors de la rampe thermique (at)

t : temps d'exposition associé à la rampe thermique (h)

En supposant un nombre de site d'adsorption d'oxygène égale au nombre de site métallique en surface de l'acier Fe-12Cr, on peut écrire:

$$N(O)^{sur} = N(M)^{sur}$$

Avec :

$N(O)^{sur}$: concentration surfacique d'atomes d'oxygène (at.cm⁻²)
 $N(M)^{sur}$: concentration surfacique d'atomes métalliques à la surface de Fe-12Cr (at.cm⁻²)

Et :

$$N(M)^{sur} \sim N(M)^{vol} * a$$

$$N(M)^{vol} = \frac{\rho_{Fe-12Cr}}{M_{Fe-12Cr}} * N_A \quad \text{(Eq. 16)}$$

Avec :

$N(M)^{vol}$: concentration volumique d'atomes métalliques dans Fe-12Cr (8,33*10²² at.cm⁻³)
 a : paramètre de maille (~0,4 nm)
 $\rho_{Fe-12Cr}$: masse volumique de l'acier Fe-12Cr (7,9 g.cm⁻³)
 $M_{Fe-12Cr}$: masse molaire de l'acier Fe-12Cr (57,4 g.mol⁻¹)

d'où :

$$N(O)^{sur} \sim \underline{3,3*10^{15} \text{ at.cm}^{-2}}$$

Le Tableau 20 présente l'épaisseur de la couche d'oxyde estimé par le modèle en considérant une consommation totale d'O₂ lors de la rampe thermique entre 220°C et 550°C (à la chauffe et au refroidissement) ainsi qu'une épaisseur de monocouche égale à 0,4 nm [63]:

	N(O) at/h	N(O) ^(2°C/min) at	Nombre de monocouche d'oxyde	Épaisseur d'oxyde estimée (nm)	Épaisseur d'oxyde mesurée (nm)
70 µbar d'O ₂	1,41*10 ²⁰	7,72*10 ²⁰	2,34*10 ⁵	93600	60
1 µbar d'O ₂	2,01*10 ¹⁸	1,1*10 ¹⁹	3346	1338	40

Tableau 20 : Comparaison des épaisseurs de couches d'oxyde estimées en considérant la consommation totale d'O₂ et épaisseurs déterminées expérimentalement

Ainsi, en considérant l'ensemble des 70 µbar d'O₂ présents dans la phase gazeuse lors de l'essai, l'épaisseur de la couche d'oxyde suite à la rampe thermique de 2°C/min peut être estimée à 93600 nm, ce qui est très supérieur à l'épaisseur mesurée qui est de 60 nm. De la même manière, l'épaisseur estimée suite à une exposition sous 1 µbar d'O₂ en considérant sa consommation totale est de 1338 nm alors que celle-ci avait été mesurée à 40 nm.

Ainsi, ce résultat montre qu'une très faible quantité d'O₂ initialement présente dans la phase gazeuse est réellement mise en jeu lors de l'oxydation.

Il est donc fort probable que ce calcul ne permette pas de quantifier le nombre de choc réel d'O₂ avec la surface car le modèle ne prend pas en considération l'hydrodynamique du système. En effet, même si la molécule de CO₂ ne contribue pas à l'édification de la couche d'oxyde, il est fort probable que sa présence dans le milieu gazeux influence le nombre de chocs d'O₂ avec la surface. Ceci signifie que

l'hydrodynamique du système doit être considérée dans la détermination du nombre de choc d'O₂ avec la surface.

4.4 Hydrodynamique d'un système de gaz dilué sous flux

4.4.1 Présentation

Dans le cas d'un mélange gazeux (composés des espèces A et B) sous flux, il est possible d'estimer le nombre de chocs impactant la surface en faisant l'hypothèse d'un gaz dilué. On considère ainsi que l'espèce oxydante (A) est diluée dans un gaz inerte (B) et l'on détermine alors le nombre de chocs relatif à l'espèce oxydante impactant la surface. Dans notre cas, il sera supposé qu'O₂ est l'espèce oxydante et que celle-ci est diluée dans CO₂ considéré comme un gaz inerte.

La Figure 129 présente une image de la configuration :

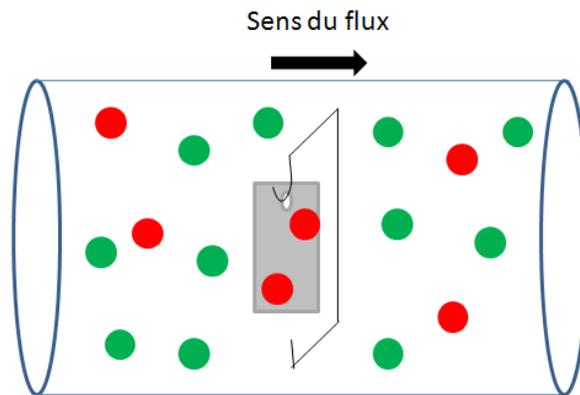


Figure 129 : Schéma de la configuration d'un essai sous gaz dilué

Il est possible d'estimer le flux de particules d'un gaz dilué sur une surface plane par unité d'aire par la relation suivante [66] :

$$\Gamma = N_A \frac{0.664 * \left(\frac{\rho \left(\frac{1.858 * 10^{-3} \sqrt{T^3 (1/MW_A + 1/MW_B)} \right)^4}{P \Omega_{D,AB} \sigma_{AB}^2} \right)^{1/6}}{RT} * \left(\frac{v}{L} \right)^{1/2} * (p^0 - p^i)$$

Avec :

Γ = flux de particules (particules.m⁻².s⁻¹)

N_A = Nombre d'Avogadro (6,022*10²³ mol⁻¹)

ρ = masse volumique (g.cm⁻³)

T = température (K)

MW_A = masse molaire moléculaire de A (g.mol⁻¹)

MW_B = masse molaire moléculaire de B (g.mol⁻¹)

P= pression totale (atm)

$\Omega_{D,AB}$ = Intégrale des collisions(\emptyset) [67]

σ_{AB} = Paramètre de Lennard-Jones associé au mélange des espèces A et B (Å) [67]

η_g = viscosité dynamique (g.cm⁻³)

V= vitesse linéaire (cm.s⁻¹)

L : Longueur de l'échantillon dans le sens du flux (cm)

R= constante des gaz parfait (8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹)

P⁰= pO₂ dans le gaz (Pa)

pⁱ = pO₂ à la surface du matériau (Pa)

La détermination du flux de particules nécessite la connaissance des paramètres suivants :

Expression de la viscosité cinématique :

$$\eta_g = \frac{2,669 * 10^{-5} (M * T)^{1/2}}{\rho * \Omega * \sigma^2}$$

Avec :

η_g = viscosité cinématique (cm².s⁻¹)

Ω = Intégrale des collisions(\emptyset) [67]

σ = Paramètre de Lennard-Jones (Å) [67]

M= masse molaire (g.mol⁻¹)

T= température (K)

ρ = masse volumique (g.cm⁻³)

Expression de σ :

$$\sigma_{A,B} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$$

Avec :

$\sigma_{A,B}$ = Paramètre de Lennard-Jones associé au mélange des espèces A et B (Å) [67]

σ_A = Paramètre de Lennard-Jones associé à l'espèce A (Å) [67]

σ_B = Paramètre de Lennard-Jones associé à l'espèce B (Å) [67]

Expression de Ω :

$$\left(\frac{\varepsilon_A}{K} * \frac{\varepsilon_B}{K} \right)^{1/2} = \frac{\varepsilon_{A,B}}{K}$$

Puis Ω est déterminé dans les tables en fonction de K*T/ $\varepsilon_{A,B}$ [67]

Avec :

$\frac{\varepsilon_A}{K}$ = Paramètre de Lennard-Jones associé à l'espèce A (°K) [67]

4.4.2 Quantification

4.4.2.1 Effet de la température et de la nature de l'espèce gazeuse

S'il était facile de déterminer par simple observation de l'équation de Knudsen l'effet de la température et de la nature du gaz principal sur le nombre de chocs, ce n'est pas le cas dans le cas d'un système de gaz dilué. En effet, comme le montre la Figure 130 plusieurs paramètres dépendent de la température (entourés en rouge) et de la nature du gaz (entourés en vert).

$$\Gamma = N_A \frac{0.664 * \left(\frac{1.858 * 10^{-3} \sqrt{T^3 (1/MW_A + 1/MW_B)} P \Omega_{D,AB} \sigma_{AB}^2}{\eta_g} \right)^4}{RT} * \left(\frac{v}{L} \right)^{1/2} * (p^0 - p^i)$$

Figure 130 : Expression du flux de particule sur une surface dans le cas d'un gaz dilué avec en rouge les paramètres dépendant de la température et en vert les paramètres qui dépendent de la nature des espèces chimiques

Afin de déterminer l'influence du gaz principal sur le nombre de chocs, il a été considéré deux mélanges gazeux : le premier composé de 1 µbar de O₂ dilué dans du CO₂ et le second composé de 1 µbar de O₂ dilué dans de l'hélium. Ces mélanges sont similaires à ceux utilisés lors des essais de corrosion présentés dans le chapitre 3.

Ces calculs ont été réalisés pour différentes température afin de mettre en évidence l'influence de ce paramètre.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 21.

	Γ= flux de particules (particules.cm ⁻² .s ⁻¹)		
Température	25	220	550
1µbar de O ₂ dans du CO ₂	3,8*10 ¹²	3,9*10 ¹²	4*10 ¹²
1µbar d'O ₂ dans He	1,08*10 ¹³	1,03*10 ¹³	1,04*10 ¹³

Tableau 21 : Nombre de chocs d'O₂ avec la surface dans différents mélanges de gaz en fonction de la température (v=0,2cm*s⁻¹)

On remarque que la température a peu d'effet sur le nombre de chocs des particules d'O₂ avec la surface.

Par ailleurs, on remarque que le nombre de chocs d'O₂ avec la surface dans le mélange He + 1 µbar de O₂ est un ordre de grandeur supérieur à celui dans le mélange CO₂ + 1 µbar d'O₂. Ce résultat s'explique par l'encombrement sphérique de la molécule de CO₂ par rapport à celui de l'atome d'hélium : la molécule d'O₂ a donc plus de chance d'entrer en contact avec la surface de l'échantillon dans un environnement contenant de l'hélium que dans un environnement composé de CO₂. Il en résulte ainsi une diminution de la probabilité de rencontrer la surface.

On peut remarquer que si la théorie des gaz dilués prend en considération la nature du gaz de dilution pour la détermination du nombre de chocs, elle néglige le nombre de site en surface qui pourrait être occupé par le gaz principal en cas d'adsorption. Cette remarque sera discutée par la suite.

4.4.2.2 Epaisseur de la couche d'oxyde à la fin de la rampe thermique

Comme précédemment, il est possible d'estimer à partir de calcul du nombre de choc dans un système de gaz dilué, l'épaisseur de l'oxyde à la fin de la rampe thermique. Pour cela il a été considéré une consommation d'O₂ à partir de 220°C lors de la rampe thermique à 2°C/min jusqu'à 550°C (à la chauffe et au refroidissement), un nombre de site d'adsorption d'O₂ égal à la densité surfacique d'atome de l'alliage Fe-12Cr, soit 3,3*10¹⁵ at.cm⁻² (Eq.16) ainsi qu'une épaisseur de monocouche égale à 0,4nm. Les résultats sont présentés dans le Tableau 22 suivant.

	N(O) ^{rampe(2°C/min)} at	Nombre de monocouche d'oxyde	Épaisseur d'oxyde estimée (nm)	Épaisseur d'oxyde mesurée
70 µbar d'O ₂	8,24*10 ²⁸	2500	1000	60
1 µbar d'O ₂	1,18*10 ¹⁷	35,72	14	40

Tableau 22 : Comparaison des épaisseurs de couches d'oxyde estimées en considérant la consommation d'O₂ par l'hydrodynamique d'un gaz dilué sous flux avec un nombre de site d'adsorption de 3,3*10¹⁵ at.cm⁻² et épaisseurs déterminées expérimentalement

On remarque que les épaisseurs des oxydes estimés en considérant le modèle d'un gaz dilué sous flux sont beaucoup plus faibles que celles déterminées en considérant la quantité totale d'O₂ qui réagit (Tableau 20). De plus, on remarque que l'épaisseur de l'oxyde estimée par le modèle gaz dilué sous flux contenant 70 µbar d'O₂ est de 1000 nm, ce qui est très supérieur à l'épaisseur mesurée qui était de 60nm.

Cependant on remarque que celle calculée pour un environnement contenant 1 µbar d'O₂ est de 14 nm, ce qui est proche de l'épaisseur déterminée expérimentalement qui était de 40 nm. Afin de s'approcher de l'épaisseur réelle mesurée, il a été choisi de modifier le nombre de site d'adsorption d'O₂ en surface. Ainsi, il a été supposé que le nombre de site d'adsorption d'O₂ est inférieur à la densité surfacique d'atome de l'acier Fe-12Cr. Le Tableau 23 présente le résultat des calculs en considérant le nombre de site d'adsorption d'O₂ égal à 1,2*10¹⁵ at.cm⁻².

	N(O) ^{rampe(2°C/min)} at	Nombre de monocouche d'oxyde	Épaisseur d'oxyde estimée (nm)	Épaisseur d'oxyde mesurée
70 µbar d'O ₂	4,12*10 ¹⁸ *2	6874	2750	60
1 µbar d'O ₂	5,89*10 ¹⁶ *2	98	39	40

Tableau 23 : Comparaison des épaisseurs de couches d'oxyde estimées en considérant la consommation d'O₂ par l'hydrodynamique d'un gaz dilué sous flux avec un nombre de site d'adsorption de 1,2*10¹⁵ at.cm⁻² et épaisseurs déterminées expérimentalement

L'hypothèse d'un nombre de site d'adsorption d'O₂ égal à $1,2 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻² permet ainsi d'expliquer l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sous 1 μbar d'O₂ puisque le modèle et la détermination expérimentale estiment l'épaisseur de l'oxyde à 40 nm. Cependant on remarque que cette hypothèse ne permet pas d'expliquer l'épaisseur de l'oxyde formé sous 70 μbar d'O₂ puisque le modèle prédit une épaisseur de 2750 nm alors qu'il a été observé un oxyde de 60 nm. Cet écart pourrait s'expliquer par le fait que la croissance de l'oxyde lors de l'essai sous 70 μbar d'O₂ ne soit pas limitée par l'apport d'oxygène comme c'est le cas pour l'essai sous 1 μbar d'O₂. En effet, dans ce dernier cas, la mesure d'O₂ par la sonde montre une consommation totale de l'oxygène (chapitre 3-Figure 61). Dans l'essai sous 70 μbar d'O₂, il est probable que la croissance soit limitée par un autre processus (diffusion dans l'oxyde et/ou réaction d'interface). Par conséquent seule une faible proportion d'O₂ apportée réagirait.

Pour la suite, nous considérerons la théorie des gaz dilués pour estimer l'apport en O₂, un nombre de site d'adsorption d'O₂ de $1,2 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻² ainsi qu'une épaisseur critique d'oxyde de 5 nm. De plus, la présence de l'oxyde natif sera négligée.

4.5 Comparaison des deux théories

4.5.1 Extrapolation de la formule de Knudsen à pression atmosphérique

Afin de déterminer la différence du nombre de choc d'O₂ avec la surface estimée par la théorie de Knudsen et celle d'un système gaz dilué, le calcul du nombre de chocs dans un mélange CO₂ contenant 1 μbar d'O₂ a été réalisé en considérant ces deux dernières théories.

Système : 1 μbar d'O ₂ dans CO ₂ , 25°C	Théorie de Knudsen	Théorie de gaz dilué
Γ = flux de particules (particules.cm ⁻² .s ⁻¹)	$5,4 \cdot 10^{17}$	$3,7 \cdot 10^{12}$

Tableau 24 : Nombre de chocs d'O₂ avec la surface dans un mélange de CO₂ contenant 1 μbar d'O₂ à 25°C en fonction des théories de Knudsen et du transfert de masse dans un gaz dilué ($v=0,2$ cm*s⁻¹)

On remarque que le nombre de chocs estimé par les deux théories diffère très fortement. Ainsi, pour une même teneur en O₂ dans la phase gazeuse, O₂ dans un gaz dilué a une probabilité 10⁵ fois plus faible de s'adsorber à la surface que sous ultra-vide (Tableau 24). C'est pourquoi il est important de bien formuler le flux d'O₂ selon la configuration donnée.

4.5.2 Comparaison des essais sous ultra-vide et sous gaz dilué

Dans le chapitre précédent, les résultats expérimentaux obtenus dans un mélange de CO₂ contenant O₂ impurités à pression atmosphérique et ceux obtenus dans la chambre d'oxydation in situ par XPS ont été comparés.

Ainsi, la nature de la couche d'oxyde obtenue dans du CO₂ contenant 1 μbar d'O₂ à pression atmosphérique est identique à celle obtenue en chambre XPS sous ultra-vide (assimilé à PO₂ = 10⁻⁹ mbar). La teneur en O₂ est pourtant nettement plus faible en chambre XPS (facteur 10⁷).

Afin de comprendre pourquoi les résultats expérimentaux dans ces deux environnements sont similaires, un calcul du nombre de chocs d'O₂ sur la surface a été réalisé. Les calculs relatifs aux essais de la

chambre XPS ont été réalisés en considérant l'équation de Knudsen alors que ceux relatifs aux essais menés à pression atmosphérique sous flux de CO₂ contenant O₂ impurétés ont été réalisés en considérant les transferts de masse dans un gaz dilué. Les résultats sont présentés dans le Tableau 25.

Température 25°C	Théorie Knudsen			Gaz dilué		
	10 ⁻⁹ mbar d'O ₂	10 ⁻⁵ mbar d'O ₂	10 ⁻⁵ mbar de CO ₂	CO ₂ +1µbar d'O ₂	He+1µbar d'O ₂	CO ₂ +70µbar d'O ₂
Γ= flux de particules (particules.cm ⁻² .s ⁻¹)	2,69*10 ¹¹	2,69*10 ¹⁵	2,3*10 ¹⁵	3,7*10 ¹²	1,08*10 ¹³	2,6*10 ¹⁴

Tableau 25 : Nombre de chocs d'O₂ avec la surface pour différents essais d'oxydation présenté dans le chapitre 3

On remarque de manière assez surprenante que le nombre de chocs entre O₂ et la surface est proche dans 10⁻⁹ mbar d'O₂ et dans CO₂ contenant 1 µbar d'O₂. Dans les deux cas, ce nombre est relativement faible (~10¹¹ à 10¹² particules.cm⁻².s⁻¹). Ceci pourrait expliquer le comportement similaire observé lors de ces deux essais. En effet, dans les deux cas la formation d'un oxyde riche en chrome à la surface de l'acier a été constatée (Figure 46 et Figure 79).

De plus, on remarque que le nombre de chocs dans 10⁻⁵ mbar d'O₂ et dans CO₂ contenant 70 µbar d'O₂ est beaucoup plus important. Ceci pourrait également expliquer le comportement différent observé avec la formation dans ces 2 essais d'un oxyde riche en fer (Figure 39 et Figure 82).

Un autre résultat intéressant est de constater un nombre de chocs similaire entre CO₂ et O₂ à 10⁻⁵ mbar. On pourrait s'attendre à former des oxydes similaires. Or ce n'est pas le cas. En effet, il a été observé la croissance d'un oxyde de fer à la surface de l'acier Fe-12Cr exposé à 10⁻⁵ mbar d'O₂ (Figure 82 et Figure 83) alors que sous 10⁻⁵ mbar de CO₂ aucune croissance d'oxyde n'a été observée (Figure 86 et Figure 87). Ce résultat met clairement en évidence l'existence d'un paramètre lié à la vitesse de dissociation des molécules. Il semblerait donc que la vitesse de dissociation d'O₂ sur la surface soit supérieure à celle de CO₂ sur la surface.

4.6 Application au modèle des premiers instants d'oxydation

Comme de nombreux auteurs, nous allons assimiler le nombre de choc d'O₂ avec la surface avec la quantité d'oxygène dissociée en surface. Ceci signifie que la quantité d'oxygène disponible en surface sera directement reliée au nombre de chocs de O₂ avec la surface par la relation suivante :

$$N_o = 2 * \Gamma$$

(2*O sont disponibles en surface suite à un choc d'O₂ avec la surface)

Nous allons considérer à partir de 220°C, le temps nécessaire Δt à la formation de l'oxyde critique de 5 nm d'épaisseur et par ΔT la température associée à la formation de cette épaisseur d'oxyde. Les calculs seront effectués pour des surfaces exposées à deux environnements : le premier composé de CO₂ contenant 1 µbar d'O₂ et le second composé du mélange de CO₂ contenant 70 µbar d'O₂.

Afin de rendre compte de la variation de température, le temps a été discrétisé et la température considérée comme fixe pour chaque Δt. La quantité d'oxygène cumulée en surface pour chaque tranche

de Δt a été alors calculée. La quantité totale d'oxygène cumulée correspond alors à la somme des quantités calculées pour chaque tranche de Δt comprises entre ces températures.

Par ailleurs, pour pouvoir comparer les deux rampes thermiques, la discrétisation a été effectuée de façon à avoir le même nombre de tranches. Pour cela le paramètre Δt a été associé à un même ΔT . Ceci permet de déterminer ensuite la quantité totale d'oxygène en sommant le même nombre de tranches quelle que soit la vitesse de la rampe thermique.

La Figure 131 présente le principe de discrétisation utilisé pour les calculs :

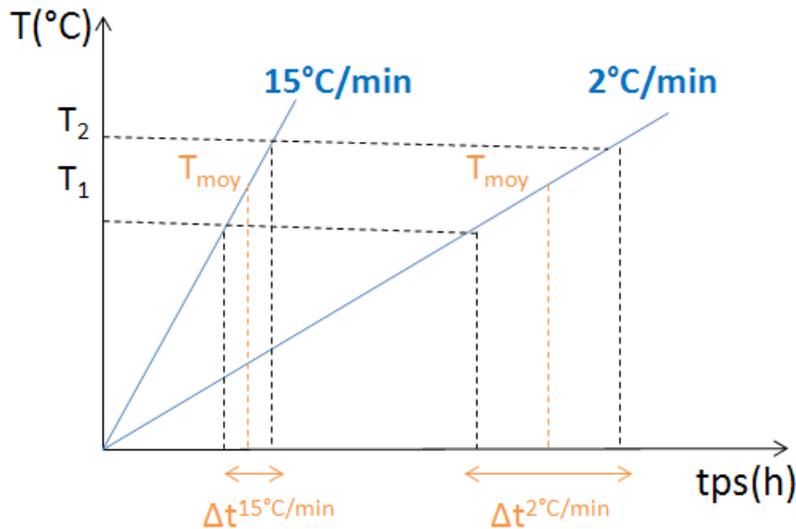


Figure 131 : Principe de discrétisation du temps utilisé pour les deux rampes thermiques

La Figure 132-a présente le temps nécessaire au cumul de la quantité d'oxygène correspondant à la formation de l'oxyde critique de 5nm d'épaisseur pour une rampe à 2°C/min et 1 μbar d'O₂ présent dans le CO₂. Sur ce même graphe est également représentée la température atteinte lors de la formation de l'oxyde critique. La Figure 132-b présente les résultats similaires associés à une rampe de 15°C/min.

