وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY

جامعة باجي مختار – عنابة -

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2009

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister

Par
M. BAGHLOUL Chafik

Oxydation à haute température d'un acier réfractaire commercial Fe-23Cr-13Ni

*Option : **Matériaux Métalliques***

Directeur de mémoire : **Dr. SIAB Rachid**
Maître de Conférences Centre Universitaire d'El Tarf.

Devant le jury

Président :	**M. SAKER Abdelhamid**	**Prof. Univ. Annaba**
Examinateurs:	**M. BELKHIR Hafid**	**Prof. Univ. Annaba**
	M. MERABTINE Rachid	**M.C. Univ. Annaba**

Dédicace

A MES PARENTS

A MES FRERES ET SOEURS

A TOUS MES COUSINS ET COUSINES

A TOUTE LA FAMILLE

A TOUS MES AMIS

CHAFIK

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mon encadreur **Dr. SIAB Rachid** *Maître de Conférences au centre universitaire d'El-Tarf qui m'a proposé ce sujet et m'a guidé dans mon travail. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a accordée, pour ses conseils, sa patience et la clarté de ses explications, qui ont été pour moi un soutien particulièrement efficace pendant la réalisation de ce travail.*

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **Abdelhamid SAKER** *Professeur au département de physique de l'université d'Annaba, pour m'avoir fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de participer à mon jury de thèse en tant que Président.*

J'adresse également mes remerciements à Messieurs **Hafid BELKHIR et Rachid MERABTINE** *respectivement Professeur et Maître de Conférences au département de physique de l'université d'Annaba, de m'avoir fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de participer à mon jury de thèse en qualité d'examinateurs.*

Enfin, j'adresse également mes remerciements à tous mes amis qui à un moment ou à un autre m'ont accordé une partie de leur temps et de leur savoir faire.

Table des matières

Introduction 01

Chapitre I
Etude bibliographie

I.1 Généralités: 04
I.2.Corrosion des métaux : 05
I.2.1 Approche de la protection contre la corrosion 06
I.2.2 Choix du matériau 07
I.2.2 1 Conception de la pièce 07
I.2.2 2 Maîtrise de l'environnement 08
I.2.2 3 Empêcher la réaction chimique 08
I.2 Corrosion aqueuse 09
I.2.1 Corrosion généralisée : la dissolution des métaux 09
I.2.2 Corrosion galvanique (pile électrochimique) 11
I.2.2.1 Généralités 11
I.2.2.2 Principe 12
I.2.2.3 Corrosion par pile de concentration 14
I.2.2.3.1 Corrosion par aération différentielle 14
I.2.2.3.1.1 Généralités 14
I.2.2.3.1.2 L'effet Evans 15
I.2.2.3.1.3 Corrosion par différence de concentration 15
I.2.4 Les piqûres 16
I.2.4.1 Généralités 16
I.2.4.2 Mécanisme général 16
I.2.4.3 Cas de l'aluminium 17
I.2.4.3.1 Le phénomène 17
I.2.4.3.2 Vitesse de propagation de la piqûre 19
I.2.4 Les organismes vivants 20
I.2.5 Phénomènes d'interface 20
I.2.6 Les méthodes d'étude de la corrosion aqueuse 21
I.2.6.1 Etudes en laboratoire 21

I.2.6.2 Suivi *in situ* 22
I.2.7 Protection contre la corrosion aqueuse 22
I.3 Corrosion atmosphérique 23
I.3.1 Corrosion des métaux 23
I.3.2 Corrosion des polymères et de la peinture 23
I.3.3 Corrosion des polymères et de la peinture Corrosion de la pierre et des bétons 24
I.3.4 Corrosion des polymères et de la peinture Corrosion du papier 24
I.4 Corrosion des polymères et de la peinture Corrosion du papier 25
I.4.1 Corrosion sous contrainte 25
I.5 Fatigue-corrosion 26
I.6 Corrosion à haute température 26
I.6.1 La corrosion sèche (oxydation à haute température) 27
I.6.1.1 Mécanisme de la dégradation 27
I.6.1.2 Équilibre thermodynamique : l'oxyde, la forme stable du métal 28
I.6.1.3 Adsorption du dioxygène et formation des îlots d'oxyde 29
I.6.1.4 Croissance latérale des îlots d'oxyde 30
I.6.1.5 Croissance du film d'oxyde en épaisseur 31
I.6.1.5.1 Croissance vers l'extérieur 31
I.6.1.5.2 Croissance vers l'intérieur 32
I.6.1.6 Cinétique d'oxydation 33
I.6.1.6.1 Cinétique d'adsorption 33
I.6.1.6.2 Couche adhérente et compacte 34
I.6.1.6.3 Rupture de la couche ou couche poreuse 35

ChapitreII

Matériau et techniques expérimentales

II.1. Le matériau 39
II.1.1 Composition 39
II.2 Techniques d'analyse et de caractérisation des dépôts 39

II.2.1 La thermogravimétrie 39
II.3 Microscopie Optique 42
II.4 Microscopie électronique à balayage 43
II.5 Diffraction des rayons X (DRX) 45
II.6 Microscopie à force atomique (AFM) 46