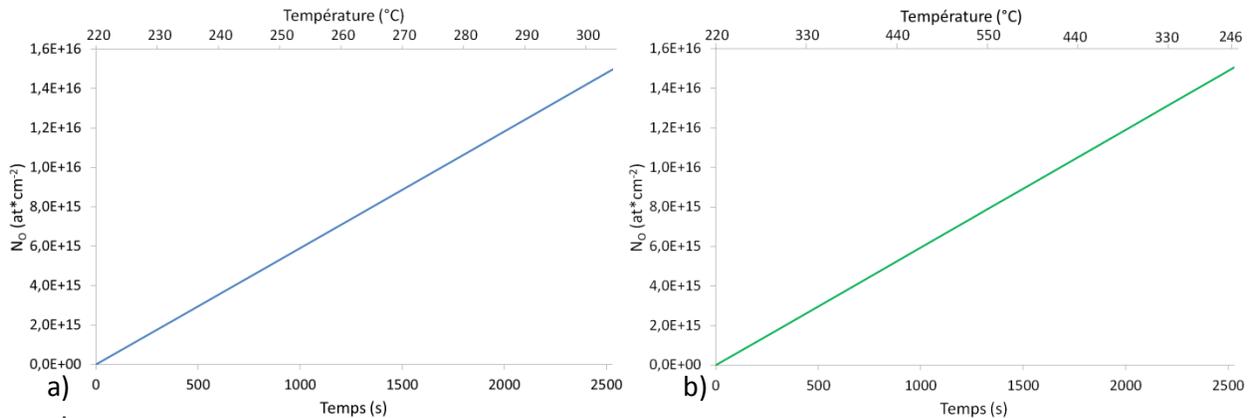


Figure 132 : Temps et température nécessaire au cumul de la quantité d'oxygène correspondant à la formation d'un oxyde de 5nm pour une exposition sous CO₂ contenant 1 μbar d'O₂ et a) une rampe à 2°C/min et b) une rampe à 15°C/min

On remarque que la quantité d'oxygène nécessaire pour former 5 nm d'oxyde est d'environ $1,6 \cdot 10^{16}$ at.cm⁻² et qu'il faut environ 2500 secondes (~ 41minutes) d'exposition quelque soit la vitesse de la rampe thermique considérée. En effet, nous avons vu précédemment que la température a très peu d'influence sur le nombre de chocs, ce qui signifie bien qu'il faut presque le même temps d'exposition pour les deux rampes thermiques pour cumuler une même quantité d'O₂. Par ailleurs, on remarque que la vitesse de la rampe thermique influe très fortement sur la température lorsque l'épaisseur critique d'oxyde est atteinte. En effet, après 2500 secondes d'exposition la température est de 304°C dans le cas d'une rampe à 2°C/min alors que pour la rampe à 15°C/min, la température a atteint 550°C et est de 246°C suite au refroidissement.

La Figure 133-a présente le temps nécessaire au cumul de la quantité d'oxygène correspondant à la formation d'un oxyde de 5nm d'épaisseur pour une rampe à 2°C/min et 70 µbar d'O₂ présent dans le CO₂. En Figure 133-b, est présenté le résultat similaire associé à une rampe de 15°C/min.

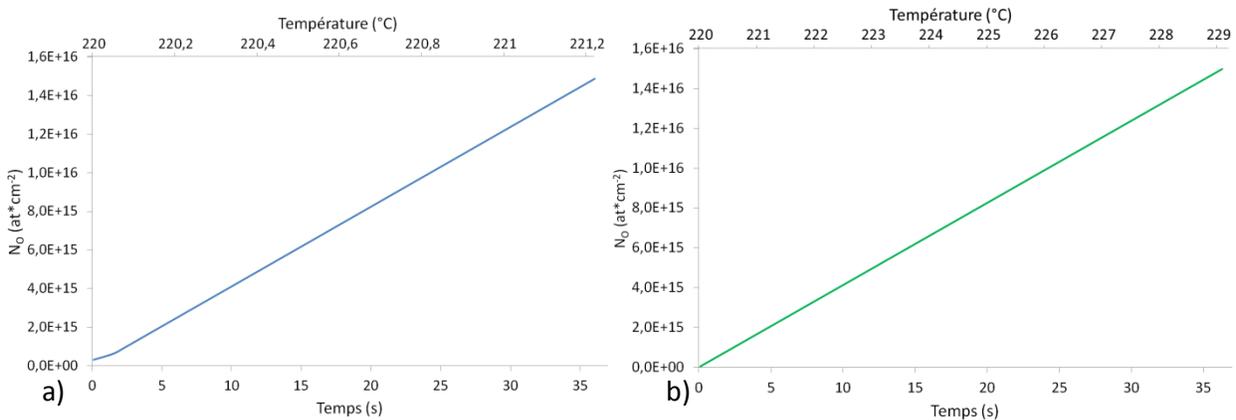


Figure 133 : Temps et température nécessaire au cumul de la quantité d'oxygène correspondant à la formation d'un oxyde de 5nm pour une exposition sous CO₂ contenant 70 µbar d'O₂ et a) une rampe à 2°C/min et b) une rampe à 15°C/min

On remarque que le temps d'exposition nécessaire à la formation d'un oxyde de 5nm d'épaisseur dans le cas d'un mélange composé de CO₂ contenant 70 µbar d'O₂ est d'environ 36 secondes, ce qui est beaucoup plus faible que celui déterminé dans le cas du mélange ne contenant que 1 µbar d'O₂ qui était de 2500 secondes.

Comme précédemment, les résultats montrent que l'augmentation de la vitesse de la rampe thermique contribue à l'augmentation de la température d'exposition nécessaire à la formation d'un oxyde de 5nm d'épaisseur. En effet, la température atteinte après 36 secondes d'exposition est de 221,2°C dans le cas de la rampe à 2°C/min alors qu'elle est de 229°C pour celle à 15°C/min. Néanmoins, cet écart reste mesuré.

5 Apport de chrome en surface

5.1 Modèle suivi pour le calcul

L'analyse de l'oxyde natif à température ambiante a révélé la présence d'un oxyde duplex composé d'un oxyde de fer en externe et d'un oxyde de chrome en interne (Figure 66). Sous l'oxyde de chrome, il peut être supposé la présence d'une zone de déplétion en chrome au sein de l'alliage comme il a été observé par Park et Spiegel. Cette distribution suggère la présence d'une force motrice pour la diffusion du chrome vers la surface. Ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux où il a été mis en évidence un fort enrichissement en chrome dès les premiers instants d'oxydation.

Le calcul de la quantité de chrome disponible en surface peut se faire en considérant le modèle de diffusion dans un solide semi-infini.

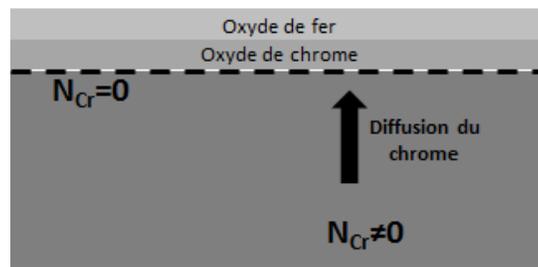


Figure 134 : Schéma du modèle utilisé pour les calculs de diffusions du chrome vers la surface

Nous considérerons les hypothèses suivantes :

- La quantité de chrome disponible à l'interface métal/oxyde à l'instant initial est nulle
- La quantité de chrome disponible dans la matrice est homogène et fonction de sa composition
- La diffusion de Cr dans l'oxyde est très rapide (car oxyde fin), ce qui suggère qu'une fois le chrome arrivé à l'interface métal-oxyde, il réagit instantanément dans le volume critique d'oxyde pour modifier la composition de cet oxyde.

Dans le cas où la teneur en chrome à l'interface métal/oxyde est nulle à l'instant initial, on peut alors estimer la quantité totale de chrome qui diffuse pendant le temps t par l'expression issue de la diffusion dans un solide semi-infini [68] :

$$N^S_{Cr}(t) = 2N^V_{Cr} \sqrt{\frac{D_{Cr}^{app} t}{\pi}}$$

$$N^S_{Cr}(t) = \frac{2N^V_{Cr}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_{Cr}^{app} t}$$

Avec :

N^S_{Cr} : quantité de chrome disponible en surface ($N_0 \cdot \text{cm}^{-2}$)

D_{Cr}^{app} : coefficient de diffusion apparent de Cr ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

t : temps d'exposition (s)

$N^{V,matrice}_{Cr}$: quantité de chrome volumique (matrice) ($1,05 \cdot 10^{22}$ at.cm⁻³)

Avec D_{Cr}^{app} défini à partir de l'équation de Hart [68]:

$$D_{Cr}^{app} = (1 - f)D_{Cr}^V + fD_{Cr}^{jdg}$$

Avec :

f : fraction de court-circuit (joint de grains)

D_{Cr}^V : coefficient de diffusion volumique du chrome dans la ferrite (cm.s⁻¹)

D_{Cr}^{jdg} : coefficient de diffusion du chrome dans la ferrite à travers les joints de grains (cm.s⁻¹)

Et :

$$f = \frac{3\delta}{d}$$

$$D_{Cr}^V = 1,5 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{-301000}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad [69] \quad (\text{Eq. 17})$$

$$D_{Cr}^{jdg} = 3,98 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-262600}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad [69] (\text{Eq. 18})$$

Avec :

δ : largeur des joints de grains ($5 \cdot 10^{-10}$ m)

d : diamètre d'un grain

R : constante des gaz parfait ($8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : température (K)

D'où :

$$N^S_{Cr}(t) \sim \sqrt{\left((1 - f)D_{Cr}^V + fD_{Cr}^{jdg}\right) * t * N^V_{Cr}}$$

5.2 Application au modèle des premiers instants d'oxydation

Le calcul des quantités de chrome cumulées à l'interface métal-oxyde a été réalisé en discrétisant le temps de la même manière que précédemment pour la détermination de la quantité d'oxygène (Figure 131). De plus, les coefficients D_0 et Q utilisés pour les calculs ont été pris égaux à ceux utilisés par Tökei [41] dans le cas de l'étude de la diffusion du chrome en surface d'un acier Fe-9Cr-1Mo. Dans un premier temps le coefficient de diffusion du chrome en volume a été considéré (Eq.17) [69]. Les résultats sont présentés sur la Figure 135.

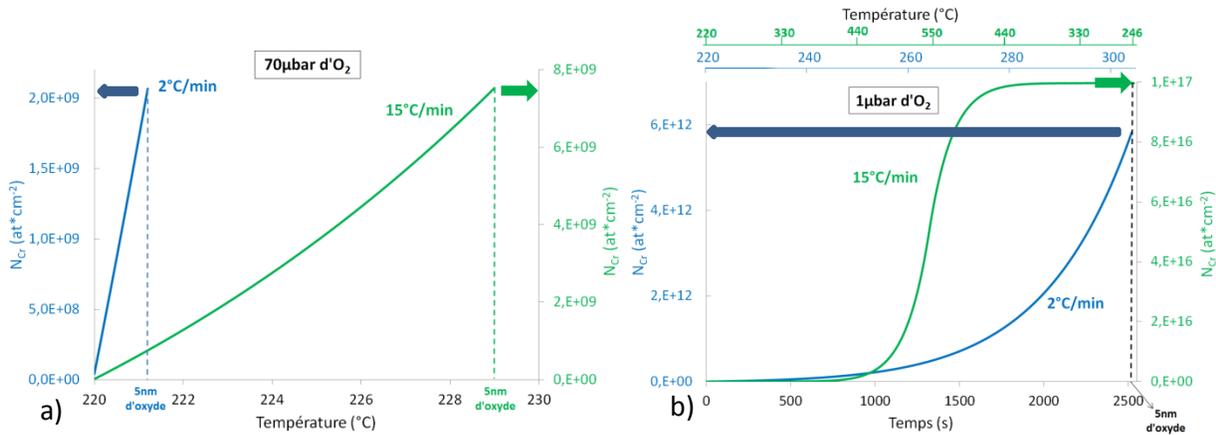


Figure 135 : Quantité de chrome cumulée à l'interface métal-oxyde lors de la formation de l'oxyde de 5nm dans a) $70\mu\text{bar d'O}_2$ et b) $1\mu\text{bar d'O}_2$ pour des rampes thermique de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en considérant : $D_0 = 1500 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ et $Q = 301\cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

La Figure 135-a présente les quantités de chrome cumulées en surface lors de la formation de l'oxyde de 5nm dans le CO_2 contenant $70 \mu\text{bar d'O}_2$ pour les deux vitesses de rampes thermiques considérées. Nous avons vu précédemment qu'il fallait 36 secondes d'exposition pour former un tel oxyde. Les températures atteintes sont alors de $221,2^{\circ}\text{C}$ pour une rampe de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et 229°C pour une rampe à $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Cet écart de température influe sur les quantités de chrome cumulées à l'interface métal-oxyde qui sont respectivement de $2,1\cdot 10^9 \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de $7,5\cdot 10^9 \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Ainsi, pour un temps d'exposition similaire de 36 secondes, l'augmentation de la vitesse de la rampe thermique contribue à l'augmentation de la quantité de chrome cumulée en surface d'un facteur d'environ 3,5.

Ce résultat est plus marquant sur la Figure 135-b où le temps d'exposition nécessaire à la formation de l'oxyde critique sous CO_2 contenant $1 \mu\text{bar d'O}_2$ est de 2530 secondes. Dans ces conditions la température atteinte lors d'une rampe à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ est de 304°C alors qu'avec la rampe thermique de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, le temps de chauffage jusqu'à 550°C n'est même pas suffisant pour expliquer la formation d'un oxyde de 5 nm. La température de refroidissement qui justifie alors ce temps d'exposition est de 246°C . Ce grand écart de température a un impact significatif sur les quantités de chrome cumulées qui sont respectivement de $6,0\cdot 10^{12} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de $1,0\cdot 10^{17} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Pour notre modèle, nous avons considéré le temps d'accumulation associé à la formation d'un oxyde de 5 nm d'épaisseur. Ce Δt a été déterminé dans la partie précédente. Le tableau suivant présente les résultats obtenus.

	Tps d'exposition nécessaire pour former l'oxyde de 5 nm (s)	Gamme de température à partir de 220°C (°C)	N _{Cr} (at.cm ⁻²)
1 µbar d'O ₂ +2°C/min	2530	[220 ; 304]	6,0*10 ¹²
1 µbar d'O ₂ +15°C/min		[220 ; 550 ; 246]	1,0*10 ¹⁷
70 µbar d'O ₂ +2°C/min	36	[220 ; 221,2]	2,1*10 ⁹
70 µbar d'O ₂ +15°C/min		[220 ; 229]	7,5*10 ⁹

Tableau 26 : Quantité de chrome cumulée lors de la formation de l'oxyde de 5nm d'épaisseur selon la teneur en O₂ du mélange gazeux et et la vitesse de la rampe thermique

Ainsi, on remarque que l'augmentation de la vitesse de la rampe thermique contribue à l'augmentation de la teneur en chrome de l'oxyde de 5 nm. Par ailleurs, on note que cette augmentation est liée à la gamme de température d'exposition, qui est plus importante dans le cas d'une vitesse de rampe thermique de 15°C/min et d'une exposition sous CO₂ contenant 1 µbar d'O₂. Dans ces conditions, la quantité de chrome cumulé au sein de l'oxyde critique augmente. Il est fort probable que dans le cas d'un fort enrichissement en chrome (1,0*10¹⁷at.cm⁻²), la quantité de chrome calculée ne corresponde pas à la quantité de chrome réelle car le système considéré est certainement saturé en chrome. La limite du modèle pourrait ainsi expliquer pourquoi les quantités de chrome calculées au sein de l'oxyde sont très supérieures aux valeurs attendues.

6 Ratio N_{Cr}/N_O

6.1 Influence de la pureté du gaz et de la vitesse de la rampe thermique

On se propose à présent de faire un bilan des espèces cumulées au sein de l'oxyde de 5nm d'épaisseur, afin de déterminer le ratio N_{Cr}/N_O caractérisant la nature de l'oxyde critique formé. Les résultats sont présentés dans le Tableau 27.

	2°C/min		15°C/min	
	1 µbar O ₂	70 µbar O ₂	1 µbar O ₂	70 µbar O ₂
N _{Cr} (at.cm ⁻²)	6,0*10 ¹²	2,1*10 ⁹	1,0*10 ¹⁷	7,5*10 ⁹
N _O (at.cm ⁻²)	1,5*10 ¹⁶	1,5*10 ¹⁶	1,5*10 ¹⁶	1,5*10 ¹⁶
N_{Cr}/N_O	4*10⁻⁴	1,4*10⁻⁷	6,7	5*10⁻⁷

Tableau 27 : Bilan des quantités d'oxygène et de chrome cumulées au sein de l'oxyde de 5 nm

Les rapports N_{Cr}/N_O caractérisant la surface au moment de la réaction sont très faibles. Le modèle présenté ne rend pas compte de la nature des oxydes formés mais il permet cependant d'expliquer les évolutions mises en évidence expérimentalement.

Lors de la rampe thermique de 2°C/min, on remarque que la diminution de la quantité d'O₂ présente dans CO₂ de 70µbar à 1µbar entraine une augmentation considérable du rapport N_{Cr}/N_O de ~10⁻⁷ à ~10⁻⁴. Ceci signifie que dans ces conditions, l'oxyde formé sera plus riche en chrome, ce qui est en bon accord

avec les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 3. Le même résultat est observable lors de la rampe thermique à 15°C/min.

Cependant, on peut remarquer que ce modèle ne rend pas compte des oxydes similaires formés lors de la rampe thermique à 2°C/min sous CO₂ contenant 1µbar de O₂ et lors de la rampe thermique à 15°C/min sous CO₂ contenant 70 µbar d'O₂. En effet pour ces deux essais, les rapports N_{Cr}/N_O déterminés par le modèle sont très différents et égaux respectivement à ~10⁻⁴ et ~10⁻⁷.

Une explication de la faible teneur en chrome calculées par le modèle pourrait être le choix du coefficient de diffusion du chrome dans la matrice. En effet, il a été considéré un coefficient de diffusion volumique pour le chrome. Cependant à basse température (~220°C), il pourrait être envisagé une diffusion plus rapide au niveau des courts-circuits de diffusion qui entrainerait alors une augmentation de la teneur en chrome au sein de l'oxyde de 5nm d'épaisseur. Considérons cette fois-ci les données de Tōkei pour la diffusion du chrome au niveau des joints de grains d'un acier Fe-12Cr (Eq.18) [69] ainsi qu'une taille de grain de 50 nm (d). Cette taille de grains a été considérée de façon à représenter la finesse de la structure.

Les calculs en considérant ce nouveau coefficient de diffusion de chrome, ont été effectués. Les résultats sont présentés dans le Tableau 28 :

	2°C/min		15°C/min	
	1 µbar O ₂	70 µbar O ₂	1 µbar O ₂	70 µbar O ₂
N _{Cr} (at.cm ⁻²)	8,5*10¹⁴	5,1*10¹¹	4,3*10¹⁸	1,8*10¹²
N _O (at.cm ⁻²)	1,5*10 ¹⁶	1,5*10 ¹⁶	1,5*10 ¹⁶	1,5*10 ¹⁶
N_{Cr}/N_O	0,057	3,4*10⁻⁵	286,7	1,2*10⁻⁴

Tableau 28 : Bilan des quantités d'oxygène et de chrome cumulées au sein de l'oxyde de 5 nm en considérant le coefficient de diffusion du chrome à travers les joints de grains

L'utilisation du coefficient de diffusion du chrome à travers les joints de grains dans le modèle permet l'augmentation des quantités de chrome présentes à l'interface métal-oxyde. Cependant ces teneurs ne permettent toujours pas de prédire la nature des spinelles formés. Le ratio N_{Cr}/N_O associé à la formation de l'oxyde sous 1 µbar d'O₂ et 2°C/min est de 0,057 alors que celui de l'oxyde formé expérimentalement est de 0,375 (=1,5/4). Une teneur en chrome à l'interface métal-oxyde 6,6 fois supérieure à celle calculée permettrait de prédire la formation de ce spinelle.

Enfin, ce modèle ne permet toujours pas de mettre en évidence l'oxyde riche en chrome formé sous CO₂ contenant 70 µbar d'O₂ sous une rampe thermique de 15°C/min. En effet, dans ce cas le ratio N_{Cr}/N_O n'est que de 2,5*10⁻⁴.

Il se pourrait donc que la quantification N_{Cr} considérée ne soit toujours pas satisfaisante :

- Soit la taille des grains mis en jeu est inférieure à 50 nm comme cela a été supposé ;
- Soit le coefficient de diffusion du chrome apparent est sous-estimé.

Cette dernière hypothèse n'est pas incohérente car la diffusion du chrome à travers les joints de grains et dans le volume est définie pour des longues distances de diffusion alors que le modèle considère la diffusion de quelques nanomètres de profondeur (influence des dislocations de surface...).

Imposons maintenant le rapport N_{Cr}/N_O égal à celui associé à la formation de l'oxyde sous CO_2 contenant 1 μ bar d' O_2 et 2°C/min (c'est-à-dire $\sim 0,374$) et regardons comment les autres rapports N_{Cr}/N_O associés aux oxydes évoluent. Les résultats sont présentés dans le Tableau 29:

	2°C/min		15°C/min	
	1 μ bar O_2	70 μ bar O_2	1 μ bar O_2	70 μ bar O_2
N_{Cr} (at.cm ⁻²)	5,6*10¹⁵	3,3*10¹²	2,8*10¹⁹	1,2*10¹³
N_O (at.cm ⁻²)	1,5*10 ¹⁶	1,5*10 ¹⁶	1,5*10 ¹⁶	1,5*10 ¹⁶
N_{Cr}/N_O	0,373	2,2*10⁻⁴	1866,7	8*10⁻⁴

Tableau 29 : Bilan des quantités d'oxygène et de chrome cumulées au sein de l'oxyde de 5 nm en considérant le coefficient de diffusion du chrome à travers les joints de grains

On remarque que les rapports N_{Cr}/N_O sont plus importants que ceux établis précédemment. Par ailleurs, les résultats montrent que celui associé à l'essai réalisé sous CO_2 contenant 70 μ bar d' O_2 avec une vitesse de rampe thermique de 2°C/min est très faible, ce qui suggère la formation d'un oxyde de fer dans les premiers instants. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement puisqu'il a été mis en évidence, dans ce cas, la formation de Fe_3O_4 en extrême surface.

Par ailleurs, il peut être souligné que le rapport N_{Cr}/N_O important obtenu dans le cas de l'essai réalisé sous CO_2 contenant 1 μ bar d' O_2 avec une vitesse de rampe thermique de 15°C/min suggère la formation d'un oxyde de chrome, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de préoxydation où il avait été mis en évidence la formation de Cr_2O_3 en surface.

Comme précédemment, ce modèle ne permet toujours pas de rendre compte de l'oxyde riche en chrome mis en évidence lors de l'essai réalisé sous CO_2 contenant 70 μ bar d' O_2 avec une vitesse de rampe thermique de 15°C/min. En effet, la faible valeur de N_{Cr}/N_O obtenu ($8*10^{-4}$) suggère la formation d'un oxyde de fer, contraire au résultat expérimental.

Maintenant que le modèle est défini, essayons à présent d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus. Il a été vu que plusieurs paramètres permettent d'assurer la formation d'un oxyde protecteur. Nous allons prendre comme référence des paramètres expérimentaux conduisant à la formation d'un oxyde non protecteur et nous allons voir comment la modification de ces paramètres influent sur les quantités N_{Cr} et N_O et sur la nature de l'oxyde formé.

Considérons donc comme référence la formation d'un oxyde duplex non protecteur à la surface d'un acier ferrito-martensitique rugueux exposé dans le CO_2 contenant une forte teneur en O_2 impurétés avec une vitesse de rampe thermique faible comme il a été observé sur la Figure 57.

6.1.1 Diminution de la teneur en O₂ impuretés

Si la quantité d'oxygène impuretés présente dans la phase gazeuse diminue, alors il faudra un Δt plus grand pour former l'épaisseur de couche d'oxyde critique. Ceci entraînera donc une augmentation de la température d'exposition associée à la formation de cet oxyde.

De ce fait, la quantité de Cr cumulée dans ce volume sera plus importante par rapport à l'essai de référence, ce qui entraînera une augmentation du ratio N_{Cr}/N_O . L'oxyde formé sera donc plus riche en chrome. C'est ce qui a été observé sur la Figure 58.

6.1.2 Augmentation de la vitesse de la rampe thermique

De plus, pour une quantité d'O₂ impuretés présente dans CO₂ inchangée, si la vitesse de la rampe thermique augmente alors la température associée au Δt nécessaire à la formation de l'oxyde critique augmente. Comme précédemment, ceci entraînera une augmentation de la quantité de Cr cumulée dans le volume d'oxyde critique par rapport à l'essai de référence, et donc à l'augmentation du ratio N_{Cr}/N_O . L'oxyde formé sera donc plus riche en chrome, comme ce qui a été observé sur la Figure 90.

6.2 Critiques des hypothèses

Le ratio N_{Cr}/N_O dépend de N_{Cr} et de N_O et plus précisément de leurs expressions. Le travail présenté a consisté à définir une quantité d'oxygène présente dans un volume d'oxyde critique et à déterminer N_{Cr} nécessaire à la formation des oxydes mis en évidence expérimentalement.

Un travail sur le paramètre N_O aurait également pu être mené puisque de nombreuses hypothèses posées peuvent impacter sur ce paramètre. Les approximations faites concernaient les paramètres suivants :

- Tous les chocs aboutissent à 2 oxygènes dissociés en surface
- La surface est saturée en oxygène à partir de $1,2 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻¹

Ainsi, en considérant par exemple que tous les chocs n'aboutissent pas à l'adsorption d'O₂ sur la surface, c'est-à-dire en ne négligeant pas les phénomènes de « scattering » et de « trapping », il faudrait un temps plus long pour l'ensemble des essais pour former l'oxyde de 5 nm d'épaisseur. Il en résulterait une augmentation de la gamme de température et donc de la quantité de chrome cumulée dans ce volume. Dans ce cas, le coefficient de diffusion apparent du chrome pourrait garder les valeurs définies par Tökei.

6.3 Diminution de la rugosité de surface

Les résultats ont montré qu'une diminution de la rugosité favorise la formation d'un oxyde riche en chrome. En effet, il a été observé dans le CO₂ contenant 40 μ bar d'O₂, la formation d'un oxyde protecteur riche en chrome à la surface d'un acier de **R_a = 10 nm** alors qu'un échantillon de rugosité plus importante de **R_a = 150 nm** présentait un oxyde non protecteur riche en fer (Figure 101-Figure 103).

Nous allons voir à présent comment le modèle proposé d'édification de couche d'oxyde permet de rendre compte de ce résultat expérimental.

Une hypothèse permettant d'expliquer ce résultat est une diminution du nombre de sites d'adsorption/dissociation de O₂ avec la diminution de la rugosité. Ainsi, si la rugosité de surface diminue alors il faudra un Δt plus grand pour former l'épaisseur de couche d'oxyde critique. L'augmentation de ce

temps d'exposition aura un impact sur l'augmentation de température associée à la formation de l'oxyde critique et donc sur sa quantité de chrome. Il en résultera ainsi une augmentation du ratio N_{Cr}/N_{O} , ce qui conduira à la formation d'un oxyde plus riche en chrome comme ce qui a été observé expérimentalement (Figure 101-Figure 103).

La Figure 136 présente un schéma de l'effet de la rugosité sur la quantité d' O_2 adsorbée en surface pour un même Δt .

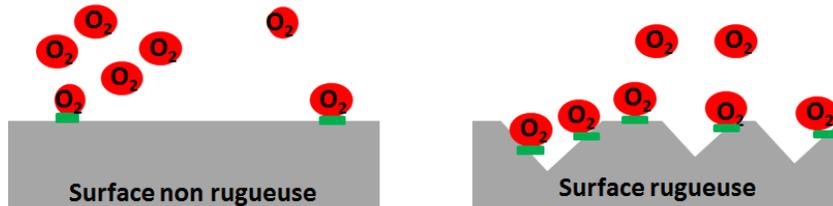


Figure 136 : Effet de la rugosité sur la quantité d' O_2 adsorbée en surface pour un même Δt d'exposition (les traits verts représentent les sites d'adsorption-dissociation d' O_2 présents sur la surface)

Cette modification des propriétés de surface peut ainsi avoir un impact considérable sur la quantité d'oxygène présente en surface : on peut alors imaginer un comportement similaire entre une surface peu rugueuse placée dans un environnement contenant beaucoup d' O_2 et une surface rugueuse placée dans un environnement contenant peu d' O_2 s'expliquant par le fait que ces deux surfaces présentent la même quantité d'oxygène en surface après Δt bien que le nombre de sites d'adsorption d' O_2 entre celles-ci diffèrent. La Figure 137 montre un schéma présentant la similitude de la quantité d' O_2 adsorbée entre une surface peu rugueuse exposée à beaucoup d' O_2 et une surface rugueuse exposée à peu d' O_2 .

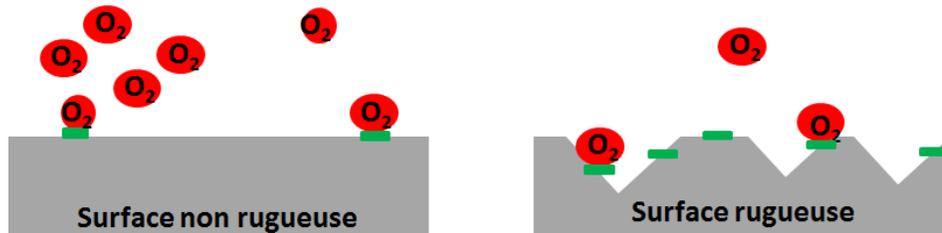


Figure 137 : Similitude de la quantité d' O_2 adsorbée entre une surface peu rugueuse exposée à beaucoup d' O_2 et une surface rugueuse exposée à peu d' O_2 (les traits verts représentent les sites d'adsorption-dissociation d' O_2 présents sur la surface)

Ainsi, cette quantité d'oxygène en surface similaire entre une surface rugueuse exposée à peu d'oxygène et celle que présente une surface peu rugueuse exposée à une forte quantité de O_2 pourrait expliquer les oxydes similaires formés sur une surface de $R_a = 150$ nm (Figure 46) sous CO_2 contenant 1 μ bar et celui formé sur une surface de $R_a = 10$ nm sous CO_2 contenant 130 μ bar (Figure 97).

Une autre explication possible pour l'augmentation de la germination d'oxyde « non protecteur » avec la rugosité pourrait être une accumulation préférentielle de lacunes à l'interface métal-oxyde au niveau des rayures (Figure 138). Cette accumulation localisée de lacunes permettrait alors la formation de cavité à l'interface métal oxyde et ainsi l'établissement préférentielle d'un oxyde non protecteur selon le mécanisme du « volume disponible ».

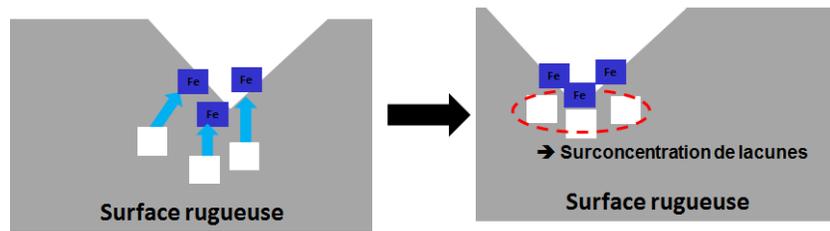


Figure 138 : Schéma présentant l'accumulation préférentielle de lacunes à l'interface métal-oxyde au niveau des rayures

Ce mécanisme de formation préférentielle de germe d'oxyde non protecteur au niveau des rayures et d'autres trous conférés par une forte rugosité peut également s'appliquer aux coins des échantillons. En effet, dans ces zones, on peut imaginer une concentration plus forte de lacunes de par l'oxydation simultanée de la tranche et de la face de l'échantillon. La germination préférentielle d'oxyde non protecteur dans le coin des échantillons est observée expérimentalement (chapitre3-Figure 45).

La

Figure 139 présente un schéma bilan du mécanisme proposé.

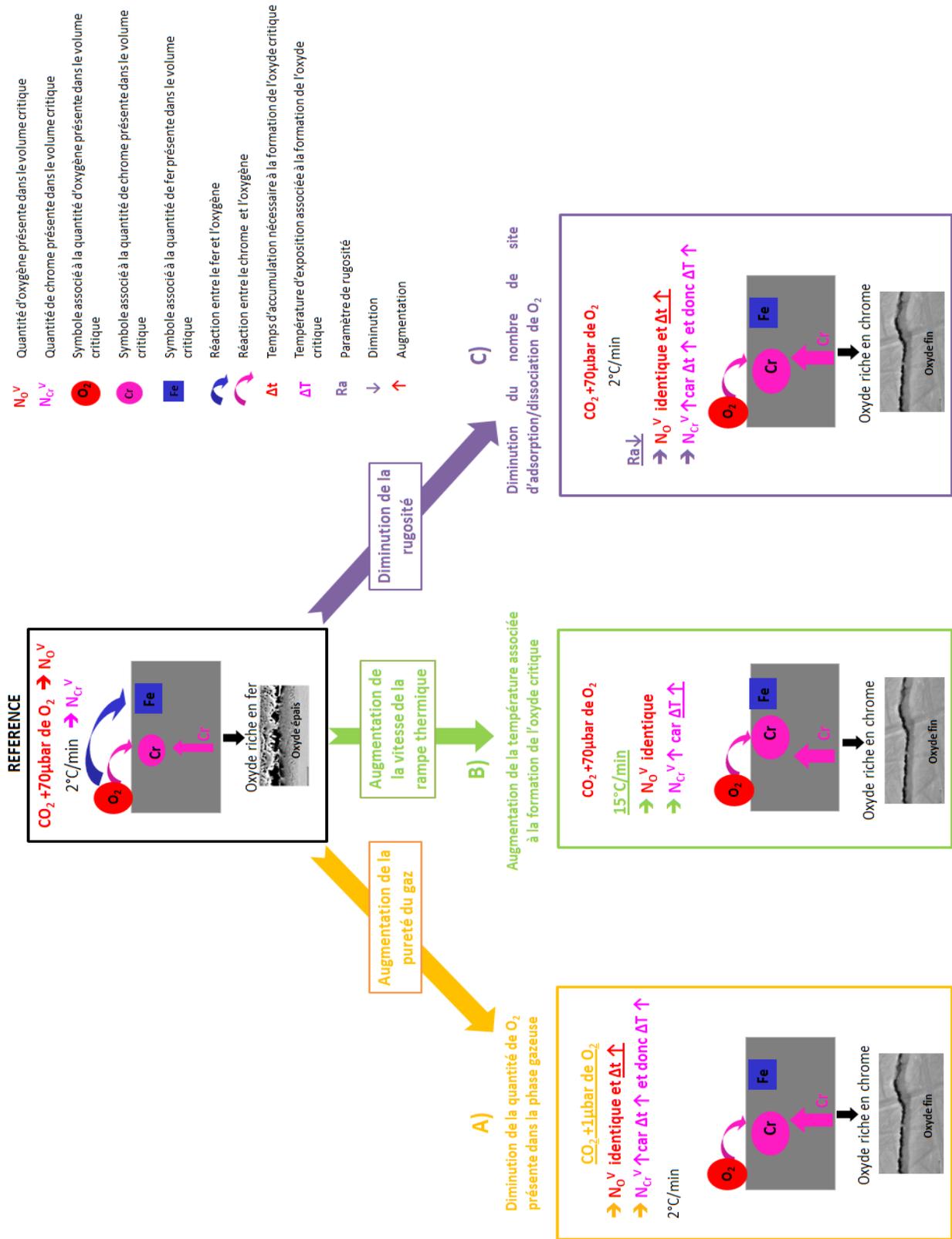


Figure 139 : Mécanisme d'oxydation intervenant lors des instants initiaux d'oxydation en fonction de la teneur en O_2 et de la vitesse de la rampe thermique. N_{O}^{V} = nombre d'atomes d'oxygène dissociés ($\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$) ; N_{Cr}^{V} = nombre d'atomes de Cr ($\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$)

7 Synthèse des résultats

Il a été vu que la cinétique d'oxydation associée à la formation de l'oxyde non protecteur peut s'expliquer par la teneur en chrome au sein du spinelle interne $\text{Fe}_{2,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$. Par contre, dans le cas de la formation de l'oxyde protecteur, aucune conclusion catégorique n'a pu être formulée. Il a été proposé que le changement de structure cristallographique du spinelle d'inverse à normale puisse contribuer à une diminution très importante du coefficient de diffusion du fer. Pour cela, il faut former un oxyde spinelle $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ avec $x > 1,3$.

Un modèle permettant de rendre compte de la nature de l'oxyde formé et plus précisément de sa teneur en chrome dans les premiers instants d'oxydation a été proposé. Pour cela, il a été supposé que la nature de l'oxyde est définie dans les 5 premiers nanomètres d'oxyde. En dessous de cette épaisseur, des modifications au sein de l'oxyde tel qu'un enrichissement en chrome comme celui observé par analyses XPS peuvent se produire. Les quantités d'oxygène et de chrome cumulées dans ce volume ont alors été calculées. Le modèle proposé permet de rendre compte des évolutions de composition de l'oxyde en fonction des paramètres d'essais. Cependant, il ne permet pas de déterminer la stœchiométrie exacte de tous les spinelles formés. Une hypothèse proposée permettant d'expliquer cette différence concerne l'apport d'oxygène et plus précisément le fait que toutes les collisions d' O_2 avec la surface conduisent à la dissociation. L'ajustement de ce paramètre pourrait alors peut-être permettre de rendre compte de la nature de l'oxyde formé.

8 Influence de la nature de l'oxyde formé lors des instants initiaux sur le comportement en corrosion de l'acier Fe-12Cr

L'oxydation du fer dans les premiers instants permet ensuite la formation de lacunes qui s'accumulent et condensent à l'interface métal/oxyde. Cette configuration contribue alors à la formation de cavités à l'interface métal/oxyde et ainsi au développement de l'oxyde duplexe non protecteur similaire à celui observé sur la Figure 38 et présenté dans la littérature à la surface des aciers Fe-9Cr.

En favorisant l'oxydation du chrome dans les premiers instants par augmentation de la vitesse de la rampe thermique ou/et par diminution de la teneur en O_2 présente dans le CO_2 , on diminue fortement le flux de fer vers la surface et donc la probabilité de formation de cavités. Dans ces conditions, l'oxyde formé, riche en chrome est protecteur.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'objectif principal de cette thèse est l'étude du comportement en corrosion de l'acier Fe-12Cr en milieu CO₂ à 550°C en vue d'une utilisation pour la réalisation d'échangeur thermique dans le RNR-Na (réacteur de 4^{ème} génération). L'enjeu est de taille puisque ce matériau possède de meilleures propriétés mécaniques que les aciers austénitiques dans la gamme de température visée, de meilleures propriétés physiques et un coût beaucoup plus faible.

Le comportement de cet acier dans le CO₂ était inconnu au début de ces travaux. L'objectif de ce travail a donc consisté à déterminer dans un premier temps si l'acier Fe-12Cr présente le même comportement en corrosion que l'acier Fe-9Cr largement étudié dans la littérature, ou si sa plus forte teneur en chrome permet de modifier considérablement son mécanisme d'oxydation.

Pour cela, des essais de corrosion dans du CO₂ de différentes puretés ont été réalisés. Une étude de la composition de la phase gazeuse a montré que l'impureté majeure dans CO₂ qui varie selon la qualité du gaz est O₂.

Les résultats montrent que sous CO₂ contenant une forte teneur en O₂ impuretés (~100 µbar), l'acier Fe-12Cr présente un comportement en corrosion similaire à celui de l'acier Fe-9Cr. Un mécanisme proposé dans la littérature permettant de rendre compte de la formation de cet oxyde duplexe est le « modèle de l'espace disponible ». Selon ce mécanisme, la couche de magnétite croît à l'interface oxyde-gaz suite à la diffusion du fer à travers la couche d'oxyde. La couche d'oxyde spinelle croît, quant à elle, à l'interface acier-spinelle au niveau des cavités formées suite au départ du fer par la diffusion du CO₂ sous forme moléculaire via des nanocanaux présent dans l'oxyde.

Il a été observé qu'en augmentant la pureté du CO₂, c'est-à-dire en diminuant sa teneur en O₂ impuretés, la nature de la couche d'oxyde formé à la surface de l'acier Fe-12Cr est très différente de celle observée habituellement : un spinelle interne riche en chrome (>20at%) caractérisé par une cinétique de croissance beaucoup plus faible (d'un facteur 100) a pu être identifié.

Une étude de la réactivité des molécules O₂ et CO₂ menée par XPS a pu mettre en évidence le caractère inerte du CO₂ dans les premiers instants d'oxydation jusqu'à 330°C, contrairement à O₂ qui présente déjà une forte réactivité à cette température. Ces résultats suggèrent que les premiers nanomètres de couche d'oxyde sont édifiés par la molécule O₂. De plus, il a été observé que suivant sa teneur dans la phase gazeuse, différents oxydes peuvent se former : une forte teneur en O₂ permet l'oxydation du fer et du chrome dans les premiers instants alors qu'un teneur plus faible favorise l'oxydation préférentielle du chrome par rapport au fer. Il en résulte alors la formation d'un oxyde riche en chrome.

Nous nous sommes par la suite intéressés aux différents paramètres permettant de favoriser la formation d'un oxyde riche en chrome.

Il a ainsi été observé que la nature de l'oxyde formé dépend fortement de la vitesse de la rampe thermique et de l'état de surface du matériau. Les résultats ont montré que l'augmentation de la vitesse de la rampe thermique de 2°C/min à 15°C/min permet d'augmenter significativement la teneur en chrome au sein de l'oxyde. Par ailleurs, il est proposé que la rugosité soit le paramètre de surface qui ait le plus d'impact dans les premiers instants d'oxydation sur la nature de la couche d'oxyde formée. Ainsi, il a été observé qu'une diminution de la rugosité favorise la formation d'un oxyde riche en chrome dans les premiers instants d'oxydation et qu'il existe une rugosité critique, dépendant de la teneur en O₂ du

CONCLUSION

milieu et permettant le basculement entre la formation d'un oxyde non protecteur et un oxyde protecteur. Ainsi, plus la teneur en O_2 du milieu est importante et plus la rugosité critique permettant le basculement entre la formation des deux oxydes est faible. De la même manière, la diminution de la teneur en O_2 du milieu contribue à l'augmentation de la rugosité critique.

Un résultat important mis en évidence au cours de ces travaux est le maintien du caractère protecteur de l'oxyde formé lors des premiers instants d'oxydation, suite à une exposition de longue durée (5000 h) en environnement peu protecteur (CO_2 contenant de nombreuses impuretés O_2) à pression atmosphérique mais également sous plus forte pression (250 bar).

Dans le dernier chapitre, un modèle permettant de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux, et plus précisément, de l'influence des paramètres intervenant lors des instants initiaux sur la nature de la couche d'oxyde formée a été présenté. Il est proposé que la nature de l'oxyde dépende des quantités de chrome (N_{Cr}^V) et d'oxygène (N_{O}^V) présentes dans les premiers nanomètres d'oxyde formés. L'épaisseur critique choisie est de 5 nm. En dessous de cette épaisseur, il est supposé que des changements de composition en fer et en chrome au sein de l'oxyde peuvent se produire. Au-delà de cette épaisseur, la nature de l'oxyde formé est alors définie. Dans ce chapitre, il a été proposé de quantifier les grandeurs N_{Cr}^V et N_{O}^V mises en jeu. Les résultats montrent que le modèle permet de rendre compte des évolutions de composition de l'oxyde en fonction des paramètres d'essais. Cependant, il peut être souligné que les rapports N_{Cr}^V/N_{O}^V calculés ne permettent pas de justifier la composition réelle de l'oxyde formé. Ceci pourrait être dû aux quantifications de N_{Cr}^V et de N_{O}^V proposées.

En perspective de ce travail, quelques expériences complémentaires pourraient être réalisées afin de confirmer certains résultats et certaines propositions :

- Réaliser un essai d'oxydation sous $C^{18}O_2$ contenant différentes teneurs en $^{16}O_2$. Cette expérience permettrait de mettre en évidence, en s'affranchissant des impuretés $^{16}O_2$ résiduelles, la croissance de la fine couche d'oxyde par O_2 et celle de la grosse couche duplexe par CO_2 .
- Mesurer la consommation de 70 μ bar d' O_2 lors des premiers instants d'oxydation. Il avait été mis en évidence par sonde Zirox que la consommation de 1 μ bar d' O_2 est totale mais aucune conclusion sur la consommation de 70 μ bar d' O_2 n'a pu être formulée. La simulation présentée chapitre 4 semble montrer que dans ces conditions, l'apport d' O_2 n'est probablement plus limitant.
- Réaliser un état de surface écrouis non rugueux et étudier l'effet de l'écrouissage sur la nature de l'oxyde formé. Le protocole présenté dans le chapitre 2 n'a pas permis de former de telle surface, car l'écrouissage par laminage déforme l'échantillon et induit de la rugosité. Une solution pour permettre la formation d'une telle surface pourrait être de diminuer la taille de l'échantillon pour permettre suite au laminage, un polissage susceptible d'éliminer la rugosité résiduelle.
- Caractériser la structure cristallographique de l'oxyde spinelle riche en chrome, afin de vérifier s'il présente bien une structure normale
- Mesurer la teneur en Cr à l'interface métal-oxyde du spinelle riche en chrome ($FeCr_2O_4$), afin d'en déduire la pO_2 à cette interface, nécessaire à la simulation de croissance de l'oxyde (chapitre 4)
- Vérifier le caractère protecteur de l'oxyde riche en chrome formé suite à un endommagement mécanique. En effet, il pourrait être intéressant de voir, si suite à la présence d'une rayure ou

CONCLUSION

d'impuretés de surface, le comportement protecteur de l'oxyde est maintenu ou si, au contraire, ces zones favorisent le développement de l'oxyde non protecteur sur toute la surface.

- Optimiser le traitement de préoxydation.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] Y. Kato, T. Nitawaki and Y. Muto, Medium temperature carbon dioxide gas turbine reactor, *Nuclear Engineering and Design*, 230 (2004) 195–207.
- [2] J. Floyd, N. Alpy, D. Haubensack, G. Avakian and G. Rodriguez, On-Design Efficiency Reference Charts for the Supercritical CO₂ Brayton Cycle coupled to an SFR, *Proceedings of ICAPP 11054* (2011).
- [3] F. Rouillard, G. Moine, M. Tabarant and R.C. Ruiz, Corrosion of 9Cr Steel in CO₂ at intermediate Temperature II: Mechanism of Carburization, *Oxidation of Metals*, 77 (2011) 57-70.
- [4] T. Furukawa, Y. Inagaki and M. Aritomi, Corrosion behavior of FBR structural materials in high temperature supercritical carbon dioxide, *Journal of Power and Energy Systems*, 4 (2010) 252-261.
- [5] G.H. Meier, K. Jung, N. Mu, N.M. Yanar, F.S. Pettit, J. Pirón Abellán, T. Olszewski, L. Nieto Hierro, W.J. Quadackers and G.R. Holcomb, Effect of Alloy Composition and Exposure Conditions on the Selective Oxidation Behavior of Ferritic Fe-Cr and Fe-Cr-X Alloys, *Oxidation of Metals*, 74 (2010) 319-340.
- [6] D.R. Holmes, D. Mortimer and J. Newell, Discovery and assessment of accelerated corrosion in Fe-9Cr alloys and steels, *British Nuclear Energy Society International Conference on corrosion of steels in CO₂*, (1974) 151-163.
- [7] R. Darras, D. Leclercq and H. Lories, Compatibilité des aciers de structure avec le gaz carbonique sous pression aux températures moyennes (Corrosion of Reactor Materials), *IAEA, Vienne*, 2 (1962) 409.
- [8] Corrosion of steels in CO₂, *British Nuclear Energy Society*, (1974).
- [9] F. Rouillard, Report on the corrosion behaviour of a 9Cr Ferritic/Martensitic steel and several 18-22Cr austenitic steels in CO₂ at 550°C - Comparison between exposure at 1 bar and 250 bars, *RT DPC/SCCME 10-810-A*, (2009).
- [10] P.L. Harrison, R.B. Dooley, S.K. Lister, D.B. Meadowcroft, P.J. Nolan, R.E. Pendlebury, P.L. Surman and M.R. Wooton, The Oxidation of 9Cr-1Mo Steels in Carbon Dioxide: a Discussion of Possible Mechanisms, *British Nuclear Energy Society International Conference on corrosion of steels in CO₂*, 18 (1974) 220-233.
- [11] M.R. Taylor, J.M. Clavert and K.A. Hay, Tracer Movement in Growing Oxide Scale on an Fe-8,5 wt%Cr Binary Alloy, *British Nuclear Energy Society International Conference on corrosion of steels in CO₂*, (1974) 272-283.
- [12] F. Rouillard, L. Martinelli and J.C. Ruiz, Corrosion of 9Cr Steel in CO₂ at intermediate Temperature I: Mechanism of Void-Induced Duplex Oxide Formation, *Oxidation of Metals*, 77 (2011) 27-55.
- [13] L. Martinelli, Oxidation mechanism of a Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy (Part I), *Corrosion Science*, 50(9) (2008) p. 2523.
- [14] J. Robertson and M.I. Manning, *Materials Science and Technology*, 4 (1988) 1064.
- [15] G.B. Gibbs, R.E. Pendlebury and M.R. Wooton, Protective and Breakaway Corrosion of Mild Steel in CO₂, *British Nuclear Energy Society International Conference on corrosion of steels in CO₂*, 6 (1974) 59-72.
- [16] P.L. Surman and A.M. Brown, The Role of Carbon in the Breakaway Oxidation of Mild Steel in High Pressure Carbon Dioxide, *British Nuclear Energy Society International Conference on corrosion of steels in CO₂*, 8 (1974) 85-96.
- [17] M.G.C. Cox, B. McEnaney and V.D. Scott, Structure and Growth of Oxide on Iron-Chromium Alloys, *British Nuclear Energy Society International Conference on corrosion of steels in CO₂*, 20 (1974) 247-256.
- [18] M.G.C. Cox, B. McEnaney and V.D. Scott, *Philosophical Magazine*, 28, 309 (1973).
- [19] W.J. Quadackers, T. Olszewski, J. Piron Abellan and L. Singheiser, Oxidation of metallic materials in simulated CO₂/H₂O-rich service environments relevant to an oxyfuel plant, *VDI-Berichte 2102*, (2012) 81-103.
- [20] P.L. Surman, J. Bettelheim, R.B. Dooley, J. Graham, B. Meadowcroft and P.C. Rowlands, Methods of Controlling the Oxidation of 9Cr/1Mo Steel in High Temperature CO₂, *British Nuclear Energy Society International Conference on corrosion of steels in CO₂*, 21 (1974) 257-271.