ChapitreIII

Résultats et discussions

III.1 Le matériau 49
III.1 .1 Composition 49
III.1 2 Structure 50
III.1 2 1 Structure cristallographique : 50
III.1 2 2 Structure métallurgique 51
III.2 Cinétique d'oxydation 53
III.2 1 Condition expérimentales 53
III.2 2 Résultats 53
III.2 2 1 Echantillon oxydé sous air pendant 22 heures à 800°C 53
III.2 2 2 Analyse et discussion 57
III.2 3 caractérisation des couches formées sous air reconstitué 59
III.2 4 Relation entre la cinétique et morphologie des couches 63
III.2 4 1 Mise en évidence du mécanisme de croissance 63
III.2 4 2 Evolution de la morphologie en fonction du temps d'oxydation 64

Conclusion générale 68
Références bibliographiques 70
Annexes 73

Liste des figures

Figure n°	Titre	Page
	Chapitre I	
1	Corrosion de contact suite à une rupture de bague	05
2	Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C	11
3	Exemple de corrosion galvanique pour un assemblage de tôles aluminium et cuivre par un rivet sans isolation	12
4	La pile de Volta : le zinc à l'anode est consommé en libérant des électrons qui alimentent le circuit électrique.	13
5	L'expérience de Ewans	15
6	Corrosion d'une tôle d'aluminium immergée par différence de concentration[1]	16
7	Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium suivant Vargel [2]	18
8	Coupe d'une piqûre sur un alliage d'aluminium de la famille des 2000, Microscope optique, grossissement ×200)	18
9	Surface corrodée d'un alliage d' Al. a) Piqûre b) Aspect de surface d'un alliage d'Al avec piqûres de corrosion (après décapage) c) Aspect de surface d'un alliage d' Al avec des piqûres de corrosion.	19
10	Oxydation à haute température : mécanisme de dégradation d'une couche d'oxyde adhérente et compacte	28
11	diagramme d'Ellingham-Richardson	29
12	Densité de surface d'atomes du cristal en fonction de l'orientation de la facette.	30
	Chapitre II	

1	Thermobalance de type SETARAM TGDTA 92B.	**40**
2	Thermobalance de type SETRAM TGDTA 92B	**40**
3	Thermobalance de type SETARAM TGDTA 92B.	**41**
4	Conditions opératoires d'une expérience ATG.	**42**
5	Chaîne de numérisation	**43**
6	Microscope électronique à balayage	**45**
	Chapitre III	
1	Microstructure (microscopie optique) de l'acier Fe-Cr-Ni-Mn. révélée par attaque chimique.	**51**
2	Topographie (microscopie à force atomique) de l'acier Fe-Cr-Ni attaqué chimiquement.	**52**
3	Evolution de la prise de poids de l'échantillon de Fe-Cr-Ni en fonction du temps.	**54**
4	Evolution de la prise de masse par unité de surface de l'échantillon de Fe-Cr-Ni en fonction de la racine carrée du temps.	**54**
5	Evolution du temps en fonction de $\Delta m/S$ de l'échantillon de Fe-Cr-Ni oxydé à 800°C ; la cinétique suit une loi complète.	**55**
6	Evolution de la prise de masse par unité de surface d'échantillons de Fe-Cr-Ni en fonction du temps d'oxydation, à différentes température.	**56**
7	Graphe d'Arrhenius des logarithmes népériens des constantes d'oxydation obtenues partir de la loi cinétique complète en fonction de l'inverse de la température.	**57**
8	Spectre d'analyse EDS de l'échantillon oxydé 22 heure à 900 °C (photo D).	**60**
9	Spectre d'analyse EDS de l'échantillon oxydé 22 heure à 900 °C (photo E).	**63**

10	Spectre d'analyse EDS de l'échantillon oxydé 22 heures à 1000 °C (photo F).	**64**
11	Evolution de la morphologie des couches d'oxydes formées, sous air reconstitué, à 800°C, en fonction de la durée d'oxydation	**67**

Liste des photos

Photo N	*Titre*	*Page*
Photo A	Echantillon oxydé 22 heures à 800°	**61**
Photo B	Echantillon oxydé 22 heures à 800°C	**61**
Photo C	Echantillon oxydé 22 heures à 900°C.	**61**
Photo D	Echantillon oxydé 22 heure à 900 °C.	**61**
Photo E	Echantillon oxydé 22 heures à 900°C	**62**
Photo F	Echantillon oxydé 22 heures à 1000 °C	**65**
Photo G	Echantillon oxydé 22 heures à 1000°C.	**65**
Photo H	Echantillon oxydé 48 heures à 900°C, en coupe,	**65**

Liste des tableaux

Tableau n°	Titre	Page
	Chapitre II	
1	Méthodes de caractérisation de la microstructure des surfaces.	**44**
	Chapitre III	
1	Tableau de composition des éléments en pourcentage de masse	**50**
2	Valeurs des constantes d'oxydation parabolique aux différentes températures d'oxydation.	**56**
3	Epaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la température d'oxydation.	**59**

Introduction

D'un point de vue économique, la dégradation progressive des matériaux, due à l'effet d'un environnement agressif est un problème majeur pour la tenue en service de nombreuses installations et pièces de machine, notamment dans des domaines tels que la production, la transformation de l'énergie et les transports, ou les températures atteintes peuvent être élevées.

Dans ce cas, ce ne sont plus seulement les propriétés mécaniques du matériau qui vont déterminer son domaine d'utilisation, mais également son comportement vis-à-vis d'un milieu corrosif.

En règle générale, on observe la formation et le développement d'une couche de produits de corrosion à la surface des matériaux métalliques soumis à de hautes températures dans un environnement gazeux contenant des espèces agressives.