REFERENCES

- [21] A.M. Huntz, V. Bague, G. Beauplé, C. Hauta, C. Se´ve´rac, P. Lecour, X. Longaygue and F. Ropital, Effect of silicon on the oxidation resistance of 9% Cr steels, *Applied Surface Science*, 207 (2003) 255.
- [22] B. Li and B. Gleeson, *Oxidation of Metals*, 65 (2006) 101.
- [23] L. Lepingle, G. Louis, D. Allu´e, B. Lefebvre and V. Vandenberghe, *Corrosion Science*, 50 (2008).
- [24] J. Pir´on Abell´an, T. Olszewski, G.H. Meier, L. Singheiser and W.J. Quadackers, The oxidation behaviour of the 9% Cr steel P92 in CO₂-and H₂O-rich gases relevant to oxyfuel environments, *International Journal of Materials Research (Zeitschrift fr Metallkunde)*, 101 (2010) 287-299.
- [25] Z.G. Zheng and D.J. Young, *Oxidation of Metals*, 42 (1994) 136.
- [26] C. Anghel, E. Hrnlund, G. Hultquist and M. Limbck, Gas phase analysis of CO interactions with solid surfaces at high temperatures, *Applied Surface Science*, 233 (2004) 392-401.
- [27] J. Ehlers, D.J. Young, E.J. Smaardijk, A.K. Tyagi, H.J. Penkalla, L. Singheiser and W.J. Quadackers, Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments, *Corrosion Science*, 48 (2006) 3428-3454.
- [28] Q. Lu, G. Hultquist and T. Akermark, In situ SIMS Analysis of the initial oxidation of a commercial FeCrAl alloy in H₂O-O₂ gas at 600-850K, 12th Scandinavian Corrosion Congress & Eurocorr '92, (1992).
- [29] B. Ahmad and P. Fox, The effect of surface contamination on the transient oxidation of Ni-20Cr, *Materials at High Temperatures*, 17 265-270.
- [30] E. Park and M. Spiegel, Effects of heat treatments on near surface elemental profiles of Fe-15Cr polycrystalline alloy, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 40 (2005) 217-225.
- [31] H. Cheng, Role of transition metal oxides in metal dusting: density functional study, *AIChE J.*, 44 (1998) 188-196.
- [32] M.A. Van Daelen, M. Neurock and R.A. Van Santen, Reactivity of diatomic molecules on Cu(1 0 0), *Surface Science*, 417 (1998) 247-250.
- [33] K. Honkala and K. Laasonen, Oxygen molecule dissociation on the Al (1 1 1) surface, *Phys. Rev. Lett*, 84 (2000) 705-708.
- [34] D.C. Sorescu, First-principle calculations of the adsorption, diffusion and dissociation of CO molecule on the Fe (1 0 0) surface, *Phys. Rev. B*, 66 (2002).
- [35] C. Anghel and Q. Dong, A gas phase analysis technique applied to in-situ studies of gas-solid interactions, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 3440-3453.
- [36] Akermark, Hultquist and Grasj, Probabilities for oxygen exchange in O₂ in contact with a solid surface, *J. Trace and Microprobe Techniques* 14(2) (1996) 377-388.
- [37] C. Anghel, *Studies of Transport in Oxides on Zr-based Materials*, Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, (2004).
- [38] E. Hrnlund, Studies of dissociation of diatomic molecules with isotope spectroscopy, *Applied Surface Science*, 199 (2002) 195-210.
- [39] C. Anghel and G.L. Hultquist, M. , *Journal of Nuclear Materials*, 340:271 (2005).
- [40] G. Hultquist, B. Tveten, E. Hrnlund, M. Limbck and R. Haugsrud, *Oxidation of Metals*, 56:313 (2001).
- [41] Z. Tkei, H. Viehhaus and H.J. Grabke, Initial stages of oxidation of a 9CrMoV-steel: role of segregation and martensite laths, *Applied Surface Science*, 165 (2000) 23-33.
- [42] C. Leygraf and G. Hultquist, Initial oxidation stages on Fe---Cr(100) and Fe---Cr(110) surfaces, *Surface Science*, 61 (1976) 69-84.
- [43] J. Ferrante, NASA TN D-7786, (1974).
- [44] Greeff, Louw and Swart, The oxidation of industrial FeCrMo steel, *Corrosion Science*, 42 (2000) 1725-1740.
- [45] G. Hultquist and C. Leygraf, The initiation of selective oxidation of a ferritic stainless steel at low temperatures and oxygen pressures, *Corrosion Science*, 22 (1982) 331-346.

REFERENCES

- [46] M.G.C. Cox, B. McEnaney and V.D. Scott, Structure and growth of oxide on iron-chromium alloys, British Nuclear Energy Society International Conference on corrosion of steels in CO₂, (1974) 247-255.
- [47] A. Dhooge, S. Huysmans, B. Vandenberghe, J. Vekeman and C. Jochum, New 12%Cr-steel for tubes and pipes in power plants with steam temperatures up to 650°C, *Materials at High Temperatures* 23 (2006) 155–164.
- [48] F. Rouillard, L. Martinelli and J.C. Ruiz, Corrosion of 9Cr Steel in CO₂ at intermediate Temperature I: Mechanism of Void-Induced Duplex Oxide Formation, *Oxidation of Metals*, 77 (2011) 27-55.
- [49] Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy.
- [50] T.M. Duc, Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation, *Techniques de l'ingénieur*, P2625 1-31.
- [51] L. Martinelli, Mécanisme de corrosion de l'acier T91 par l'eutectique Pb-Bi utilisé comme matériau de cible de spallation. Importance pour les réacteurs hybrides., Thèse Université Paris VI, (2005).
- [52] A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, L.C. Borges and F. Jomard, First study of manganese diffusion in Cr₂O₃ polycrystals and thin films by SIMS, *Philosophical Magazine*, 87 (2007) 1921-1937.
- [53] L. Martinelli, Oxidation mechanism of an Fe-9Cr-1Mo steel by liquid Pb-Bi eutectic alloy at 470°C (Part II), *Corrosion Science*, 50 (2008) 2537-2548.
- [54] J. Töpfer, S. Aggarwal and R. Dieckmann, Point defects and cation tracer diffusion in (Cr_xFe_{1-x})₃-gO₄ spinels, *Solid State Ionics* 81 (1995) 251-266.
- [55] Backhaus-Ricoult, Dieckmann and B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, 90 (1986) 690-698.
- [56] Atkinson, O'Dwyer and Taylor, *Journal of materials science*, 18 (1983) 2371-2379.
- [57] L. Martinelli and F. Balbaud-Célérier, Modelling of the oxide scale formation on Fe-Cr steel during exposure in liquid lead-bismuth eutectic in the 450-600°C temperature range, *Materials and Corrosion* 62 (2011) 531-542.
- [58] J. Chivot, *Thermodynamique des produits de corrosion*, Collection Sciences & Techniques, (2004).
- [59] L. Martinelli, El Hassan, N. K. Guillot and C. Desgranges, Oxidation mechanism of Fe-9Cr steel: Comparison between steam/hydrogen environments and liquid lead bismuth alloy, (To be submitted).
- [60] M. Robbins, Magnetic properties and site distributions in the system FeCr₂O₄-Fe₃O₄, *J. Phys. Chem.*, (1971).
- [61] A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, F. Silva and F. Jomard, Diffusion of iron in Cr₂O₃: polycrystals and thin films, *Materials Science and Engineering: A*, 392 (2005) 254-261.
- [62] M. Es-souni and A. Mosser, AES study of the effect of segregated sulfur on the oxidation of an Fe-6%Si alloy surface., *Applied Surface Science*, 35 (1988) 219-226.
- [63] S.J. Roosendaal, *Passivation Mechanisms in the Initial Oxidation of Iron by Oxygen and Water Vapor*, Thesis, (1999).
- [64] R.I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, (1996).
- [65] J.F. O'Hanlon, *A user's Guide to Vacuum Technology*.
- [66] D. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, 1 (2008) 68-71.
- [67] R. Byron Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, (1960).
- [68] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, (1990).
- [69] Z. Tökei, K. Hennesen, H. Viehhaus and H.J. Grabke, Diffusion of chromium in ferritic and austenitic 9-20 wt%chromium steels, *Materials Sciences and Technology*, 16 (2000).

ANNEXES

ANNEXE 1 : SPECTROMETRIE A DECHARGE LUMINESCENTE

1 Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)

1.1 Présentation de la technique

La spectrométrie à décharge lumineuse à détection optique permet de déterminer le profil de concentration élémentaire en fonction de la profondeur d'abrasion. Cette technique est souvent utilisée pour déterminer l'épaisseur moyenne et la composition de film fin d'oxyde. Durant l'analyse, un plasma est généré dans la chambre d'analyse, en imposant une différence de potentiel entre l'anode de la lampe et la surface de l'échantillon (cathode) sous une pression d'argon contrôlée. Les ions positifs générés par le plasma bombardent alors la surface de l'échantillon et arrachent les atomes qui la compose. Ces derniers se retrouvent alors dans le plasma sous forme excités et émettent de la lumière lorsqu'ils reviennent à leur état fondamental. La lumière collectée, caractéristique de l'atome émetteur, est alors analysée afin de déterminer le profil de concentration. La Figure 140 présente un schéma des différents composants de l'appareil SDL.

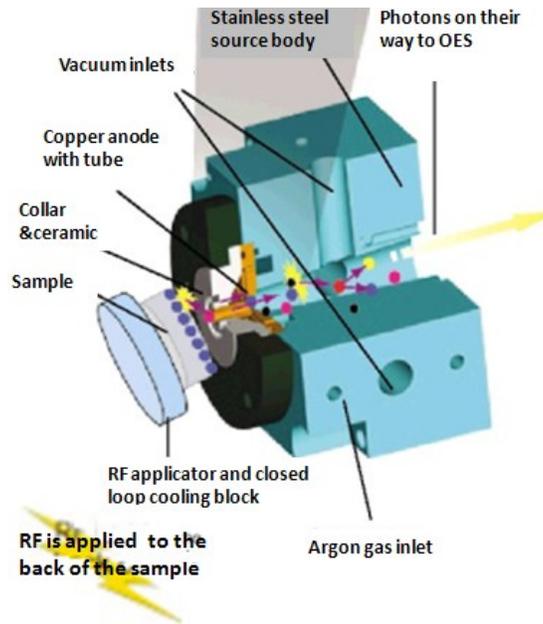


Figure 140 : Schéma d'un appareil SDL

La technique d'analyse SDL présente de nombreux avantages: une préparation d'échantillon simple, un temps d'analyse court, la détection possible de tous les éléments chimiques avec une forte sensibilité. De plus, il peut être souligné que la SDL permet l'établissement de profil sans nécessité de l'ultra-vide. Cependant, la technique présente également quelques inconvénients: la résolution latérale est très faible car la mesure analyse la surface d'un disque de 4mm de diamètre, la surface à analyser doit être plane et il faut préciser que l'analyse ne donne qu'une information élémentaire.

1.2 Quantification des éléments suite à l'analyse SDL

Les profils SDL sont obtenus en mesurant en continu les intensités d'émission au cours de la décharge lumineuse par des atomes excités.

Dans cette étude deux méthodes de quantification ont été réalisées :

La première méthode consiste à diviser l'intensité de tous les éléments par l'intensité totale de la lumière (F_i) pour corriger, du mieux possible, l'effet de la matrice sur le signal enregistré. Puis, la sensibilité de chaque élément a été déterminée en utilisant l'intensité du signal et le pourcentage atomique de l'élément dans la matrice de référence. En utilisant cette procédure, un profil de concentration élémentaire en fonction du temps d'abrasion peut être déterminé. Même si cette méthode de quantification n'est pas courante, il a été observé que le pourcentage atomique du fer dans la magnétite est compris entre 40% et 50%, ce qui est en bon accord avec la fraction atomique réelle qui est de 43%. Cependant il peut être souligné que cette méthode de quantification présente un inconvénient majeur : aucune quantification des éléments qui ne sont pas présents dans la matrice ne peut être réalisée. Dans cette étude, aucune quantification de l'oxygène n'a pu être réalisée par cette méthode.

La seconde méthode de quantification consiste à utiliser le logiciel de quantification lié à l'appareil SDL . Pour cela un étalonnage préalable avec des étalons de compositions proches des oxydes et de la matrice analysée est nécessaire. En utilisant cette procédure, un profil de concentration élémentaire en fonction de la profondeur d'abrasion peut être déterminé.

1.3 Paramètres expérimentaux liés à l'analyse SDL

L'appareil SDL utilisé est un Horiba Scientific Profiler 2, dont les profils d'analyses ont été obtenus en mesurant l'intensité d'émission des différents constituant en fonction du temps d'abrasion. La surface analysée est un cratère de 4 mm de diamètre comme présenté sur la Figure 141.

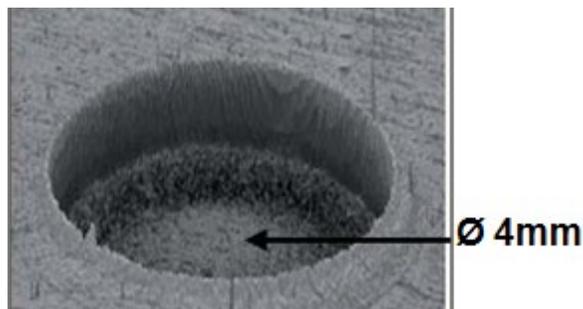


Figure 141 : Cratère formé sur l'échantillon suite à l'analyse SDL

Les paramètres expérimentaux utilisés lors des analyses SDL sont les suivants:

- *Pression: 850 Pa;*
- *Puissance: 50 W;*
- *Module: 7 V;*
- *Phase: 4 V;*
- *Éléments sélectionnés: Si, Ni, Fe, Mo, Al, Cr, Cu, Mn, Co, P, V, B, W, S, N, O, C.*
- *Temps de balayage: 120 s;*
- *Temps de mesure: variable selon les épaisseurs des oxydes estimées*

1.4 Caractéristique des profils SDL

1.4.1 Profils SDL classique

Le profil SDL présente le pourcentage atomique des éléments présent en surface en fonction du temps d'abrasion. La Figure 142 présente un profil type obtenu suite à une analyse SDL en utilisant la première méthode de quantification décrite précédemment.

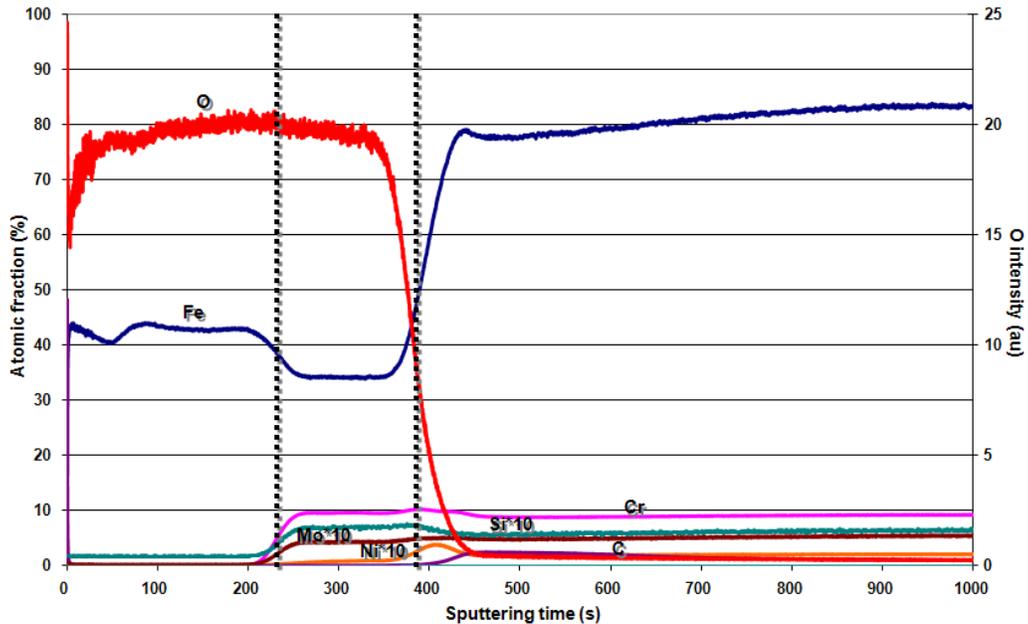


Figure 142 : Profil SDL d'un échantillon Fe-9Cr oxydé 322h sous CO₂ contenant 70µbar d'O₂

L'oxygène n'est pas quantifié par la méthode1, cependant l'intensité du signal donne une information sur sa répartition en profondeur.

Les interfaces des différentes couches analysées sont déterminées à partir des points d'inflexion du signal élémentaire. A proximité de la surface, il est observé que le point d'inflexion du signal de chrome est aligné avec celui du fer : ceci indique sûrement une interface entre deux oxydes caractérisés par des teneurs en chrome et fer différentes. Plus profondément dans le substrat, il est observé un alignement des points d'inflexion associés aux éléments Fe, Co et O, ce qui indique sûrement la présence de l'interface métal-oxyde.

1.4.2 Exigences de l'analyse SDL: une surface plane et homogène

Une condition nécessaire pour réaliser des analyses SDL est la présence d'une surface plane de composition homogène. L'analyse du cratère obtenu suite à l'analyse SDL est un bon moyen de vérifier la qualité de l'analyse.

L'exemple suivant présente l'analyse SDL de deux échantillons: le premier présente un oxyde homogène sur une surface plane alors que le second présente un oxyde inhomogène caractérisé par la présence de nombreux nodules.

1.4.2.1 Profil SDL d'un oxyde homogène

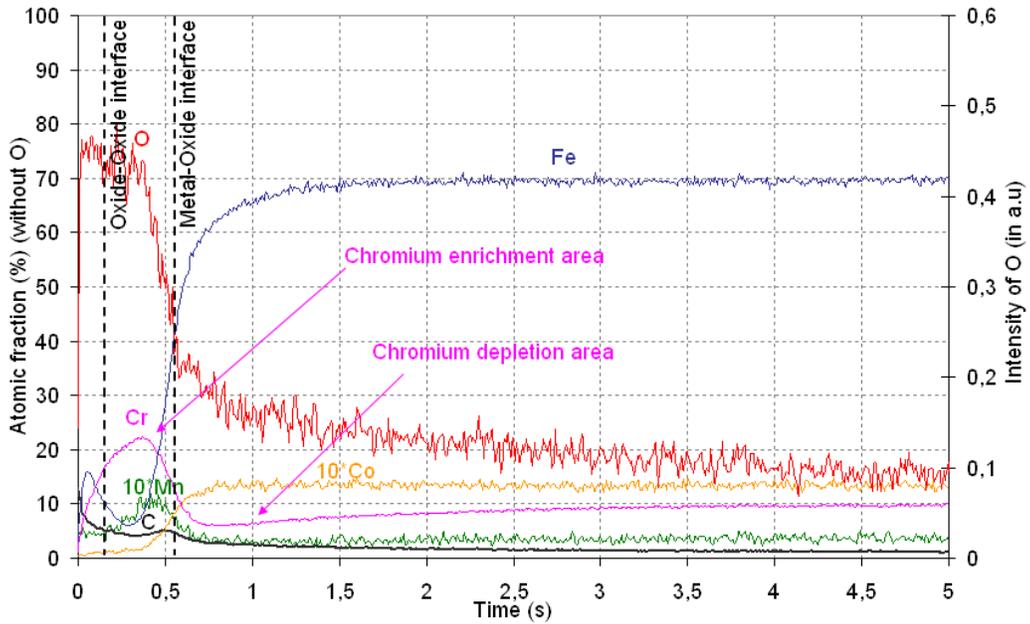


Figure 143 : Profil SDL d'une surface homogène

Le profil SDL montre qu'il y a une zone d'enrichissement en chrome suivie d'une zone de déplétion en chrome. L'intensité de O apparaît très importante dans les premiers instants d'abrasion puis diminue significativement après 0,5 secondes d'abrasion, ce qui est en bon accord avec le fait que le matériau soit oxydé. Le profil du cratère obtenu suite à l'analyse SDL est présenté en Figure 144.

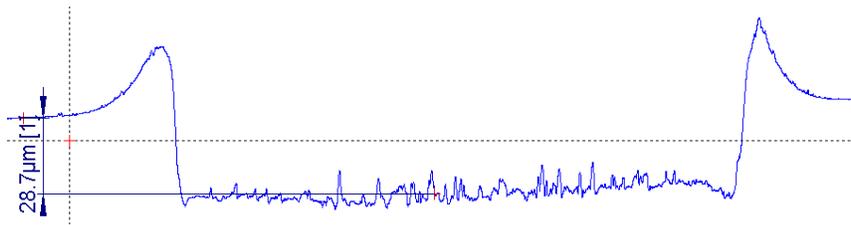


Figure 144 : Profil du cratère obtenu suite à l'analyse SDL d'une surface homogène

Le fond du cratère est assez plat et caractérisé par une rugosité négligeable.

1.4.2.2 Profil SDL d'un oxyde hétérogène présentant des nodules d'oxydes

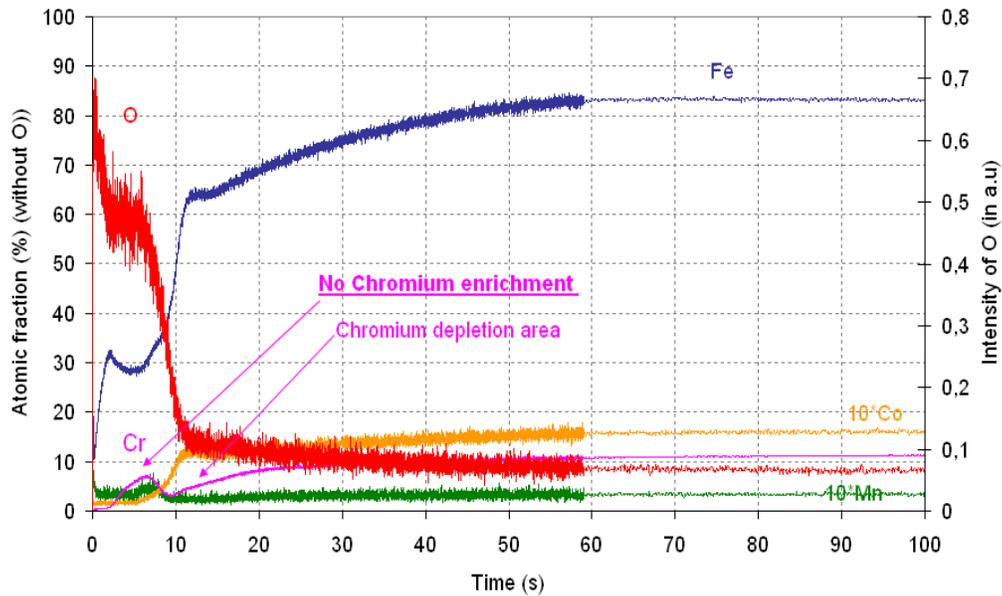


Figure 145 : Profil SDL d'une surface hétérogène

Ce profil SDL montre qu'il y a une zone de déplétion en chrome et aucun enrichissement associé. Il peut être proposé un problème survenu lors de l'analyse. Afin de déterminer l'origine de ce problème, un profil du cratère, présenté sur la Figure 146, a été réalisé.