La résistance chimique repose alors sur l'aptitude de cette couche à isoler le matériau sous–jacent des éléments agressifs. En effet, la couche obtenue peut-être protectrice dans le cas où les produits le constituants sont stables dans les conditions d'utilisation et qu'ils forment une barrière à la diffusion des espèces.

Dans le cas de l'oxydation, on utilise principalement des alliages contenant de l'Aluminium et/ou du chrome, qui développent à haute température une couche de Chromine (Cr_2O_3) ou d'Alumine (Al_2O_3). Ces composés étant pratiquement les seuls à offrir, du point de vue des vitesses de diffusion et de la croissance des couches, une protection adéquate.

Il est important de signaler que le caractère protecteur de ces couches peut être interrompu, en particulier suite à l'apparition de contrainte mécanique amenant la couche à se décoller et à des phénomènes de fissuration et d'écaillage.

L'ensemble des travaux effectués concerne un acier réfractaire Fe-23Cr-13Ni qui nous a été gracieusement fourni par la société Avesta Sheffield.

Cet acier est conçu pour des usages à hautes températures, dans les fours de traitement thermique, les incinérateurs ainsi que dans l'industrie pétrochimique.

Celui-ci devrait développer, de par sa forte teneur en chrome, une couche de chromine protectrice, éventuellement recouverte d'une couche d'oxyde mixte due à la présence de manganèse dans l'alliage, lors de son oxydation à haute température.

Notre travail a porté essentiellement sur l'étude de la résistance chimique de cet acier vis-à-vis de l'oxydation, à des températures comprises entre 800°C et 1000°C, et afin d'apporter des réponses aux questions suivantes :

- Quelle est la nature de la (ou des) couche (s) d'oxyde (s) formée (s) ?
- Quelles sont la cinétique et le mécanisme d'oxydation ?
- Quelle est l'évolution des couches d'oxydes au cours du temps ?

Le manuscrit est présenté de la manière suivante :

*Le premier chapitre donne, un aperçu sur les différents types de corrosion des matériaux métalliques avec un rappel des notions et phénomènes mis en jeu lors de l'oxydation à hautes températures.

*Le chapitre deux est consacré à l'élaboration et les techniques de caractérisation microstructurale et chimique des matériaux étudiés.

*L'étude expérimentale avant et après oxydation à différentes températures, suivi de la présentation des résultats et leurs interprétations font l'objet du troisième chapitre.

CHAPITRE I :

Etude bibliographie

La corrosion



I.1 Généralités:

La corrosion désigne l'altération d'un objet par réaction avec un oxydant (le dioxygène et le cation H^+ en majorité). Il faut en exclure les effets purement mécaniques (cela ne concerne pas, par exemple, la rupture sous l'effet de chocs) mais la corrosion intervient dans certaines formes d'usure des surfaces dont les causes sont à la fois physicochimiques et mécaniques.

Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau, telles que la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). Cependant, la corrosion est un domaine bien plus vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures).

L'étude fondamentale des phénomènes de corrosion relève essentiellement de l'électrochimie. L'étude appliquée à des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux, qui comporte à la fois des notions de chimie et de physique (physico-chimie). La corrosion est un problème industriel important car elle est à l'origine d'accidents (rupture d'une pièce). Par ailleurs, elle représente des pertes avec des coûts importants (on estime que chaque seconde, 5 tonnes d'acier sont perdues dans le monde, ce qui représente un coût annuel de 2% du produit brut mondial).

I.2.Corrosion des métaux :

La corrosion des métaux est un phénomène naturel. En effet, à quelques rares exceptions près tels que l'or et plus généralement tous les métaux de la famille du platine que l'on trouve à l'état natif naturellement : comme cuivre, argent, fer de provenance météoritique), Le métal est présent sur Terre sous forme d'oxyde, dans les minerais (bauxite pour l'aluminium et hématite pour le fer). Depuis la préhistoire, le travail de métallurgie a consisté à réduire ces oxydes dans des hauts-fourneaux pour fabriquer le métal. La corrosion n'est qu'un retour à l'état d'oxyde naturel.

La corrosion des métaux est dans la grande majorité des cas une réaction électrochimique (une oxydo-réduction) qui fait intervenir la pièce manufacturée et l'environnement.

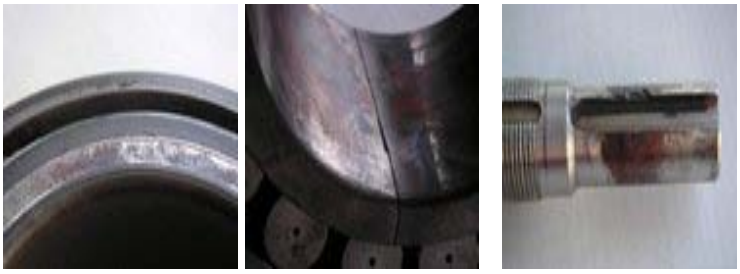


Figure I-1 ***Corrosion de contact suite à une rupture de bague***

Le matériau dont est faite la pièce n'est pas le seul facteur conditionnant la vitesse du processus d'oxydation, puisque la forme de la pièce et les traitements subis (mise en forme, soudure, vissage) jouent un rôle primordial. Ainsi, un assemblage de deux métaux différents (par exemple deux nuances d'acier, ou le même acier traité différemment) peut créer une corrosion accélérée ; on voit d'ailleurs souvent des traces de rouille au niveau des écrous. Si la pièce présente un interstice (par exemple entre deux plaques), cela pourra former un milieu confiné qui évoluera différemment du reste de la pièce et donc pourra aboutir à une corrosion locale accélérée. Toute hétérogénéité peut conduire à une corrosion locale accélérée, comme par exemple aux cordons de soudure. L'hétérogénéité de l'environnement auquel est soumise une pièce métallique de composition régulière peut susciter une corrosion dite pile de concentration. Il en est de même pour une pièce métallique localisée dans une solution de

composition identique mais connaissant des agitations non-uniformes. Une plaque métallique partiellement immergée subira une corrosion localisée dite la ligne d'eau.

I.2.1 Approche de la protection contre la corrosion :

La corrosion est donc un phénomène qui dépend du matériau utilisé, de la conception de la pièce (forme, traitement, assemblage) et de l'environnement. Le processus de corrosion peut également être ralenti en agissant sur la réaction chimique en elle-même.

$$Fe + Cl_2 \text{ ------> } Fe^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \qquad (I\text{-}1)$$

Cette formule correspond par exemple à la réaction de corrosion des canalisations métalliques d'eau potable par le dichlore-gazeux servant initialement à détruire les microorganismes. Il ne faut pas faire l'amalgame avec l'effet des ions chlorures de l'eau de mer sur la vitesse de corrosion

L'atmosphère contient des acides HNO_3, H_2SO_4, etc., résidus de combustion qui attaquent les métaux :

$$Fe + 2\ H^+ \text{ ---------> } Fe^{2+} + H_2 \qquad (I\text{-}2)$$

Ces phénomènes sont à la base de la corrosion atmosphérique qui n'a d'ailleurs pas lieu en absence d'humidité dans l'air.

L'oxygène de l'air, en présence d'eau, oxyde de fer et peut former divers oxydes. Selon les conditions chimiques, il forme divers oxydes ou hydroxydes qui peuvent être soit : non-protecteurs, soit modérément protecteurs. Par exemple $Fe(OH)_3$, nH_2O : la rouille, cet hydroxyde est poreux et ne protège pas le fer. Mais en milieu réducteur (peu ou pas d'oxygène) neutre ou modérément basique, c'est l'eau qui oxyde le fer ; on peut alors obtenir la magnétite Fe_3O_4, qui elle est modérément protectrice. L'acier inoxydable, communément désigné par "acier inox", contient du chrome, au minimum 12 % poids : les oxydes qui se forment en surface de l'alliage (avec une forte proportion d'oxyde de chrome de type Cr_2O_3) gênent la progression de l'oxygène ou le transfert d'électrons nécessaire à l'oxydation, on parle alors de passivation. Le terme indique un net ralentissement de la vitesse de corrosion

par rapport à la cinétique initiale de corrosion. Toutefois, la corrosion n'est pas annulée mais fortement ralentie, de quelques ordres de grandeur. L'effet protecteur du chrome croit en général avec sa teneur. Un minimum de 12 % est nécessaire, mais les aciers destinés à des environnements agressifs, par exemple en présence de chlorures vers les milieux acides, ont des teneurs plus élevées, jusqu'à 25 % par exemple. L'ajout de molybdène a aussi un effet passivant très élevé, plus même que celui du chrome (1% Mo ~ 2,5% Cr).

I.2.2 Choix du matériau :

La première idée est de choisir un matériau qui ne se corrode pas dans l'environnement considéré. On peut utiliser des aciers inoxydables, des aluminiums, des céramiques, des polymères (plastiques)... Le choix doit aussi prendre en compte les contraintes de l'application (masse de la pièce, résistance à la déformation, à la chaleur, capacité à conduire l'électricité…). Dans l'absolu, il n'existe pas de matériau réellement inoxydable.
Le terme d'«acier inoxydable» est impropre pour deux raisons : ce type d'acier contient des éléments d'alliage (chrome, nickel) qui s'oxydent (c'est cette couche d'oxyde qui protège l'acier), et d'autre part, il n'est protégé que pour certains types d'environnement, et sera corrodé dans d'autres environnements.

Il existe de multiples nuances d'aciers dits «inoxydables» désignés par des noms tels que «304», «304L», «316N» etc., qui correspondent à la norme américaine AISI, appelés aussi sous la norme AFNOR respectivement Z6CN18-10, Z3CN18-10 Z6CN17-12Mo. Z indique la teneur en carbone (Z6 = 0.06 %) C le pourcentage en chrome et N en nickel. Le Z6CN17-12Mo contient du molybdène, il est plus passif que le Z6CN18-10. Chaque acier correspond à certains types d'environnements, son utilisation dans d'autres environnements pourrait être catastrophique.

I.2.2 1 Conception de la pièce :

Dans la conception, il faut s'attacher à éviter les zones de confinement, les contacts entre matériaux différents et les hétérogénéités en général.
Il faut aussi prévoir l'importance de la corrosion, et le temps au bout duquel il faudra changer la pièce (maintenance préventive).

I.2.2 2 Maîtrise de l'environnement :

Dans un environnement fermé (par exemple un circuit fermé d'eau), il devient possible de maîtriser les paramètres ayant une influence sur la corrosion : composition chimique (notamment l'acidité), température, pression... Il existe également des produits dits « inhibiteurs de corrosion ».

Ce type de solutions est inapplicable en milieu ouvert (atmosphère, mer, bassin en contact avec le milieu naturel, circuit ouvert).