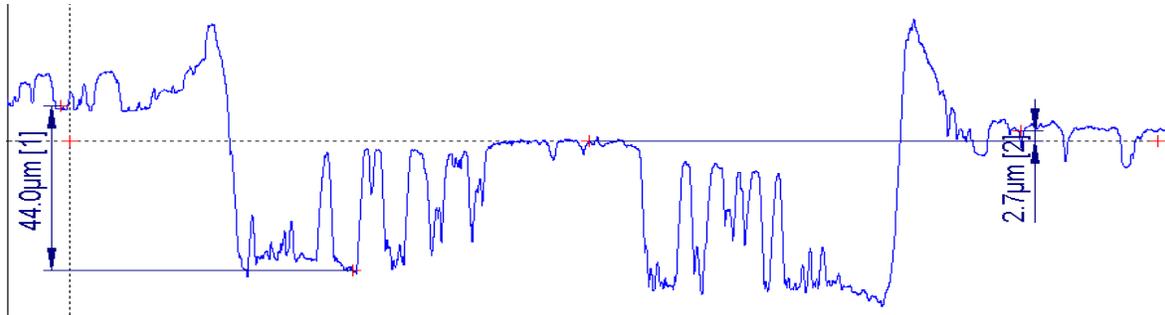


Figure 146 : Profil du cratère obtenu suite à l'analyse SDL d'une surface hétérogène

Le profil du cratère révèle une abrasion inhomogène probablement due à la présence des nodules d'oxyde épais en surface. Ainsi, l'abrasion SDL ne corrige pas les hétérogénéités de surface et s'effectue uniformément sur toute la surface. Les nodules d'oxyde épais présents en surface sont encore visibles au fond du cratère après abrasion. Dans ces conditions, aucun profil élémentaire correct ne peut être obtenu.

1.5 Vitesse d'abrasion dans l'oxyde

Il a été observé que la vitesse d'abrasion dépend de la nature du substrat. En conséquence, pour déterminer l'épaisseur de l'oxyde à partir de la vitesse d'abrasion, il convient de faire une calibration.

Dans ce but, un standard de Fe_3O_4 a été utilisé. Deux analyses SDL ont été réalisées: la première est menée dans le but d'identifier la position de l'interface métal-oxyde, et la seconde est réalisée jusqu'à cette interface. Puis, la profondeur du cratère et le temps d'abrasion permettent de déterminer précisément la vitesse d'abrasion dans l'oxyde.

1.5.1 Détermination de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{2,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$

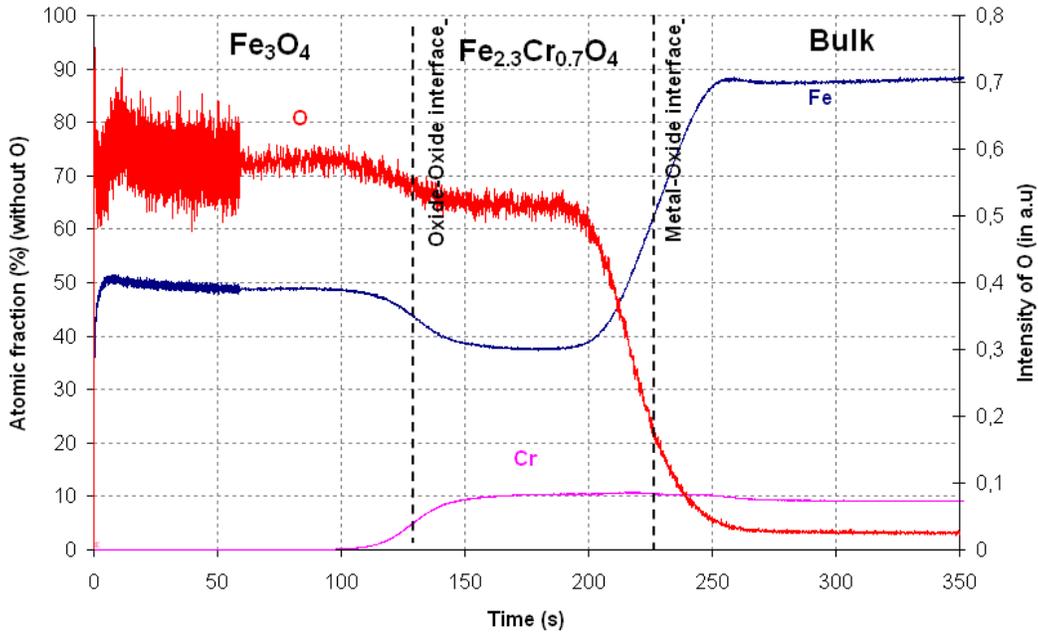


Figure 147: Profil SDL d'un échantillon standard de Fe-9Cr oxydé sous CO_2

D'après le profil présenté sur la Figure 147, l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{2,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$ apparaît après environ 130secondes d'abrasion. Sur la Figure 148 est présenté le profil du cratère.

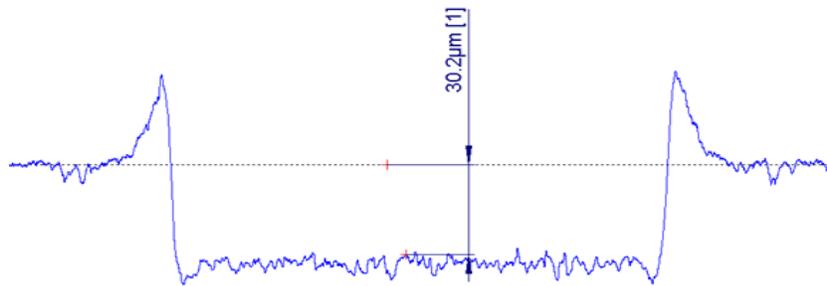


Figure 148 : Profil du cratère SDL de l'échantillon standard de Fe-9Cr oxydé sous CO_2

La profondeur du cratère peut-être estimée à environ 30µm.

1.5.2 Vitesse d'abrasion dans l'oxyde

Une analyse SDL jusqu'à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{2,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$ a été réalisée. La Figure 149 présente le profil SDL obtenu.

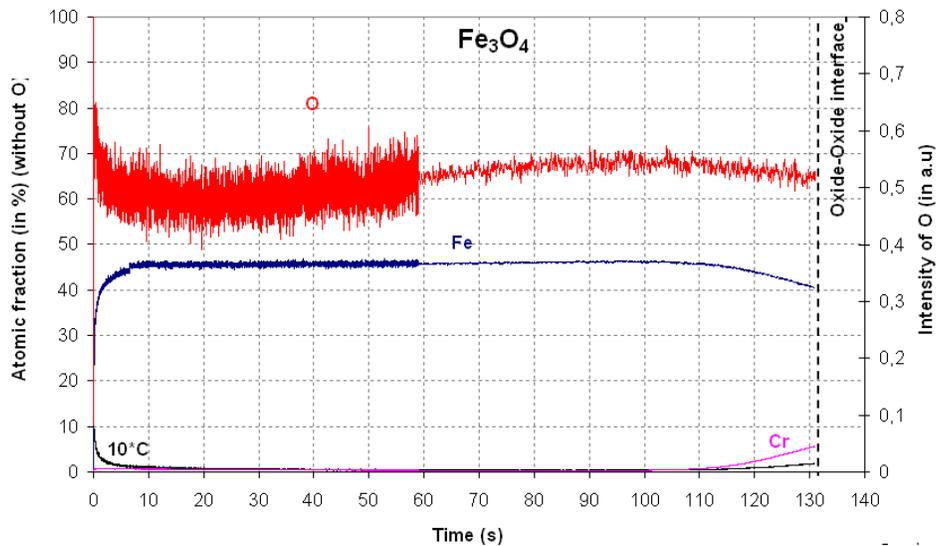


Figure 149: Profil SDL de l'échantillon analyse jusqu'à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{2,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$

La Figure 150 présente le profil du cratère.

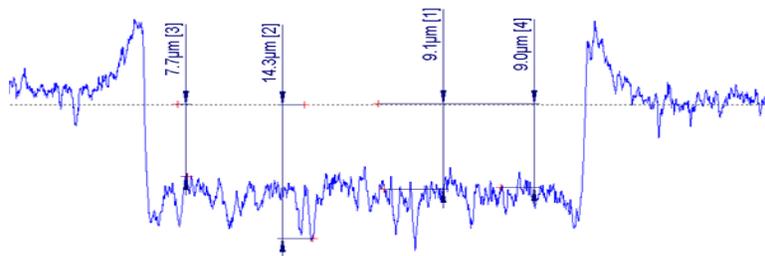


Figure 150 : Profil du cratère SDL suite à l'analyse de l'échantillon jusqu'à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_{2,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$

La profondeur du cratère peut-être estimée à environ $9\mu\text{m}$.

La vitesse d'abrasion dans l'oxyde peut être déterminée via la relation suivante:

$$v_{\text{abrasion}}^{\text{oxyde}} = \frac{e}{t}$$

Avec:

$v_{\text{abrasion}}^{\text{oxyde}}$: vitesse d'abrasion dans l'oxyde ($\mu\text{m/s}$)

e: profondeur du cratère (μm)

t: temps d'abrasion (s)

d'où:

$$v_{\text{abrasion}}^{\text{oxyde}} = 9/131$$

$$v_{\text{abrasion}}^{\text{oxyde}} = 0,074 \mu\text{m/s}$$

Dans les conditions d'analyse utilisées, la vitesse d'abrasion dans l'oxyde peut être estimée à environ $0,074 \mu\text{m/s}$ [$4,4 \mu\text{m/min}$].

1.5.3 Vitesse d'abrasion dans la matrice

En considérant la vitesse d'abrasion dans $\text{Fe}_{2,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_4$ égale à celle dans Fe_3O_4 , l'épaisseur de l'oxyde peut être estimée par:

$$h = v_{\text{abrasion}}^{\text{oxyde}} * t$$

avec:

h: épaisseur de la couche d'oxyde

$v_{\text{abrasion}}^{\text{oxyde}}$: vitesse d'abrasion dans l'oxyde

t: temps d'abrasion dans l'oxyde

D'après la Figure 147, le temps d'abrasion dans l'oxyde est de 225 secondes.

D'où:

$$h = 0,074 * 225$$

$$h = 16,65 \mu\text{m}$$

La vitesse d'abrasion dans la matrice peut être calculée par la relation:

$$v_{\text{abrasion}}^{\text{matrice}} = \frac{d - h}{t^{\text{matrice}}}$$

Avec:

$v_{\text{abrasion}}^{\text{matrice}}$: vitesse d'abrasion dans la matrice

d: profondeur d'abrasion totale

h: épaisseur de l'oxyde

t^{matrice} : temps d'abrasion dans la matrice

D'où:

$$v_{\text{abrasion}}^{\text{matrice}} = \frac{30,2 - 16,65}{360 - 225}$$

$$v_{\text{abrasion}}^{\text{matrice}} = 0,1 \mu\text{m/s}$$

Ainsi, dans les conditions d'analyses, la vitesse d'abrasion dans la matrice métallique peut-être estimée à **0,1 $\mu\text{m/s}$ [6 $\mu\text{m/min}$]**. Il peut être souligné que la vitesse d'abrasion dans du substrat métallique est plus importante que celle dans l'oxyde et que $v_{\text{abrasion}}^{\text{matrice}} = 1,35 * v_{\text{abrasion}}^{\text{oxyde}}$.

ANNEXE 2 : SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

2 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

2.1 Présentation de la technique

La Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique spécifique à l'analyse de l'extrême surface. La technique consiste à déterminer l'énergie de liaisons des électrons issus des niveaux de cœurs des atomes émis par effet photoélectrique suite à l'irradiation par un rayonnement X. Suite à l'interaction entre un rayon X incidents d'énergie $h\nu$ et une surface, les atomes sont ionisés et émettent des électrons provenant des niveaux de cœur et appelés photoélectrons.

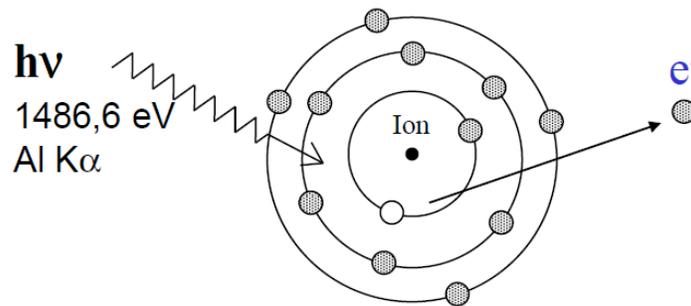


Figure 151 : Principe de l'analyse XPS

Connaissant l'énergie cinétique des photoélectrons émis ainsi que l'énergie des photons incidents, il est possible de calculer l'énergie de liaison des photoélectrons émis par la relation suivante :

$$h\nu = E_c + E_L \text{ avec } h\nu, E_c, E_L$$

L'énergie de liaison des photoélectrons étant caractéristique de la nature de l'élément chimique dont il provient, cette technique permet donc d'identifier la nature des atomes présents en surface.

Lorsque qu'un atome est engagé dans une liaison chimique, les niveaux d'énergie de ces électrons de valence sont modifiés. Ces modifications sont également perceptibles sur les niveaux d'énergie des électrons de cœurs du fait des interactions coulombiennes existantes entre les différentes couches électroniques. Ainsi, une faible variation d'énergie de liaison d'un électron de cœur peut être représentative d'une liaison chimique engagée par cet atome et donc son environnement chimique.

En raison des faibles valeurs du libre parcours moyen inélastiques des photoélectrons dans un solide, la profondeur analysée par XPS est d'environ 5 nm [50] pour un angle d'émergence des photoélectrons de 90° par rapport à la surface de l'échantillon. Des analyses angulaires permettent de réduire la profondeur d'analyse.

2.2 Présentation de l'installation

2.2.1 Dispositif expérimental

L'appareil utilisé est un spectromètre ThetaProbe. La source des rayons X incidents est la raie $K\alpha$ monochromatée de l'aluminium d'une énergie de 1486eV. La surface latérale analysée est un disque de diamètre 400 μ m. La Figure 152 présente une photo de l'installation utilisée.

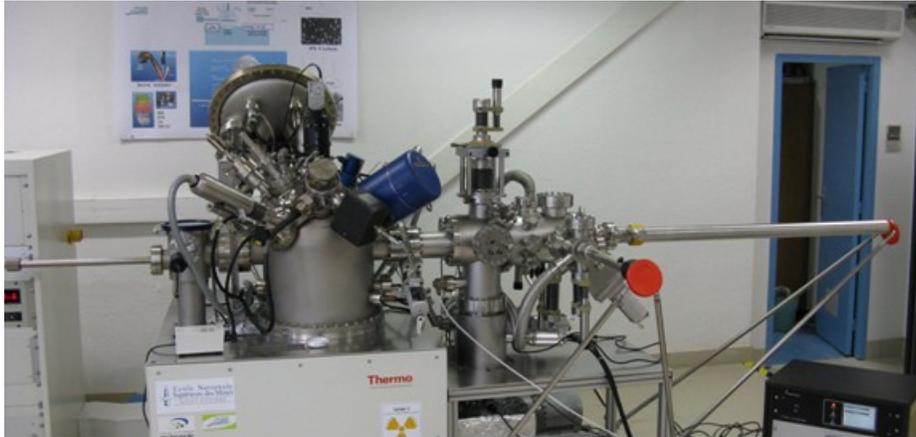


Figure 152 : Machine de Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Le dispositif permet de réaliser des analyses angulaires sans pivoter l'échantillon. Des cages de détections pour différents angles de collections des photoélectrons sont présentes au sein du détecteur. L'avantage principal de ce système est d'assurer que lors des analyses angulaires la même zone (à des profondeurs différentes) est analysée. Cependant, du fait de la division de la collection des photoélectrons selon l'angle de provenance, l'analyse est longue.

2.2.2 L'échantillonnage

Les échantillons utilisés dans cette étude sont des disques de 10 mm de diamètre et de 0,4mm d'épaisseur. Ils sont polis manuellement jusqu'à la pâte diamantée 1 μ m puis dégraissés aux ultrasons dans un mélange d'acétone et d'éthanol (1:1).

L'échantillon est placé sur un porte échantillon équipé d'une platine chauffante permettant la réalisation d'analyse à différentes températures. Un thermocouple placé en surface de l'échantillon permet de contrôler la température lors de l'analyse. La Figure 153 présente une photo d'un échantillon placé sur le porte échantillon avant son introduction dans la chambre XPS.



Figure 153 : Echantillon placé sur le porte échantillon avant son introduction dans la chambre XPS

2.2.3 Système d'oxydation in-situ

Afin d'analyser les premières couches d'oxyde formés sous différentes phases gazeuses (O_2 et CO_2) à de fortes pressions totales (10^{-4} mbar $< P < 10^{-5}$ mbar), une chambre d'oxydation annexe reliée à la chambre d'analyse XPS a été développée. La chambre d'oxydation permet via l'établissement d'une microfuite et d'un système de pompage de créer un flux permanent de gaz lors de l'essai. Le système de chauffe est assuré par des parois réfléchissantes, permettant d'assurer la chauffe de la phase gazeuse.

Suite au test d'oxydation réalisé, l'échantillon est transféré directement (sans contact avec l'atmosphère) vers la chambre d'analyse XPS. La Figure 154 présente une photo de la chambre d'oxydation.



Figure 154 : Chambre annexe d'oxydation reliée à la chambre d'analyse XPS

2.3 Nature des essais réalisés

La technique d'analyse XPS a été utilisée pour déterminer la nature des premières couches d'oxyde formées, et plus précisément des premières liaisons chimiques formées en fonction des environnements d'expositions.

L'utilisation du mode analyse angulaire a permis d'étudier l'évolution de la nature des liaisons en fonction de la profondeur d'analyse et ainsi de mettre en évidence la présence de systèmes de couches stratifiées. Le Tableau 30 présente les différentes campagnes d'essais menées dans le cadre de cette étude.

Référence des essais	Pression (mbar)	Températures	Installation
Recuit sous Vide Chapitre3-partie 3.4.2	10^{-9} mbar	25°C	Chambre d'analyses XPS
		de 25 à 550°C avec une rampe à 2°C/min	
		550°C	
Oxydation sous O_2 Chapitre3- partie 3.4.3	10^{-5} mbar	330°C	Chambre annexe d'oxydation + transfert vers chambre d'analyses XPS
Oxydation sous CO_2 Chapitre3- partie 3.4.4	10^{-5} mbar	330°C	

Tableau 30 : Campagne d'analyses XPS présentées dans le chapitre3

3 Quantification des éléments suite aux essais XPS

3.1 Méthodologies

L'observation des spectres XPS permet d'obtenir une information qualitative sur la nature des éléments présents en surface. La quantification de ces éléments nécessite la décomposition des pics identifiés en contributions correspondant à un environnement chimique de l'élément considéré. Ce traitement est réalisé via le logiciel Avantage.

La méthode utilisée pour quantifier les signaux issus de l'analyse XPS est la suivante:

1. Réaliser l'analyse XPS
2. Tracer les spectres et identifier les éléments chimiques associés aux pics
3. Décomposer le pic en contributions associées à un environnement chimique de l'élément considéré
4. Dégager une tendance sur l'évolution des signaux
5. Proposer un modèle de couches qui suit la tendance
6. Ecrire les équations des intensités des signaux en fonction du modèle considéré (obtention d'un système avec plus d'inconnues que d'équations)
7. Résoudre le système d'équation:
 - Soit en utilisant les résultats obtenus sur un étalon analysé dans les mêmes conditions que l'échantillon étudié;
 - Soit en utilisant des données obtenues par analyse angulaire de l'échantillon.

Remarque: ces deux techniques permettent d'ajouter une équation au système (déterminé en 5) sans ajouter de nouvelles inconnues

3.2 Application : quantification des éléments présents dans l'oxyde natif du Fe-12Cr à température ambiante

3.2.1 Modèle de l'oxyde natif : film continu et homogène

Suite à l'analyse de l'oxyde natif à température ambiante (chapitre 3-partie 3.4.1), on peut proposer le modèle simple suivant:



Figure 155 : Modèle de l'oxyde natif composé d'un film continu et homogène

Les hypothèses relatives au modèle sont les suivantes:

- Couche d'oxyde native homogène, uniforme d'épaisseur d ;
- On considère que la couche de carbone de pollution affecte tous les signaux provenant de l'oxyde natif de la même manière.

On peut alors écrire les équations des intensités des signaux du modèle (étape 5):

3.2.1.1 Signaux provenant de la couche d'oxyde

$$\begin{aligned}
 I_{\text{Feoxydé}}^{0 \rightarrow d} &= \int_0^d F * T * n_{\text{Feoxydé}} * \left(\frac{\partial \sigma_{\text{Fe},nlj} \Delta \Omega}{\partial \Omega} \right) * \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{\text{oxyde}}^{\text{Fe}} \cos \theta}\right) dz \\
 I_{\text{Feoxydé}}^{0 \rightarrow d} &= \left[F * T * n_{\text{Feoxydé}} * \sigma_{\text{Fe},nlj} * (-\lambda_{\text{oxyde}}^{\text{Fe}} \cos \theta) * \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{\text{oxyde}}^{\text{Fe}} \cos \theta}\right) \right]_0^d \\
 I_{\text{Feoxydé}}^{0 \rightarrow d} &= F * T * n_{\text{Feoxydé}} * \sigma_{\text{Fe},nlj} * \lambda_{\text{oxyde}}^{\text{Fe}} \cos \theta * (1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{\text{oxyde}}^{\text{Fe}} \cos \theta}\right)) \quad (1)
 \end{aligned}$$

De la même manière, on peut écrire dans l'oxyde l'intensité du signal de Cr oxydé.

$$I_{\text{Croxidé}}^{0 \rightarrow d} = F * T * n_{\text{Croxidé}} * \sigma_{\text{Cr},nlj} * \lambda_{\text{oxyde}}^{\text{Cr}} \cos \theta * (1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{\text{oxyde}}^{\text{Cr}} \cos \theta}\right)) \quad (2)$$

3.2.1.2 Signaux provenant de la matrice

$$I_{\text{Femétal}}^{d \rightarrow \infty} = \int_d^{\infty} F * T * n_{\text{Femétal}} * \left(\frac{\partial \sigma_{\text{Fe},nlj} \Delta \Omega}{\partial \Omega} \right) * \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} \cos \theta}\right) dz$$

Avec $\lambda_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$, libre parcours moyen de l'électron provenant du fer. La valeur de cette constante dépend de la matrice dans laquelle se déplace l'électron.