I.2.2 3 Empêcher la réaction chimique :

Il existe deux moyens d'empêcher la réaction chimique d'avoir lieu.

- On peut tout d'abord isoler la pièce de l'environnement (par une couche de peinture, de matière plastique, ou par un traitement de surface : nitruration, chromisation, projection plasma).

- Il est aussi possible d'introduire une autre pièce pour ralentir ou empêcher la réaction ; c'est le principe de la protection cathodique. Un premier moyen de la réaliser est d'utiliser une « anode sacrificielle »).

Cette nouvelle pièce (souvent en zinc ou magnésium) abaisse en effet le potentiel électrochimique de la pièce protégée en dessous du potentiel ou il peut s'oxyder, et va se corroder à la place de la pièce à protéger. En milieu aqueux il suffit de visser ou de mettre en contact l'anode sacrificielle sur la pièce à protéger. Si la pièce est de grande dimension, il faut cependant tenir compte d'une déperdition de protection liée à la chute ohmique. Celle-ci est provoquée par la résistance au passage du courant dans le milieu environnant, et elle augmente avec la distance du point de la pièce protégée au contact avec l'anode sacrificielle.

Au delà d'une certaine distance, qui dépend de la conductivité du milieu la pièce n'est plus protégée. Il faut donc positionner les anodes à distance régulière de manière à ce que tout point se situe en dessous du potentiel ou le métal peut de corroder. C'est ce qui est réalisé sur les grandes structures, par exemple les plateformes pétrolières offshore. Ces anodes sacrificielles se consomment et ont donc une durée de vie limitée, et nécessitent un remplacement périodique. À l'air, il faut entièrement recouvrir la pièce de zinc, c'est le

principe de la galvanisation. Un deuxième moyen de réaliser la protection cathodique est d'abaisser le potentiel du métal avec une source électrique externe, en imposant un potentiel ou un courant entre la pièce et une anode externe positionnée au regard de la surface, mais sans contact direct avec le métal. Dans ce cas, l'anode ne se consomme pas et n'a pas besoin d'être remplacée.

Dans l'industrie automobile on protège le fer en créant une réaction chimique avec celui-ci. Le produit, imperméable, protègera le métal: c'est la parkérisation.

Le chromage a été complètement abandonné. En effet, le chrome en lui-même ne se corrodait pas, donc protégeait la pièce, mais la moindre rayure était catastrophique car la pièce jouait alors le rôle d'anode sacrificielle pour le chrome et se corrodait très rapidement. Les peintures anti-corrosion au plomb ont été également abandonnées en raison de leur impact sur l'environnement.

I.2 Corrosion aqueuse :

La corrosion désigne l'altération d'un objet manufacturé par l'environnement. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau avec ou sans oxygène telles que la rouille du fer et de l'acier, ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). Ces altérations chimiques sont regroupées sous le terme de corrosion aqueuse. Elles sont dues à des effets de plusieurs sortes : dissolution des métaux dans l'eau, apparition de piles électrochimiques, existence de gradients de concentration, aération différentielle ou piqûration. Globalement, la corrosion aqueuse est un phénomène dont l'impact économique est très important, nécessitant une grande variété de moyens de protections des métaux.

I.2.1 Corrosion généralisée : la dissolution des métaux

La corrosion des métaux consiste essentiellement en leur oxydation, qui est un « retour à l'état naturel. » Cependant, l'oxydation n'est pas nécessairement la combinaison d'un élément avec de l'oxygène. D'une manière générale, il s'agit d'une réaction chimique au cours de laquelle un composé considéré cède des électrons.

Par exemple, le fer s'oxyde en présence du dioxygène de l'air pour former de l'hématite (Fe_20_3) :

$$4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 \quad \text{(I-3)}$$

Peut s'écrire :

$$4Fe \longrightarrow 4Fe^{3+} + 12e^- \quad \text{(I-4)}$$

$$3O_2 + 12e^- \longrightarrow 6O^{2-} \quad \text{(I-5)}$$

L'hématite peut donc être décrite comme un cristal ionique (Fe^{3+}_2, O^{2-}_3), ce qui n'est pas tout à fait exact, mais donne une bonne approche du phénomène d'oxydation. Au cours de la réaction, le fer perd des électrons : on dit qu'il est oxydé. L'oxygène gagne de ce fait des électrons : on dit qu'il est réduit.

La corrosion des métaux en milieu aqueux résulte de l'oxydation du métal, mais pas nécessairement par le dioxygène de l'air qui est dissout dans l'eau : l'oxydation peut également se produire avec d'autres espèces chimiques, notamment des ions.

Lorsque l'on plonge du fer dans une solution acide ($pH < 7$), le fer se dissout avec un dégagement de dihydrogène. En fait, il s'agit là d'une version accélérée de la corrosion en milieu aqueux :

$$2Fe \longrightarrow 2Fe^{3+} + 6e^- \quad \text{(I-6)}$$

$$6H_3O^+ + 6e^- \longrightarrow 6H_2O + 3H_2 \quad \text{(I-7)}$$

Les ions Fe^{3+} passent alors en solution, et peuvent éventuellement se combiner avec l'oxygène dissout dans l'eau et former de l'hématite. Cette dissolution est favorisée en milieu acide, mais elle est aussi possible dans une solution aqueuse neutre ($pH = 7$) ou basique ($pH > 7$) puisque l'eau contient de toutes manières des ions H_3O^+.Cette dissolution dans l'eau par oxydation s'appelle **corrosion généralisée**.

L'oxydation peut aussi se produire sans dissolution. Par exemple, l'oxygène réagit avec l'aluminium pour former une couche d'oxyde (alumine Al_2O_3) ; si cette couche est compacte et adhérente, elle protège la pièce. On dit que le métal est **passivé**. Une pièce passivée continue à se dissoudre, mais à une vitesse extrêmement lente, la couche d'oxyde dite

« passive » fait un écran. La pièce est donc considérée comme totalement protégée contre la corrosion.

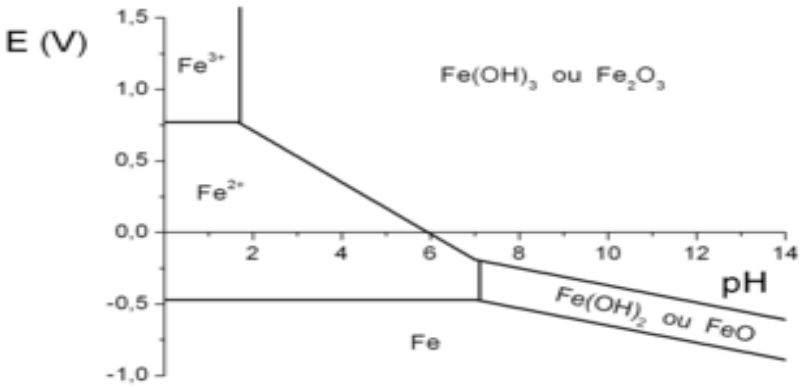


Figure I-2 : ***Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C***

La stabilité du fer dans l'eau dépend :

- du *pH*, qui détermine la concentration d'ions H_3O^+ dans l'eau ;
- du potentiel électrique de la pièce en fer par rapport à la solution, qui détermine la capacité des électrons à quitter le fer.

On peut ainsi tracer un diagramme potentiel-*pH* (*E*, *pH*) (Figure I-1), en indiquant les zones de stabilité du fer (Fe), les zones de stabilité de l'ion Fe^{2+} (ou « ion fer II »), les zones de stabilité de l'ion Fe^{3+} (ou « ion fer III ») et les zones de passivation. Il s'agit donc d'une sorte de « carte », les zones délimitées par des frontières indiquant les couples de valeurs (*E*, *pH*) pour lesquelles une espèce est stable. Ce diagramme porte le nom de diagramme de Pourbaix, et peut être tracé pour tous les métaux.

Pour savoir si un matériau est adapté à un milieu, il suffit de regarder le diagramme de Pourbaix de ce matériau. Si le couple (*E*, *pH*) se situe dans une zone de stabilité, le matériau est protégé contre la corrosion généralisée.

I.2.2 Corrosion galvanique (pile électrochimique) :

I.2.2.1 Généralités :

Exemple de corrosion galvanique pour un assemblage de tôles en Aluminium et Cuivre par un rivet sans isolation.

Le potentiel de dissolution de l'aluminium étant inférieur à celui du cuivre, donc il ya corrosion.

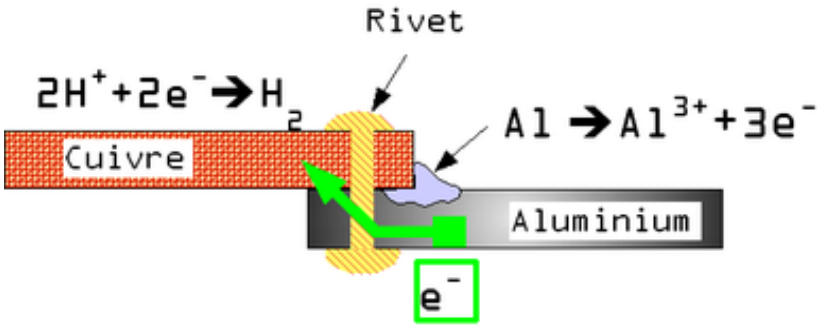


Figure I-3 ***Exemple de corrosion galvanique pour un assemblage de tôles aluminium et cuivre par un rivet sans isolation***

Une pile électrochimique est créée lorsque deux métaux de natures différentes sont mis en contact. Un des métaux s'oxyde et se dissout (anode), tandis que sur l'autre métal a lieu une réduction (cathode), et éventuellement formation d'une couche de produits de réaction (des espèces chimiques de la solution se réduisent et se déposent, notamment dépôt calco-magnésien). On parle de **corrosion galvanique**. Ce phénomène explique :

- ❖ le principe de la « protection cathodique par anode sacrificielle » : on crée une pile électrochimique qui impose un sens de parcours aux électrons pour empêcher la réaction de corrosion ; l'anode se dissout (elle est sacrifiée) et la cathode reste stable, elle est de plus parfois protégée par une couche de produits de réaction ;
- ❖ le principe de la « protection cathodique par courant imposé » : à la place de l'anode sacrificielle, on peut imposer le sens de parcours des électrons en établissant une différence de potentiel entre la pièce et le milieu avec un générateur de tension, par exemple alimenté par des panneaux solaires ;

- pourquoi lorsque l'on met deux métaux différents en contact, l'un se corrode très rapidement. C'est exactement le même type de réactions chimiques qui ont lieu dans une pile d'alimentation électrique, une batterie ou un accumulateur.

I.2.2.2 Principe :

Pour avoir une corrosion galvanique, trois conditions sont nécessaires :

1. ***Des métaux de natures différentes*** : C'est la différence de potentiel de dissolution entre les deux métaux qui provoque le phénomène. L'expérience montre qu'il faut une différence de potentiel de 100 mV pour voir apparaître la corrosion.