On en déduit alors que $\lambda_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$ vaut $\lambda_{\text{métal}}^{\text{Fe}}$ si l'électron se déplace dans la matrice de Fe-12Cr et $\lambda_{\text{oxyde}}^{\text{Fe}}$ si l'électron se déplace dans l'oxyde. En effet, même si on analyse les signaux provenant de la matrice de Fe-12Cr, ces derniers sont obligés de traverser la couche d'oxyde pour rejoindre l'analyseur.

$$\text{D'où: } I_{\text{Femétal}}^{d \rightarrow \infty} = \int_d^{\infty} F * T * n_{\text{Femétal}}^{VM12} * \left(\frac{\partial \sigma_{\text{Fe},nlj} \Delta \Omega}{\partial \Omega} \right) * \exp\left(\frac{-z - d + d}{\lambda_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} \cos \theta}\right) dz$$

$$I_{\text{Femétal}}^{d \rightarrow \infty} = F * T * n_{\text{Femétal}}^{VM12} * \sigma_{\text{Fe},nlj} * \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{\text{oxyde}}^{\text{Fe}} \cos \theta}\right) \int_d^{\infty} \exp\left(\frac{-(z - d)}{\lambda_{\text{métal}}^{\text{Fe}} \cos \theta}\right) dz$$

$$I_{Femetal}^{d \rightarrow \infty} = F * T * n_{Femetal}^{VM12} * \sigma_{Fe,nlj} * \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{oxyde}^{Fe} \cos \theta}\right) \left[-\lambda_{metal}^{Fe} \cos \theta \exp\left(\frac{-(z-d)}{\lambda_{metal}^{Fe} \cos \theta}\right) \right]_d^{\infty}$$

$$I_{Femetal}^{d \rightarrow \infty} = F * T * n_{Femetal}^{VM12} * \sigma_{Fe,nlj} * \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{oxyde}^{Fe} \cos \theta}\right) * \lambda_{metal}^{Fe} \cos \theta \quad (3)$$

L'écriture des intensités relatives aux modèles fixés nous permettent d'écrire le système suivant:

$$I_{Feoxyde}^{0 \rightarrow d} = F * T * n_{Feoxyde} * \sigma_{Fe,nlj} * \lambda_{oxyde}^{Fe} \cos \theta * \left(1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{oxyde}^{Fe} \cos \theta}\right)\right) \quad (1)$$

$$I_{Croxyde}^{0 \rightarrow d} = F * T * n_{Croxyde} * \sigma_{Cr,nlj} * \lambda_{oxyde}^{Cr} \cos \theta * \left(1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{oxyde}^{Cr} \cos \theta}\right)\right) \quad (2)$$

$$I_{Femetal}^{d \rightarrow \infty} = F * T * n_{Femetal}^{VM12} * \sigma_{Fe,nlj} * \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{oxyde}^{Fe} \cos \theta}\right) * \lambda_{metal}^{Fe} \cos \theta \quad (3)$$

Avec:

$I_{Feoxyde}^{0 \rightarrow d}$: Aire du pic du niveau $2p^{3/2}$ du fer oxydé

→ Obtenus sur le spectre XPS via le logiciel Avantages

$I_{Croxyde}^{0 \rightarrow d}$: Aire du pic du niveau $2p$ du chrome oxydé

→ Obtenus sur le spectre XPS via le logiciel Avantages

$I_{Femetal}^{d \rightarrow \infty}$: Aire du pic du niveau $2p$ du fer métal

→ Obtenus sur le spectre XPS via le logiciel Avantages

$\sigma_{Fe,nlj}$: Sensibilité du niveau nlj de l'élément Fe

→ Constante présente dans les techniques de l'ingénieur [50]

$\sigma_{Cr,nlj}$: Sensibilité du niveau nlj de l'élément Cr

→ Constante présente dans les techniques de l'ingénieur [50]

λ_{oxyde}^{Cr} : Libre parcours moyen de l'électron provenant du chrome et se déplaçant dans la matrice oxyde

→ Constante à déterminer par la méthode de Tanuma, Powell, Penn (TPP2M) [2]

λ_{oxyde}^{Fe} : Libre parcours moyen de l'électron provenant du fer et se déplaçant dans la matrice oxyde

→ Constante à déterminer par la méthode de Tanuma, Powell, Penn (TPP2M) [2]

λ_{metal}^{Fe} : Libre parcours moyen de l'électron provenant du fer et se déplaçant dans la matrice métallique

→ Constante à déterminer par la méthode de Tanuma, Powell, Penn (TPP2M) [2]

$\cos \theta$: $\cos 50$ (spécifique à la machine)

$n_{Femetal}^{VM12}$: Fraction molaire de fer présent dans le Fe-12Cr

F*T: flux de photons (F)* fonction de transmission de l'analyseur² (T)
 → Inconnue dépendant de la machine et des conditions d'analyses

$n_{Croxydé}$: Fraction molaire de chrome oxydé présent dans la couche d'oxyde
 → Inconnue à déterminer

$n_{Feoxydé}$: Fraction molaire de fer oxydé présent dans la couche d'oxyde
 → Inconnue à déterminer

D: Epaisseur de la couche d'oxyde analysée
 → Inconnue à déterminer

On a donc un système de 3 équations, à 4 inconnues

3.2.1.3 Signaux provenant d'un étalon de fer

Déterminons alors l'intensité d'un étalon de fer analysé dans les mêmes conditions que le matériau d'étude (étape 6 de la méthode). Cet étalon a été préalablement abrasé afin d'éliminer la couche d'oxyde présente en surface.



On peut écrire:

$$I_{Femetal}^{0 \rightarrow \infty} = \int_0^{\infty} F * T * n_{Femetal}^{etalon} * \left(\frac{\partial \sigma_{Fe,nlj} \Delta \Omega}{\partial \Omega} \right) * \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{metal}^{Fe} \cos \theta} \right) dz$$

$$I_{Femetal}^{0 \rightarrow \infty} = F * T * n_{Femetal}^{etalon} * \sigma_{Fe,nlj} * \lambda_{metal}^{Fe} \cos \theta \tag{4}$$

3.2.1.4 Système d'équations et résolution

On obtient finalement le système suivant:

² La fonction de transmission de l'analyseur (T) intègre l'efficacité du détecteur variant avec le temps

$$I_{Feoxydé}^{0 \rightarrow d} = F * T * n_{Feoxydé} * \sigma_{Fe,nlj} * \lambda_{oxyde}^{Fe} \cos \theta * (1 - \exp(\frac{-d}{\lambda_{oxyde}^{Fe} \cos \theta})) \quad (1)$$

$$I_{Croxydé}^{0 \rightarrow d} = F * T * n_{Croxydé} * \sigma_{Cr,nlj} * \lambda_{oxyde}^{Cr} \cos \theta * (1 - \exp(\frac{-d}{\lambda_{oxyde}^{Cr} \cos \theta})) \quad (2)$$

$$I_{Femétal}^{d \rightarrow \infty} = F * T * n_{Femétal}^{VM12} * \sigma_{Fe,nlj} * \exp(\frac{-d}{\lambda_{oxyde}^{Fe} \cos \theta}) * \lambda_{métalVM12}^{Fe} \cos \theta \quad (3)$$

$$I_{Femétal}^{0 \rightarrow \infty} = F * T * n_{Femétal}^{étalon} * \sigma_{Fe,nlj} * \lambda_{métal}^{Fe} \cos \theta \quad (4)$$

Avec:

$$I_{Feoxydé}^{0 \rightarrow d} : 45442; I_{Croxydé}^{0 \rightarrow d} : 961; I_{Femétal}^{d \rightarrow \infty} : 6683,48; I_{Femétalétalon}^{0 \rightarrow \infty} : 261019$$

$$\sigma_{Fe,nlj} : 16,42; \sigma_{Cr,nlj} : 11,67$$

$$\lambda_{oxyde}^{Cr} : 18,56 \text{ \AA}; \lambda_{oxyde}^{Fe} : 16,48 \text{ \AA}; \lambda_{métalVM12}^{Fe} : 13,67^3 \text{ \AA}; \lambda_{métaletalon}^{Fe} : 13,65 \text{ \AA}$$

$\cos \theta$: $\cos 50$ (spécifique à la machine)

$$n_{Femétal}^{VM12} : 0,83$$

La résolution du système par substitution nous donne:

$$(4) \rightarrow F * T = \frac{I_{Femétal}^{0 \rightarrow \infty}}{n_{Femétal}^{étalon} * \sigma_{Fe,nlj} * \lambda_{métal}^{Fe} \cos \theta} \quad \text{Soit: } \mathbf{F * T = 1811,75}$$

$$(3) \rightarrow d = \lambda_{oxyde}^{Fe} \cos \theta \ln\left(\frac{F * T * n_{Femétal}^{VM12} * \sigma_{Fe,nlj} * \lambda_{métalVM12}^{Fe} \cos \theta}{I_{Femétal}^{d \rightarrow \infty}}\right) \quad \text{Soit: } \mathbf{d = 3,69 \text{ nm}}$$

$$(2) \rightarrow n_{Croxydé} = \frac{I_{Croxydé}^{0 \rightarrow d}}{F * T * \sigma_{Cr,nlj} * \lambda_{oxyde}^{Cr} \cos \theta * (1 - \exp(\frac{-d}{\lambda_{oxyde}^{Cr} \cos \theta}))} \quad \text{Soit: } \mathbf{n_{Croxydé} = 0,00399}$$

$$(1) \rightarrow n_{FeOxydé} = \frac{I_{Feoxydé}^{0 \rightarrow d}}{F * T * \sigma_{Fe,nlj} * \lambda_{oxyde}^{Fe} \cos \theta * (1 - \exp(\frac{-d}{\lambda_{oxyde}^{Fe} \cos \theta}))} \quad \text{Soit: } \mathbf{n_{Feoxydé} = 0,148}$$

³ Utilisation de la loi des mélanges pour la détermination de $\lambda_{métalVM12}^{Fe}$ car Fe-12Cr est un alliage

Finalement, le modèle considéré nous donne:

$$\begin{aligned}
 n_{\text{Feoxyde}} &= 0.148 \\
 n_{\text{Croxyde}} &= 0,00399 \\
 d &= 3,69 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

La quantification associée au système oxyde natif défini par le modèle film uniforme permet d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde native à 3,69 nm. Ceci est en accord avec le fait que l'on observe les contributions des éléments métalliques dans le spectre de l'analyse de l'oxyde natif.

Cependant, on peut faire remarquer que le modèle "couche d'oxyde native uniforme" ne prend pas en considération la couche de carbone de pollution mise en évidence dans le chapitre3-partie 3.4.1. Or, cette couche de carbone de pollution atténue également le signal émis par le fer provenant de la matrice et détecté par le capteur d'électrons. On en déduit donc que l'épaisseur de la couche d'oxyde déterminée par ce modèle est surévaluée et que les teneurs en chrome et fer au sein de l'oxyde sont sous-estimées.

3.2.2 Modèle de l'oxyde natif : présence d'une couche de carbone de pollution et d'un film continu et homogène d'oxyde

Un modèle prenant en compte une couche de carbone de pollution de 1 nm d'épaisseur a été posé afin d'estimer l'épaisseur et les teneurs en chrome et fer au sein de l'oxyde natif.

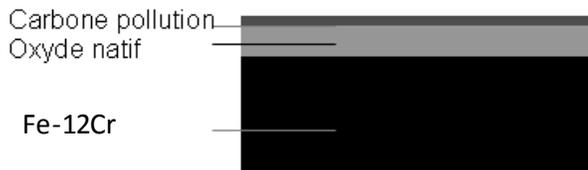


Figure 156: Modèle considéré

En considérant l'atténuation du signal de fer métallique provenant de la matrice par une couche de carbone de pollution de 1 nm d'épaisseur on peut déduire de l'équation 3:

$$d_{\text{oxyde}} = \lambda_{\text{oxyde}}^{\text{Fe}} \cos \theta * \left(\frac{-d_{\text{carbone}}}{\lambda_{\text{carbone}}^{\text{Fe}} * \cos \theta} + \ln \left(\frac{F * T * n_{\text{Fe métal}}^{\text{VM12}} * \sigma_{\text{Fe}, n_{\text{lj}}} * \lambda_{\text{métal VM12}}^{\text{Fe}} \cos \theta}{I_{\text{Fe métal}}^{d \rightarrow \infty}} \right) \right)$$

Soit une épaisseur de couche d'oxyde d_{oxyde} de 2,99 nm.

- Composition de la couche d'oxyde native:

$$\frac{n_{FeOxydé}}{n_{FeOxydé} + n_{CrOxydé}} = \frac{0,148}{0,148 + 0,00399} = 0,974$$

$$\frac{n_{CrOxydé}}{n_{FeOxydé} + n_{CrOxydé}} = \frac{0,00399}{0,148 + 0,00399} = 0,026$$

La couche d'oxyde native est composée de 97,4% de Fe oxydé et de 2,6% de Cr oxydé (proportion molaire). Afin de déterminer si la composition de l'oxyde est homogène, des analyses XPS angulaires ont été réalisées.

3.2.3 Modèle de l'oxyde natif : présence d'une structure multicouches : carbone de pollution, oxyde de fer et oxyde de chrome

Une analyse angulaire XPS de l'oxyde natif a été réalisée afin de mettre en évidence la stratification des couches d'oxyde et de déterminer les épaisseurs respectives de chacune d'entre elles. L'installation utilisée impose que plus l'angle d'analyse est important et plus la profondeur d'analyse est petite.

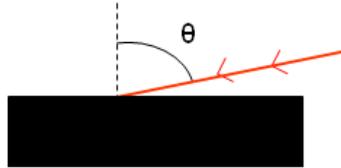
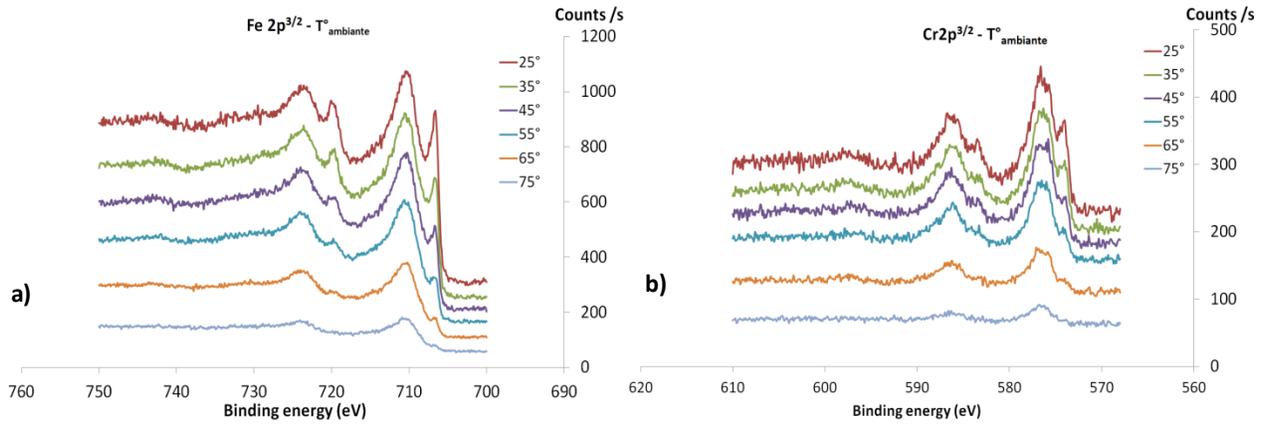


Figure 157 : Schéma de la configuration angulaire des analyses XPS



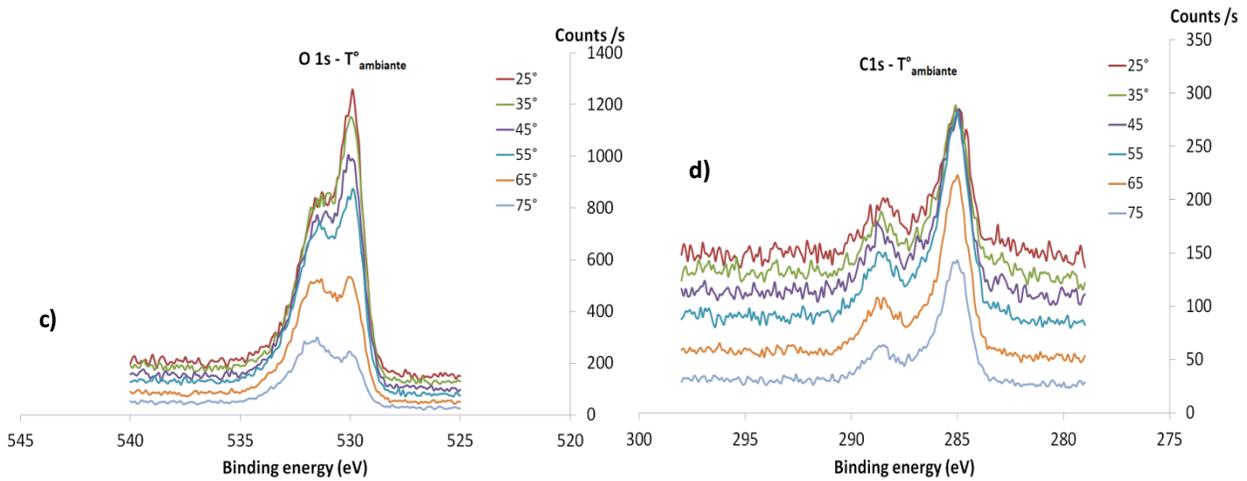


Figure 158 : Analyses XPS angulaires sur l'oxyde natif a- pic $Fe2p^{3/2}$; b- pic $Cr2p^{3/2}$; c- pic O1s ; d- pic C1s

La Figure 158-d présente le pic de carbone en fonction de la profondeur d'abrasion. On remarque qu'en extrême surface, l'intensité du pic de carbone de pollution à ~288eV est importante par rapport à celle liée aux pics de carbures (285eV) et que celle-ci diminue avec la profondeur. Ce résultat suggère la présence de carbone de pollution en extrême surface.

De plus, on remarque sur la Figure 158-a, que le fer présent en extrême surface apparaît totalement oxydé alors que plus en profondeur des contributions métalliques sont visibles. Les contributions du chrome évoluent dans le même sens, cependant il peut être souligné qu'en extrême surface la contribution de Cr oxyde est quasi-nulle (Figure 158-b).

Ces proportions suggèrent que la couche d'oxyde native n'est pas uniforme et que le chrome oxydé se situe essentiellement à l'interface métal oxyde alors que le fer oxydé se situe en grande partie à l'interface oxyde-environnement. La Figure 159 représente le modèle de l'oxyde natif suggéré après analyse des résultats obtenus sur le modèle simple d'une couche d'oxyde native homogène uniforme.

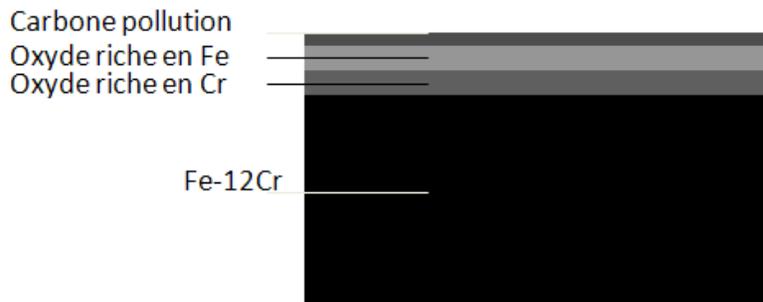


Figure 159: Modèle de couche de l'oxyde natif proposé

3.3 Application: quantification des éléments présents dans l'oxyde à 330°C suite à une rampe thermique sous 10^{-5} mbar d'O₂ et sous 10^{-5} mbar de CO₂

3.3.1 Estimation de la couche de contaminant hydrocarbonée

Les épaisseurs des films hydrocarbonés présents en surface des échantillons de Fe-12Cr après les différents traitements thermiques ont été évaluées à partir d'une référence.

Cette référence est un échantillon de Fe-12Cr sur lequel a été effectué un traitement de nettoyage plasma dans la chambre d'introduction du spectromètre. Le système de nettoyage est un Gv10x Ds Asher commercialisé par la société Ibss group. Ce système contrairement aux nettoyages classiques par plasma permet d'éliminer les espèces superficielles carbonées et hydrocarbonées sans effets d'abrasion et d'échauffement de l'échantillon grâce à la production de radicaux d'oxygène qui convertissent les liaisons H-C en molécules évacuées ensuite par le système de pompage. L'acquisition d'un spectre dans la gamme d'énergie correspondante au pic C1s (280-290 eV) a montré qu'il n'y avait avec la limite de détection en XPS ($\sim 1\text{at}\%$) pas de carbone après traitement. Une légère oxydation de la surface est toutefois notée. Après l'analyse, l'échantillon est exposé à l'air pendant 12 heures avant d'être à nouveau introduit dans la chambre d'analyse XPS. Cette exposition à l'air permet alors le dépôt de carbone de pollution en surface.

Les Figure 160-a-b montrent l'effet du dépôt de la contamination sur le pic Fe2p.

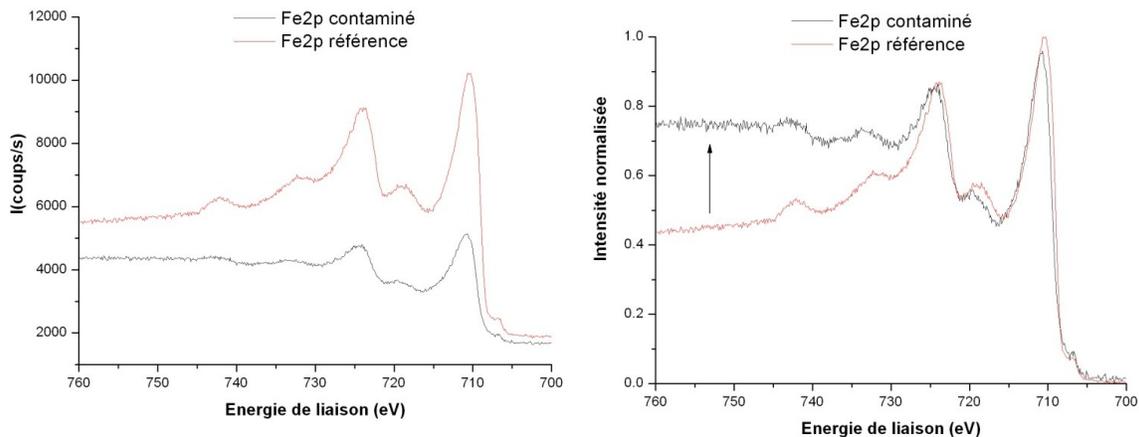


Figure 160 : Comparaison des spectres Fe2p réalisés sur un échantillon de Fe-12Cr après traitement plasma et « référence » et après traitement plasma suivi d'une exposition à l'air « contaminé » ; a) différence d'intensité due à l'atténuation du signal par le film de contaminant, b) changement de la forme du fond continu inélastique dû à la présence du film de contaminant

On remarque que la présence film de carbone de pollution modifie la forme du signal Fe2p. En effet, il est observé, une atténuation du signal et un changement de forme du fond continu inélastique visible aux énergies de liaisons plus élevées.

La Figure 161 montre la relation linéaire entre le logarithme du rapport des intensités de Fe2p avant ($I_{Fe2p^{net}}$) et après exposition à l'air ($I_{Fe2p^{cont}}$) avec $1/\cos\theta$ où θ est l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la normale de l'échantillon.

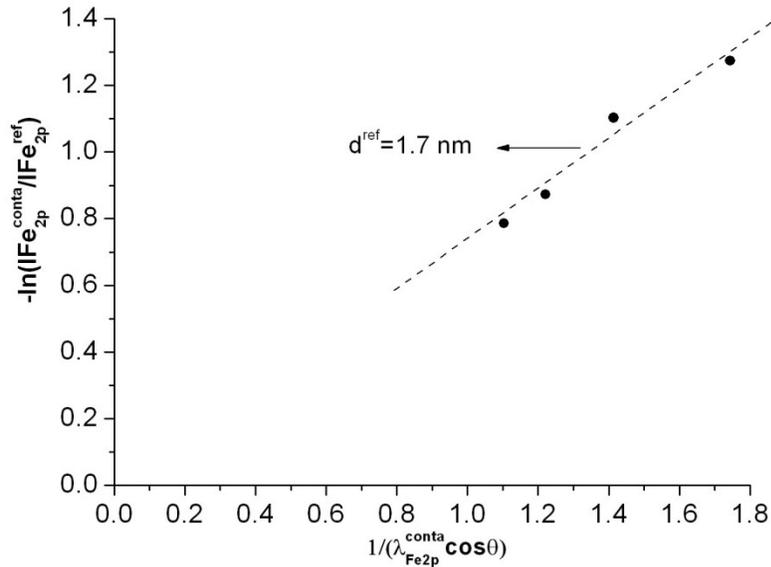


Figure 161 : Relation linéaire permettant de déterminer l'épaisseur du film de contaminant à partir des intensités de Fe2p pour l'échantillon propre « référence » et ce même échantillon exposé à l'air « contaminé »

En prenant 2,3nm comme valeur du libre parcours moyen inélastique d'un électron (λ_{Fe2p}^{conta}) avec une énergie cinétique correspondant à Fe2p dans le film de contamination qui s'est formé à l'air, le coefficient directeur de la droite permet de déterminer l'épaisseur du film de contaminant d^{ref} à partir de la relation suivante :

$$\ln \left(\frac{I_{Fe2p}^{conta}}{I_{Fe2p}^{ref}} \right) = \frac{-d^{ref}}{\lambda_{Fe2p}^{conta} \cos \theta}$$

Les épaisseurs l_c des films hydrocarbonés présents en surface des échantillons de Fe-12Cr après les différents traitements thermiques sont ensuite évaluées à l'aide des intensités I_{C1s} des pics C1s des différents échantillons et de l'intensité I_{C1s}^{ref} du pic C1s de l'échantillon référence pour lequel on a précédemment évalué l'épaisseur d^{ref} du film de contaminant.

L'évaluation des épaisseurs l_c prend en compte l'hypothèse que les films forment une couche uniforme de composition similaire à celle du film de contaminant référence. Elle est déterminée à partir de l'expression suivante :

$$l_c = -\lambda_{Fe2p}^{conta} \cos \theta \ln \left(1 - \frac{I_{C1s}}{I_{C1s}^{ref}} \left(1 - \exp \left(\frac{-d^{ref}}{\lambda_{Fe2p}^{conta} \cos \theta} \right) \right) \right)$$

Les épaisseurs de la couche hydrocarbonée déterminées suite aux campagnes d'oxydation menées à 330°C sous 10^{-5} mbar d' O_2 et sous 10^{-5} mbar de CO_2 sont présentées sur la Figure 162.

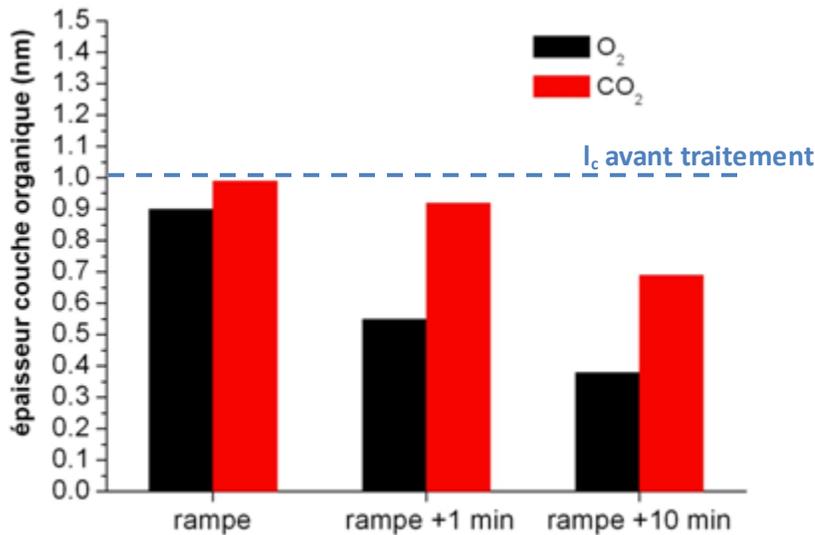


Figure 162 : Evolution de l'épaisseur I_c du film de contaminant en fonction du temps d'exposition dans les deux atmosphères O_2 et CO_2 à $T=330^\circ C$

On remarque que dans les deux cas, l'épaisseur de la couche hydrocarbonée diminue avec le temps d'exposition. De plus, il peut être souligné que cette évolution est beaucoup plus prononcée sous atmosphère O_2 que sous CO_2 .

Les valeurs de I_c déterminées seront utilisées pour les étapes suivantes d'estimation d'épaisseur d'oxyde, de concentration en chrome dans l'alliage sous-jacent et de distribution de Fe et Cr dans la couche d'oxyde.

3.3.2 Calcul épaisseur d'oxyde et concentration en chrome dans l'alliage sous-jacent

Lors de cette étape, nous cherchons à estimer d_{ox} l'épaisseur totale du film d'oxyde sans différencier sa nature (composition chimique en Fe ou Cr), en évaluant l'atténuation du substrat par celui-ci, c'est à dire en évaluant l'atténuation des composantes métalliques des pics Fe2p et Cr2p.

Les expressions de ces intensités font intervenir les concentrations n_{Fe} et n_{Cr} dans l'alliage qui sont susceptibles d'être différentes des concentrations théoriques dans l'alliage Fe-12Cr selon la nature du film qui se forme lors du traitement thermique sous pression partielle d' O_2 ou de CO_2 (formation préférentielle d'un oxyde de Fe, d'un oxyde Cr ou croissance d'un oxyde mixte).

Nous chercherons donc à déterminer à la fois l'épaisseur totale du film d'oxyde d_{ox} ainsi que la concentration en pourcentage atomique du chrome dans le substrat. Pour cela, nous allons considérer les rapports des intensités entre les composantes métalliques de Fe2p et Cr2p de l'échantillon étudié et celles d'un échantillon de Fe-12Cr sur lequel une abrasion ionique a permis d'éliminer l'oxyde natif. Les expressions de ces rapports sont indiquées dans les équations ci-dessous :

$$\text{Eq 1} \quad R_{Fe}^{\text{exp}} = \frac{I_{Fe2p}}{I_{Fe2p}^{\text{abrasé}}} = \frac{n_{Fe}}{n_{Fe}^{\text{abrasé}}} \times \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Fe2p}^{\text{ox}} \cos \theta}\right) \times \exp\left(\frac{-lc}{\lambda_{Fe2p}^{\text{lc}} \cos \theta}\right)$$

$$\text{Eq2} \quad R_{Cr}^{\text{exp}} = \frac{I_{Cr2p}}{I_{Cr2p}^{\text{abrasé}}} = \frac{n_{Cr}}{n_{Cr}^{\text{abrasé}}} \times \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Cr2p}^{\text{ox}} \cos \theta}\right) \times \exp\left(\frac{-lc}{\lambda_{Cr2p}^{\text{lc}} \cos \theta}\right)$$

Les densités atomiques (at/cm³) dans l'échantillon de Fe-12Cr abrasé ont été évaluées à partir des mesures des intensités de Fe2p et Cr2p pour des standards de Fe et Cr purs pour les mêmes conditions d'analyse à partir des expressions ci-dessous.

$$\text{Eq 3} \quad n_{Fe}^{\text{abrasé}} = n_{Fe}^{\text{pur}} \frac{I_{Fe2p}^{\text{abrasé}}}{I_{Fe2p}^{\text{pur}}} \quad \text{avec } \lambda_{Fe2p}^{\text{m12}} \approx \lambda_{Fe2p}^{\text{Fe}} \quad \text{et } n_{Fe}^{\text{pur}} = 8.42 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$$

$$n_{Cr}^{\text{abrasé}} = n_{Cr}^{\text{pur}} \frac{I_{Cr2p}^{\text{abrasé}}}{I_{Cr2p}^{\text{pur}}} \quad \text{avec } \lambda_{Cr2p}^{\text{m12}} \approx \lambda_{Cr2p}^{\text{Fe}} \quad \text{et } n_{Cr}^{\text{pur}} = 8.28 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$$

Les valeurs trouvées pour les densités atomiques dans l'échantillon de Fe-12Cr sont les suivantes :

$$\text{Eq 4} \quad n_{Fe}^{\text{abrasé}} = 7.09 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$$

$$n_{Cr}^{\text{abrasé}} = 1.03 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$$

Afin de déterminer à la fois l'épaisseur totale du film d'oxyde d_{ox} ainsi que la concentration en pourcentage atomique du chrome dans le substrat, nous considérons l'hypothèse que la concentration totale de Fe et Cr dans l'alliage reste constante. Cela revient à considérer que, lors des traitements d'oxydation courts à 330°C, la formation de lacunes est négligeable. Cette hypothèse permet de poser les expressions suivantes :

$$\text{Eq 5} \quad n_t = n_{Fe} + n_{Cr} = n_{Fe}^{\text{abrasé}} + n_{Cr}^{\text{abrasé}}$$

$$n_{Fe} = n_t - n_{Cr}$$

A l'aide de ces expressions on peut reformuler l'équation 1 ce qui donne l'expression suivante :

Eq 6

$$R_{Fe}^{\text{calc}} = \frac{1}{n_{Fe}^{\text{abrasé}}} \left[n_t - n_{Cr}^{\text{abrasé}} \times R_{Cr}^{\text{exp}} \times \exp\left(\frac{d_{ox}}{\lambda_{Cr2p}^{\text{ox}} \cos \theta}\right) \times \exp\left(\frac{-lc}{\lambda_{Cr2p}^{\text{lc}} \cos \theta}\right) \right] \times \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Fe2p}^{\text{ox}} \cos \theta}\right) \times \exp\left(\frac{-lc}{\lambda_{Fe2p}^{\text{lc}} \cos \theta}\right)$$

En prenant $n_t = n_{Fe}^{abrasé} + n_{Cr}^{abrasé}$ on obtient alors :

Eq 7

$$R_{Fe}^{calc} = \left[1 + \frac{n_{Cr}^{abrasé}}{n_{Fe}^{abrasé}} \times \left(1 - R_{Cr}^{exp} \times \exp\left(\frac{d_{ox}}{\lambda_{Cr2p}^{ox} \cos \theta}\right) \times \exp\left(\frac{-lc}{\lambda_{Cr2p}^{lc} \cos \theta}\right) \right) \right] \times \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Fe2p}^{ox} \cos \theta}\right) \times \exp\left(\frac{-lc}{\lambda_{Fe2p}^{lc} \cos \theta}\right)$$

A partir de la valeur expérimentale R_{Cr}^{exp} , l'équation 7 permet de déterminer numériquement par itération la valeur d_{ox} en cherchant à minimiser ε :

$$\varepsilon = \left(R_{Fe}^{exp} - R_{Fe}^{calc} \right)^2$$

La Figure 163 montre l'évolution de l'épaisseur totale d'oxyde d_{ox} pour les différents traitements thermiques.

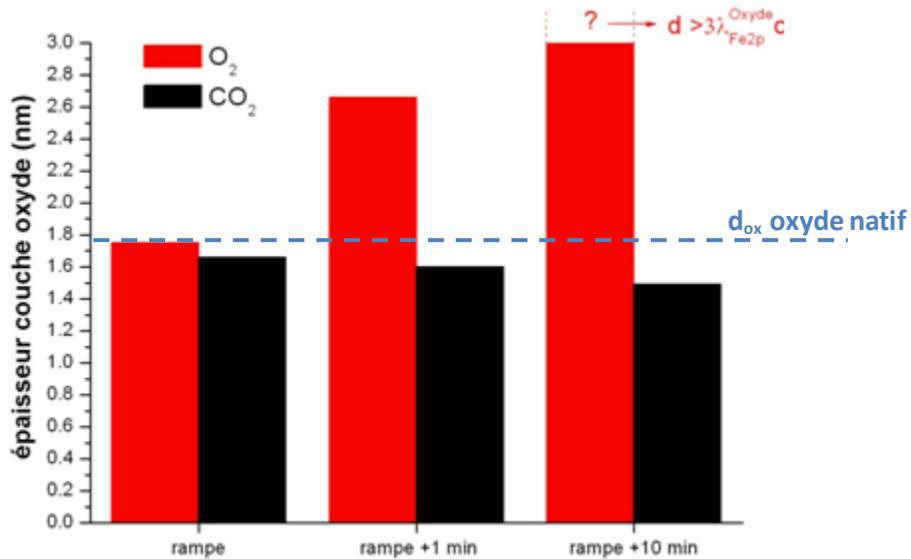


Figure 163 : Evolution de l'épaisseur totale d_{ox} du film d'oxyde en fonction du temps d'exposition pour deux atmosphères O₂ et CO₂ à T=330°C

Pour les traitements sous O₂, la surface du Fe-12Cr s'oxyde ce qui se manifeste par une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde avec le temps de traitement. On note que pour le traitement correspondant à une rampe en température jusqu'à 330°C suivit d'un maintien pendant 10 minutes, il n'est pas possible de déterminer l'épaisseur d'oxyde puisque la composante métallique de Fe2p est nul ce qui suppose que l'épaisseur de l'oxyde est supérieure à $3\lambda_{Fe2p}^{oxyde} \cos \theta \approx 4.4 \text{ nm}$. Cependant, comme l'indique la Figure 164-b, la composante Cr2p métallique n'est pas nulle. Il se pourrait donc que l'interface métal-oxyde soit composée de Cr métal (Chapitre3-partie 3.4.3).

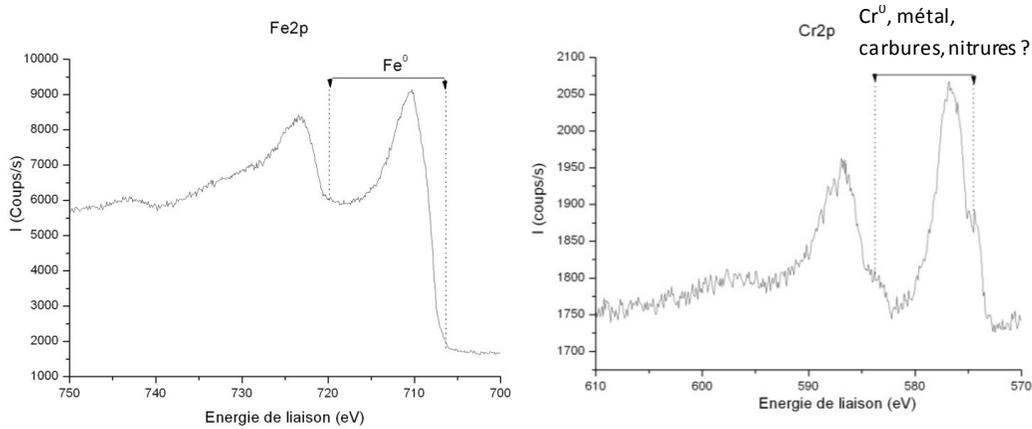


Figure 164 : Pics de photoémission Fe2p et Cr2p pour l'échantillon Fe-12Cr après une rampe jusqu'à 330°C puis un palier de 10min sous atmosphère $pO_2 = 10^{-5}$ mbar. Les deux spectres indiquent qu'il y a une disparition de la composante métallique du Fe mais que cette composante est toujours présente pour le chrome

La présence de signal « métallique » de Cr et l'absence de signal métallique de fer suite à 10min d'oxydation sous O_2 à 10^{-5} mbar pourrait être due à un enrichissement métallique de Cr sous la couche d'oxyde.

Afin de déterminer s'il s'agit bien de composantes métallique de Cr, comparons le signal de Cr avec celui d'un échantillon de Cr pur.

La Figure 165 montre la différence de forme entre les spectres de Cr2p pour un échantillon de Cr pur et un échantillon de Fe-12Cr après abrasion ionique.

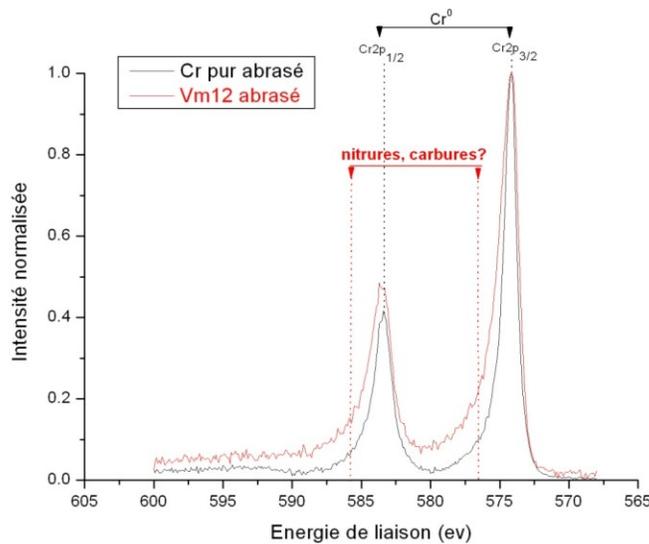


Figure 165 : Différence de forme observée pour le pic de photoémission Cr2p dans le cas d'un échantillon de Cr pur et dans le cas d'un échantillon de Fe-12Cr après abrasion ionique. Dans le but de mieux observer cette différence le fond continu de type Shirley a été soustrait et les intensités ont été normalisées

Un résultat surprenant est la forme des pics clairement différents. En particulier les largeurs à mi-hauteur de $Cr2p_{1/2}$ et $Cr2p_{3/2}$ sont sensiblement plus grandes dans le cas de l'échantillon Fe-12Cr. En

effet, on s'attendrait à avoir une forme de pic identique dans le substrat métallique Fe-12Cr et dans l'échantillon de Cr pur. Cet élargissement de pic pourrait être du à la présence d'une autre composante au sein de l'alliage Fe-12Cr, qui pour les énergies de liaison considérées (~ 576 eV pour Cr2p_{3/2}) pourraient être attribuée à la présence de carbures ou de nitrures. La présence de ces contributions à l'interface métal-oxyde (Figure 164) pourraient alors expliquer la forme du pic de Cr 2p similaire à celui de la matrice Fe-12Cr (Figure 165).

Dans le cas des traitements sous atmosphère de CO₂ l'épaisseur totale du film tend à diminuer avec la durée du traitement ce qu'il laisse supposer qu'à 330°C cette atmosphère est réductrice.

Une fois d_{ox} déterminé, il est alors possible d'évaluer n_{Fe} et n_{Cr} à partir des équations 1 et 2 et des rapports expérimentaux R_{Cr}^{exp} et R_{Fe}^{exp} . On en déduit le pourcentage atomique de Cr à l'aide de la relation suivante :

$$Eq\ 8 \quad C_{Cr} (\%at) = \frac{n_{Cr}}{n_{Fe} + n_{Cr}}$$

En ce qui concerne la composition en Cr dans l'alliage sous-jacent, comme le montre la Figure 166, celle-ci augmente avec la durée du traitement sous atmosphère O₂ alors qu'elle tend à diminuer sous atmosphère CO₂.

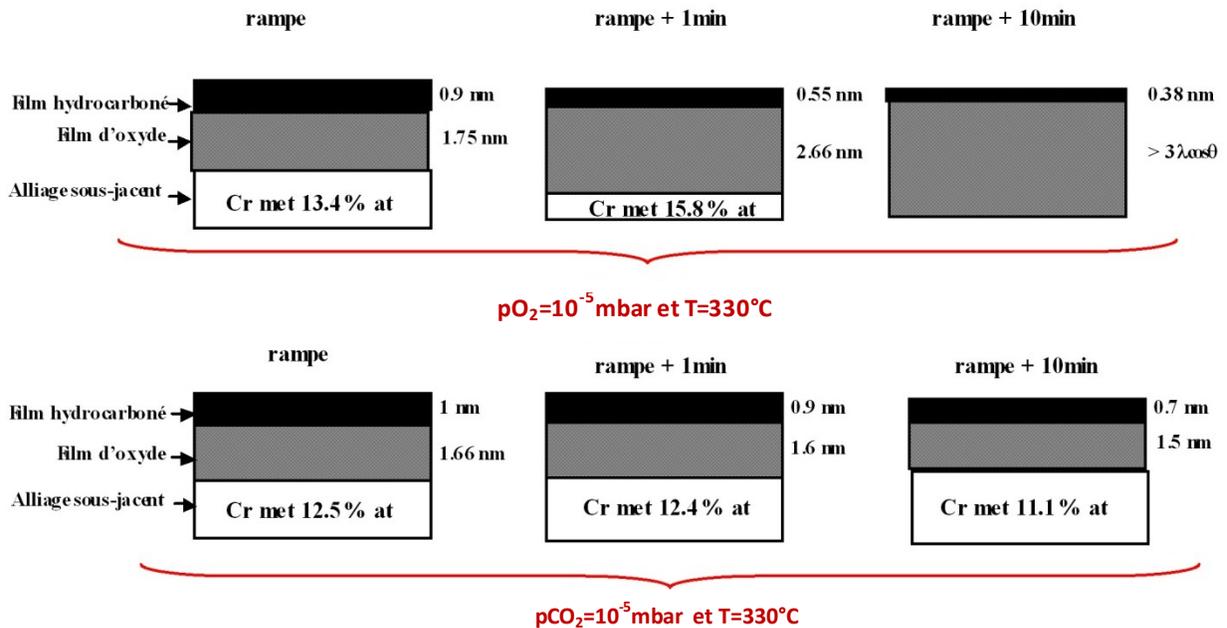


Figure 166 : Schéma illustrant ; l'épaisseur l_c de contaminant, l'épaisseur totale d'oxyde d_{ox} ainsi que le pourcentage atomique de Cr dans l'alliage sous-jacent pour les différents traitements thermiques réalisés sur l'acier Fe-12Cr

Ces résultats sont cohérents avec l'évolution du rapport de l'intensité de la composante oxyde de Cr2p sur la somme des intensités des composantes oxyde dans Fe2p et Cr2p en fonction de la durée de traitement illustrée sur la Figure 167.

Pour l'atmosphère O₂, l'oxyde à mesure qu'il croit, semble s'enrichir plutôt en Fe oxydé ce qui entraîne un appauvrissement en Fe dans l'alliage sous-jacent. De plus, il peut être supposé une ségrégation de Cr à l'interface métal oxyde et donc une augmentation de la teneur en Cr dans cette zone.

Pour l'atmosphère de CO₂, le film d'oxyde semble s'enrichir en Cr lorsque la durée du traitement augmente ce qui s'accompagne par un appauvrissement en Cr dans l'alliage sous-jacent.

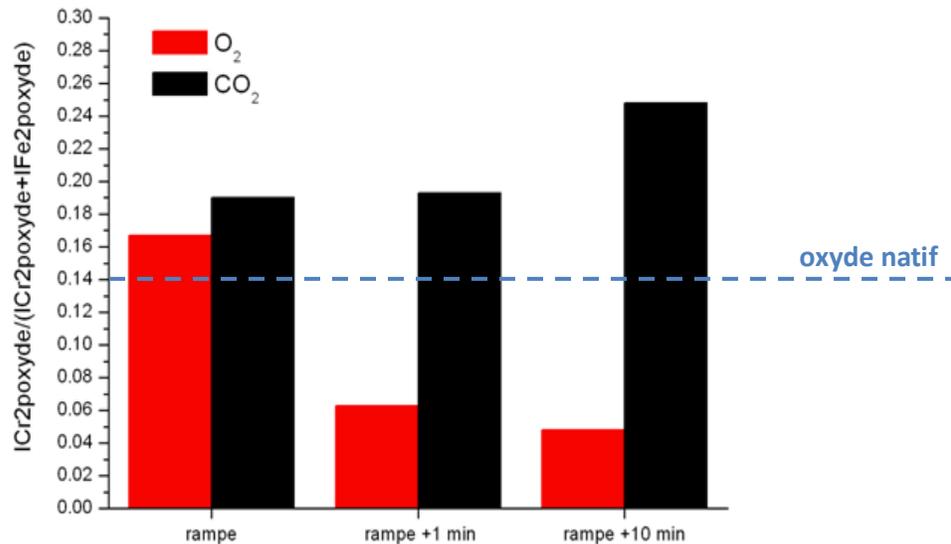


Figure 167 : Evolution du rapport de l'intensité de la composante oxyde de Cr2p sur la somme des intensités des composantes oxyde dans Fe2p et Cr2p en fonction de la durée du traitement thermique à 330°C sous atmosphère pO₂= 10⁻⁵ mbar et pCO₂= 10⁻⁵ mbar

3.3.3 Distribution de Fe et Cr dans le film d'oxyde par analyse angulaire

Nous avons vu précédemment que la composition du film d'oxyde notamment en espèces oxydées de Cr et Fe dépend fortement de la nature du gaz réactif utilisé ainsi que de la durée du traitement. Dans cette partie nous allons tenter d'estimer la répartition de ces espèces dans le film d'oxyde à partir d'analyse angulaire XPS réalisées sur les échantillons de Fe-12Cr pour les traitements suivants :

- rampe jusqu'à 330°C sous pO₂= 10⁻⁵ mbar
- rampe jusqu'à 330°C + maintien pendant 1 minute sous pO₂= 10⁻⁵ mbar
- rampe jusqu'à 330°C sous pCO₂= 10⁻⁵ mbar
- rampe jusqu'à 330°C + maintien pendant 10 minutes sous pCO₂= 10⁻⁵ mbar

Cette estimation nécessite d'utiliser les valeurs des épaisseurs totales de film d'oxyde et de contaminant d_{ox} et l_c déterminées précédemment.