2. ***La présence d'un électrolyte*** en général aqueux : La présence d'ions dans le milieu aqueux (exemple : eau de mer), accélère le phénomène. Ce type de corrosion peut également exister dans un milieu anhydre mais ionique comme l'ammoniaque liquide.

3. ***La continuité électrique entre les deux métaux* :** Le phénomène diminue très rapidement en éloignant les deux métaux. Il faut qu'il y ait transfert de charges électriques pour avoir le phénomène de corrosion.

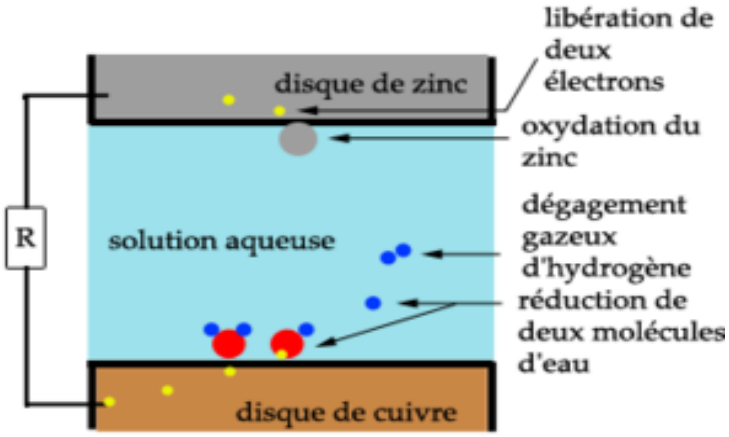


Figure I-4: ***La pile de Volta : le zinc à l'anode est consommé en libérant des électrons qui alimentent le circuit électrique.***

La masse de métal consommé est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{(1)}{(96500)} \cdot \frac{A}{n} \cdot I \cdot t \qquad \text{(I-8)}$$

- **m**: masse (g) **t** : temps (s) **A** : masse atomique du métal
- **n** : valence (exemple : 3 pour Al) **I** : intensité électrique (A)

L'intensité est fonction de :

- La nature de l'électrolyte : elle augmente si le milieu est salin,
- polarisation : certains produits de corrosion peuvent faire obstacle et ralentir ou bloquer les réactions chimiques,
- la surface relative de la cathode et de l'anode. On peut établir le ratio suivant :

$$k = \frac{(surface.de.la.cathode}{Srface.de.l'anode}. \qquad \text{(I-9)}$$

K augmente si la surface de la cathode augmente et/ou la surface de l'anode diminue. La corrosion galvanique sera donc très importante si l'on a une grande cathode et une petite anode.

I.2.2.3 Corrosion par pile de concentration :

La corrosion par pile de concentration est un cas très proche de la corrosion galvanique. La différence tient dans le fait qu'il y a corrosion sur une pièce de même métal. Il n'y a pas couplage de deux métaux de natures différentes. Seule la concentration du fluide qui baigne le métal varie en concentration.

Ce type de corrosion a lieu sur une même pièce. Elle a lieu lorsque la composition du milieu varie. En effet, le potentiel électrochimique est déterminé par le couple matériau/milieu, il suffit que l'un des deux varie pour que le potentiel varie. Par exemple, si une pièce dans un courant d'eau présente une cavité, l'eau dans cette cavité stagne et sa composition évolue avec les réactions chimiques d'oxydo-réduction. Par ailleurs, l'eau à l'extérieur de la cavité est continuellement renouvelée et garde la même composition, on peut donc avoir une pile qui se crée entre la cavité et l'extérieur de la pièce, donc une corrosion accélérée.

On voit ici qu'une même pièce se comportera de manière différente en eau stagnante et en eau mouvante. Si une canalisation présente un coude franc, le liquide à l'extérieur du coude est moins agité, il stagne, tandis que le liquide à l'intérieur du coude est agité, ce qui peut aussi produire une pile.

I.2.2.3.1 Corrosion par aération différentielle :

I.2.2.3.1.1 Généralités :

La corrosion par aération différentielle se produit lorsqu'un même matériau est en contact avec deux milieux de teneurs en oxydant différentes. Par exemple, si un piquet est planté dans la terre ou la vase, la partie proche de la surface est en contact avec plus de dioxygène que la partie profonde, il peut donc se créer une pile entre la partie profonde et la partie en surface. La corrosion par aération différentielle se rencontre aussi pour les pièces immergées, lorsque la concentration en dioxygène évolue avec la profondeur. C'est parfois le cas des coques de bateaux. La couche d'eau proche de la surface est plus riche en oxygène que les couches profondes. Il peut y avoir corrosion au niveau de la ligne de flottaison.

Le problème d'aération différentielle peut se poser lorsqu'une pièce n'est peinte qu'en partie, ou lorsque la peinture est rayée.

I.2.2.3.1.2 L'effet Evans :

L'existence de la corrosion par aération différentielle a été démontrée en réalisant l'expérience suivante :(fig I-5):

Deux électrodes en acier strictement identiques sont plongées dans un bain salin (avec du chlorure de sodium par exemple). Ce bain est séparé en deux moitiés par une céramique qui laisse passer les ions mais pas les molécules. Comme pour une pile, les deux électrodes sont reliées par un conducteur électrique. Dans une moitié du bain, on fait barboter de l'oxygène et dans l'autre de l'azote. Un courant électrique apparaît alors, la cathode étant du côté où l'eau est plus riche en oxygène.