Les distributions des espèces Cr et Fe oxydées sont calculées à partir de la méthode de Paynter [3]. Dans cette méthode la répartition d'une espèce A est décrite en discrétisant la profondeur z en une série de i

points d'inflexion z_i , auxquels on attribue des concentrations c_i . On montre alors que l'intensité totale pour un angle θ de photoémission peut s'écrire de la manière suivante :

Eq 9

$$I_A(\theta) = FK_A \lambda_A \cos \theta \left\{ c_1 + \sum_{N=1}^{N=i-1} \lambda_A \cos \theta \left(\frac{c_{N+1} - c_N}{z_{N+1} - z_N} \right) \times \left[\exp \left(\frac{-z_N}{\lambda_A \cos \theta} \right) - \exp \left(\frac{-z_{N+1}}{\lambda_A \cos \theta} \right) \right] \right\}$$

Si l'on considère que la concentration atomique totale dans le film d'oxyde est homogène, on peut considérer la concentration $c_i(z)$ comme étant un pourcentage atomique. On a alors :

$$\text{Eq 10 } c_i^{Fe}(z_i) = 100 - c_i^{Cr}(z_i)$$

En tenant compte de la couche de contaminant l_c , l'équation 9 devient alors :

Eq11

$$I_{Cr}^{ox}(\theta) = FK_{Cr2p} \lambda_{Cr2p}^{ox} \cos \theta \left\{ c_1^{Cr} + \sum_{N=1}^{N=i-1} \lambda_{Cr2p}^{ox} \cos \theta \left(\frac{c_{N+1}^{Cr} - c_N^{Cr}}{z_{N+1} - z_N} \right) \times \left[\exp \left(\frac{-z_N}{\lambda_{Cr2p}^{ox} \cos \theta} \right) - \exp \left(\frac{-z_{N+1}}{\lambda_{Cr2p}^{ox} \cos \theta} \right) \right] \right\} \times \exp \left(\frac{-l_c}{\lambda_{Cr2p}^{lc} \cos \theta} \right)$$

La discrétisation en profondeur est réalisée de manière à obtenir des couches d'épaisseur constante de 0,2nm, excepté pour la dernière couche dont l'épaisseur est ajustée de manière à obtenir une épaisseur totale du film correspondant à d_{ox} . Comme pour les analyses précédentes, le terme F correspond aux facteurs instrumentaux et le terme K au facteur de sensibilité relatif au pic de photoémission (facteur de transmission $T(E_{Cr2p})$ et section efficace d'ionisation). Dans le cas des analyses angulaires réalisées avec le Thetaprobe, l'angle ψ entre la source X et la direction de photoémission n'est pas constant car il y a acquisition simultanée de tous les angles de photoémissions sans pivoter l'échantillon. Il convient donc de prendre en compte l'anisotropie de la section efficace d'ionisation par l'intermédiaire du terme d'anisotropie β caractéristique de l'élément et du niveau énergétique considéré. Pour Cr2p on a alors:

$$\text{Eq 12 } \frac{d\sigma_{Cr2p}}{d\Omega} = \sigma_{Cr2p} \times \left(1 - \frac{\beta_{Cr2p}}{4} \times (3(\cos \psi)^2 - 1) \right)$$

$$K_{Cr2p} = T(E_{Cr2p}) \times \sigma_{Cr2p} \times \left(1 - \frac{\beta_{Cr2p}}{4} \times (3(\cos \psi)^2 - 1) \right)$$

θ	ψ	KCr2p	KFe2p
25	44,55	8,651	12,770
35	52,32	10,210	15,110
45	60,56	11,743	17,412
55	69,11	13,072	19,407
65	77,82	14,032	20,848

Tableau 31 : Valeurs des facteurs de sensibilité de Cr2p et Fe2p en fonction de theta

Le Tableau 31 indique pour chaque angle de détection θ , l'angle ψ et les facteurs de sensibilités associés pour les transitions Fe2p et Cr2p en prenant respectivement pour valeur de β , 1,45 et 1,47.

Afin d'ajuster les concentrations pour les différents points d'inflexion du profil, nous allons considérer des concentrations atomiques dites apparentes. Il s'agit en fait de pourcentages atomiques de Fe et Cr calculés pour chaque angle θ de détection en considérant cette fois-ci que la distribution de Fe et Cr est homogène. On obtient alors :

Eq 13

$$Capp_{Cr}^{ox}(\theta) = 100 \times \frac{\frac{I_{Cr2p}^{ox}(\theta)}{K_{Cr2p} \lambda_{Cr2p}^{ox} \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{ox}}{\lambda_{Cr2p}^{ox} \cos \theta}\right) \right) \exp\left(-\frac{lc}{\lambda_{Cr2p}^{lc} \cos \theta}\right)}}{\frac{I_{Cr2p}^{ox}(\theta)}{K_{Cr2p} \lambda_{Cr2p}^{ox} \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{ox}}{\lambda_{Cr2p}^{ox} \cos \theta}\right) \right) \exp\left(-\frac{lc}{\lambda_{Cr2p}^{lc} \cos \theta}\right)} + \frac{I_{Fe2p}^{ox}(\theta)}{K_{Fe2p} \lambda_{Fe2p}^{ox} \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{ox}}{\lambda_{Fe2p}^{ox} \cos \theta}\right) \right) \exp\left(-\frac{lc}{\lambda_{Fe2p}^{lc} \cos \theta}\right)}}$$

L'ajustement des concentrations du profil peut ensuite être réalisé par régression en minimisant la différence au carré des concentrations apparentes de Cr obtenues à partir des intensités $I_{Cr2p}^{ox}(\theta)$ et $I_{Fe2p}^{ox}(\theta)$ expérimentales avec celles obtenues à partir des intensités théoriques (équation 11). Le terme dmc que l'on cherche à minimiser est le suivant :

Eq 14

$$dmc = \frac{\sum_{angles} \left((Capp_{Cr}^{ox})^{obs} - (Capp_{Cr}^{ox})^{calc} \right)^2}{n_{angles}}$$

Si en théorie cet ajustement semble possible, il conduit souvent en pratique à des solutions aberrantes. En effet comme le précise Cumpson [4], dans le cas des analyses XPS angulaires, l'information que l'on peut en extraire est fortement limitée par la précision des mesures ce qui conduit à des solutions non physiques lorsque l'on force le profil à s'ajuster parfaitement les valeurs expérimentales.

Il est cependant possible d'utiliser une méthode dite de régularisation comme celle de Tikhonov [5]. Le principe est d'ajouter un terme supplémentaire aux moindres carrés. Il s'agit en fait d'une contrainte qui lisse le profil de manière à obtenir une solution plus physique. Selon Cumpson [4], trois types de contraintes peuvent être utilisés :

- 1- Le carré de la concentration ; $\int c(z)^2 dz \Rightarrow$ cette contrainte est adaptée pour les premières couches atomiques en extrême surface (ségrégation, absorption...). Cette contrainte est la moins forte des trois et elle se justifie par le fait que l'intensité suit une loi de Beer-Lambert et que, par conséquent, elle est beaucoup plus sensible à l'extrême surface.

- 2- Le carré du gradient de concentration ; $\int [dc(z)/dz]^2 dz \Rightarrow$ cette contrainte est adaptée lorsque l'on souhaite déterminer la distribution d'espèces présente en volume par exemple les éléments présents dans un substrat métallique.
- 3- Le carré de la courbure ; $\int [d^2c(z)/dz^2]^2 dz \Rightarrow$ cette contrainte est adaptée lorsqu'il s'agit d'une région intermédiaire aux deux cas précédents où l'on a des processus de diffusion.

Dans notre cas, la contrainte la plus adaptée semble le carré de la courbure. L'ajustement des concentrations du profil s'effectue donc en cherchant à minimiser la quantité suivante :

$$\text{Eq 15} \quad dmc + \alpha \int_0^{\infty} \left(\frac{d^2}{dz^2} c(z) \right)^2 dz$$

La dernière étape consiste à déterminer la valeur du paramètre de régularisation α . Celui-ci est choisi en réalisant une courbe dite « L-curve » qui représente la valeur du terme de contrainte en fonction de celle du moindre carré après ajustement pour des α différents. Cette courbe a une forme caractéristique en L et la valeur du paramètre α correspondant au point d'inflexion de cette courbe est choisie pour réaliser le profil de concentration. Les Figure 168-a-b-c illustrent la recherche du paramètre α et la reconstruction du profil pour l'échantillon ayant subi le traitement suivant : rampe jusqu'à 330°C + maintien pendant 1minute sous $pO_2 = 10^{-5}$ mbar sous O_2 ou CO_2 .

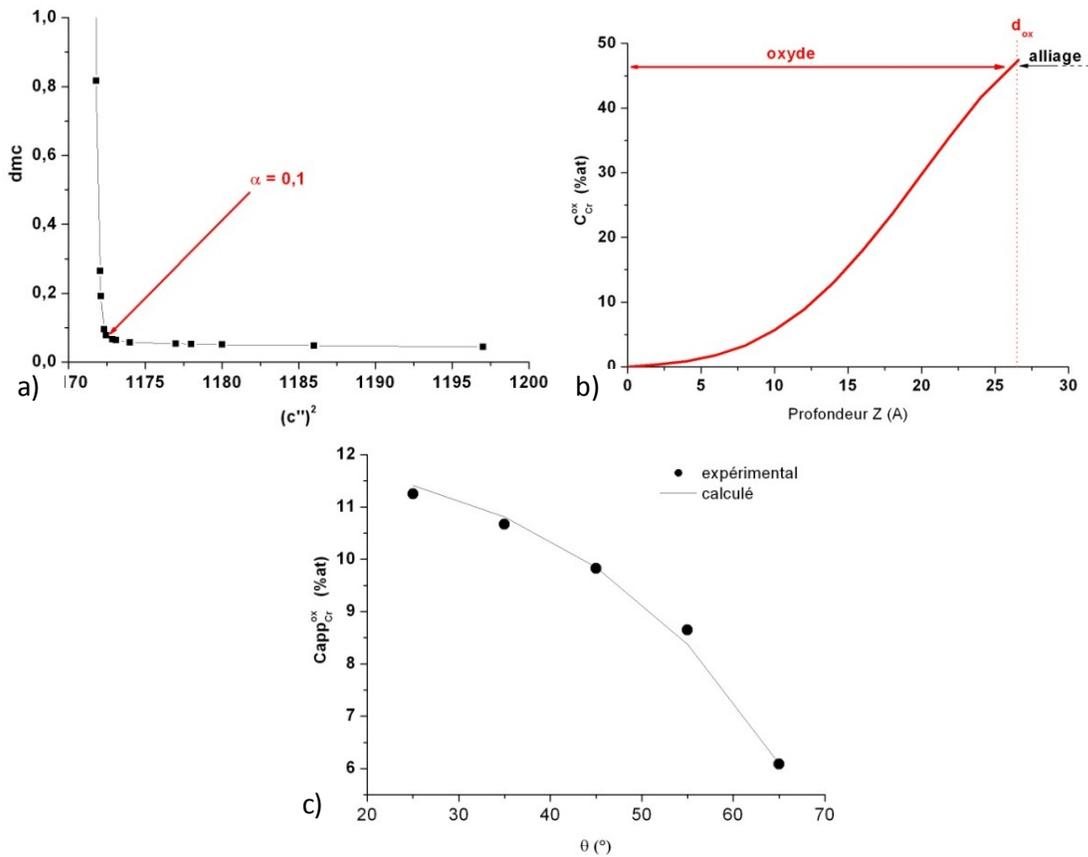


Figure 168 : Exemple de reconstruction de profil à partir de mesures XPS angulaires pour l'échantillon de Fe-12Cr ayant suivi une rampe jusqu'à 330°C puis un palier d'une 1minute sous atmosphère $PO_2 = 10^{-5}$ mbar ; a) détermination du paramètre de régularisation (dmc), b) profil du gradient de concentration de Cr dans le film d'oxyde et c) comparaison des concentrations apparentes de Cr en fonction de l'angle de photoémission obtenues à partir des intensités des composantes oxydes de Cr2p et Fe2p expérimentales et calculées

Ainsi, on remarque sur la Figure 168-c, que la teneur en chrome de l'oxyde est maximale à proximité de l'interface métal-oxyde.

Les profils de concentrations réalisés par cette méthode de régularisation sont présentés dans les Figure 169-a-b.

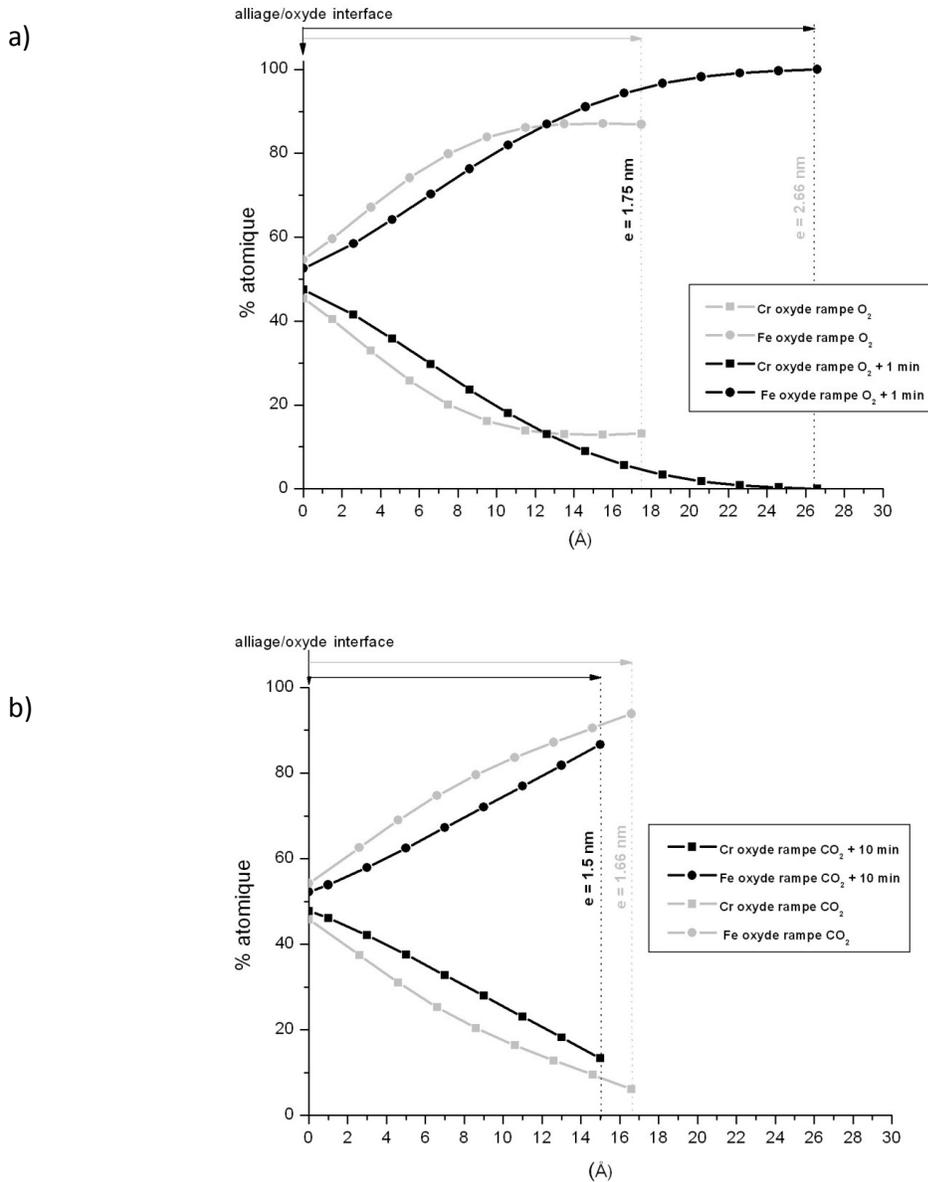


Figure 169 : Gradients de concentrations obtenus par la méthode de régularisation pour les quatre types de traitements thermiques réalisés sur l’alliage Fe-12Cr sur lesquels ont été réalisées des analyses angulaires XPS

Dans le cas du traitement composé d’une rampe jusqu’à 330°C et d’un maintien pendant 1 minute sous $pO_2 = 10^{-5}$ mbar, la décomposition du spectre de Fe2p a pu être réalisée à l’aide de composantes issues de mesures sur des standards de FeO et Fe₂O₃. La Figure 170 présente la décomposition du spectre XPS à partir des références.

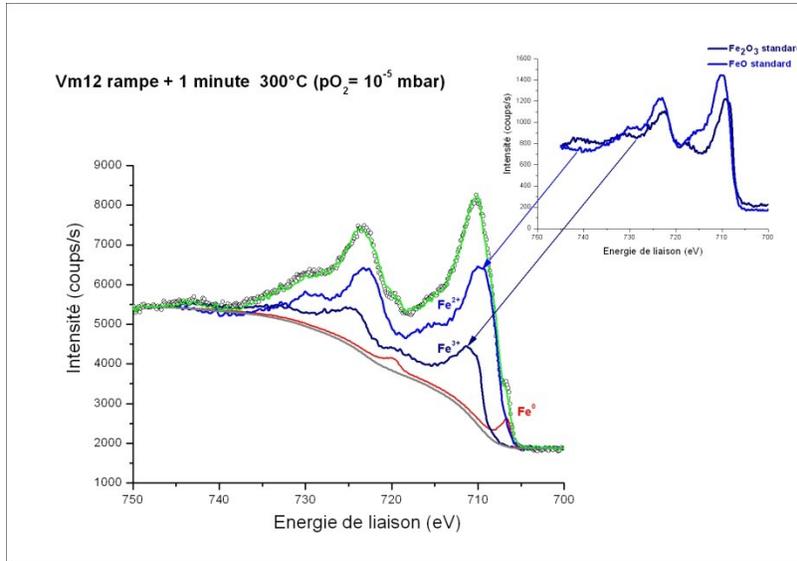


Figure 170 : Décomposition du pic Fe2p à partir des références De FeO et Fe₂O₃

Un profil de concentration a par conséquent été réalisé en considérant cette fois-ci trois espèces : Cr oxyde ainsi que Fe²⁺ et Fe³⁺ pour le Fe oxydé. La Figure 171 représentant ce profil indique une première zone proche de l'interface caractérisée par un oxyde mixte de Fe et Cr contenant des cations Fe²⁺ suivis d'une deuxième région en surface composée essentiellement de cation Fe³⁺.

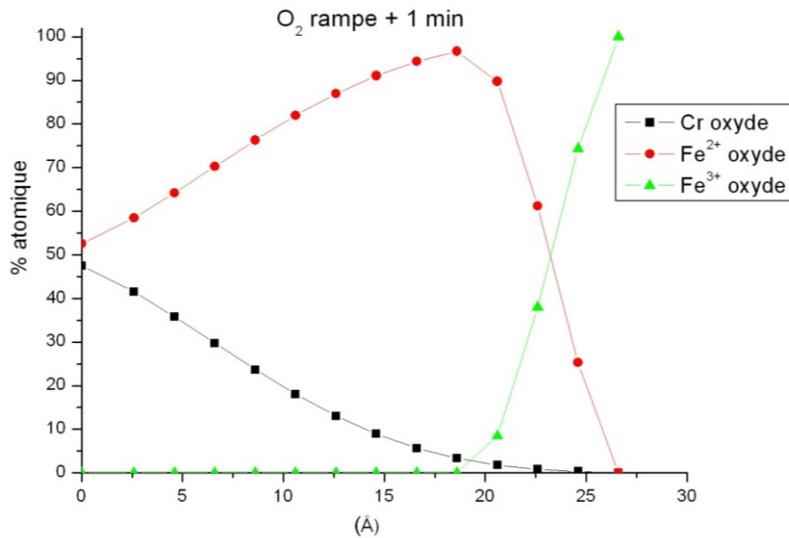


Figure 171 : Profils de concentrations obtenus sur l'échantillon de Fe-12Cr avec un traitement thermique consistant en une rampe jusqu'à 300°C suivi d'un palier d'une minute sous atmosphère PO₂= 10⁻⁵ mbar. Le traitement du spectre de Fe2p à partir d'enveloppe obtenues sur des standards de FeO et Fe₂O₃ a permis d'estimer l'évolution de Fe oxydé en séparant les espèces Fe²⁺ et Fe³⁺.

1. Duc, T.M., *Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation*. Techniques de l'ingénieur. **P2625**: p. 1-31.
2. S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surface and Interface Analysis* 21 (1993) 165
3. R.W. Paynter, *Modification of the Beer-lambert Equation for the application to concentration gradients*, *Surface and Interface Analysis*, Vol 3, 4 (1981).
4. P.J. Cumpson, *Angle-resolved XPS depth-profiling strategies*, *Applied Surface Science*, 144 (1999) 16-20.
5. V.B. Glasko, *Inverse Problems of Mathematical Physics*, American Institute of Physics, New York (1988)

NNT : 2012 EMSE 0665

Soraya BOUHIEDA

PhD title: STUDY OF THE FIRST STAGES OF OXIDATION OF A FERRITIC-MARTENSITIC STEEL FE-12Cr IN CO₂

Speciality : Materials Science and Engineering

Keywords : Supercritical CO₂, ferritic-martensitic steels, oxidation, impurity

Abstract :

In the framework of the development of Sodium Fast Reactors in France, supercritical carbon dioxide integrated in the Brayton cycle is proposed as new cycle energy conversion system to replace current steam generators. Ferritic-Martensitic steels with 9-12 wt% Cr are good candidates for heat exchanger application because they have good mechanical properties up to a temperature of 600°C, a high thermal conductivity, a low coefficient of thermal expansion and a lower cost than that of austenitic steels. However, it has been found that these steels present a high parabolic oxide growth rate and a strong carburization in the temperature and pressure conditions of the SC-CO₂ cycle (550°C, 250 bar).

This study aims to investigate the influence of different parameters (impurities present in CO₂, thermal ramp rate and surface state) on the oxidation mechanism of a Fe-12 Cr steel in CO₂ at 550°C. It has been shown that depending on these parameters, a thin protective oxide scale without any strong carburization can be obtained. A model is proposed to explain the experimental results.

NNT : 2012 EMSE 0665

Soraya BOUHIEDA

Titre de la thèse : ETUDE DES PREMIERS INSTANTS D'OXYDATION
D'UN ACIER FERRITO-MARTENSITIQUE FE-12CR DANS LE CO₂

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Mots clefs : CO₂ supercritique, aciers ferrito-martensitiques, oxydation, impuretés

Résumé :

Dans le cadre du développement des réacteurs nucléaires de 4^{ème} génération et plus particulièrement du réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium (SFR), le CO₂ supercritique, dans un cycle de Brayton, a été identifié comme fluide potentiel en remplacement de la vapeur d'eau dans le cycle de conversion de l'énergie. Les aciers ferrito-martensitiques contenant 9 à 12 % en poids de Cr sont de bons candidats pour la réalisation d'échangeurs thermiques car ils présentent de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à une température de 600°C, une forte conductivité thermique, un faible coefficient d'expansion thermique ainsi qu'un coût plus faible que celui des aciers austénitiques. Cependant, il a été montré que ces aciers forment une couche d'oxyde à croissance rapide et carburent fortement dans les conditions du circuit de conversion d'énergie (550°C, 250 bar).

Cette étude a pour objectif d'étudier l'influence de différents paramètres (les impuretés présentes dans le CO₂, les vitesses de rampe thermique ainsi que l'état de surface) sur le mécanisme d'oxydation d'un acier Fe-12Cr dans le CO₂ à 550°C. Il est montré qu'en fonction de la valeur de ces paramètres, il est possible de former une couche d'oxyde fine protectrice en surface sans carburation. Un modèle permettant de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux est proposé.