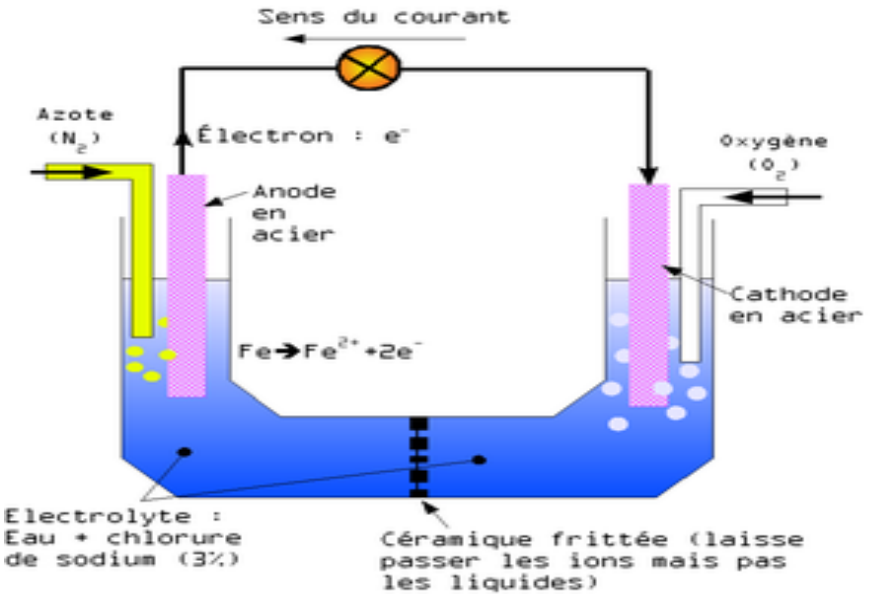


Figure I-5 ***L'expérience d' Evans***

2.4 Corrosion par différence de concentration

Le même phénomène est observable pour des différences de concentration d'autres éléments. On aura le même phénomène que pour la pile d'Evans en supprimant le barbotage de gaz et en ayant des concentrations différentes de cations métalliques dans chaque compartiment.

Pour les tôles d'aluminium immergées, c'est la différence de concentration en ion chlorure entre le ménisque (où l'évaporation est plus importante) et l'eau plus profonde qui peut provoquer la corrosion. Le phénomène étant renforcé par le fait que les potentiels de dissolution sont plus importants si la lame d'eau est plus faible **[1]**.

L'apparition de corrosion dans ce cas dépend des alliages. L'expérience montre que certains alliages ne présentent pas de corrosion dans ce cas. Cette corrosion est d'ailleurs parfois appelée corrosion à la ligne de surface.

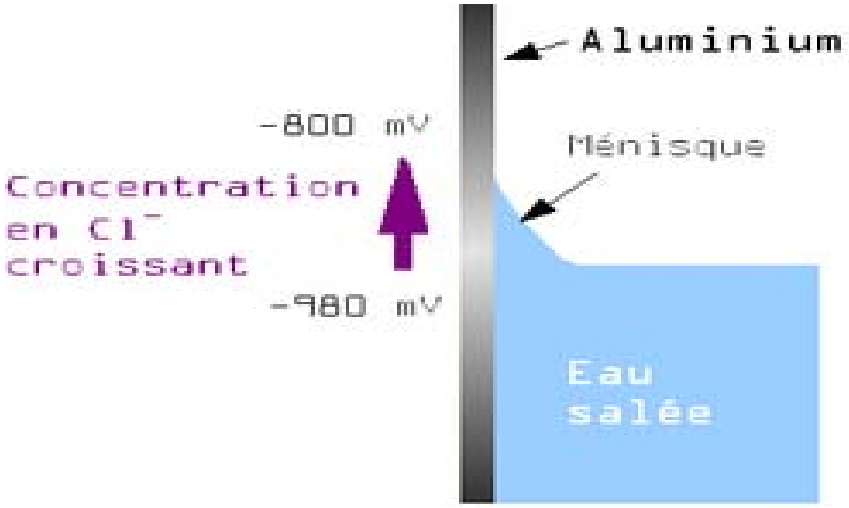


Figure I-6 ***Corrosion d'une tôle d'Aluminium immergée par différence de concentration [1]***

I.2.5 Les piqûres :

I.2.5.1 Généralités :

La formation de **piqûres** est un phénomène de corrosion qui survient lorsqu'une pièce est protégée contre la corrosion généralisée par un film passif (pas forcément), souvent un oxyde protecteur (par exemple, acier inoxydable ou aluminium).

Il s'agit d'une corrosion localisée. En surface, on ne voit qu'un petit point, mais en dessous, il y une cavité bien plus importante. Ceci entraîne à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation.

La formation de piqûres est un phénomène d'autant plus redouté qu'il surprend l'utilisateur : celui-ci a pensé à la corrosion généralisée, il pense être protégé, et la trace extérieure de corrosion est quasiment indétectable.

I.2.5.2 Mécanisme général :

La piqûre commence toujours par une rupture locale du film passif (l'oxyde protecteur formé sur le métal) souvent au droit d'hétérogénéités du métal près desquelles le film est

moins stable - par exemple inclusions de type sulfure pour les aciers inoxydables. Ensuite, la propagation est entretenue par deux phénomènes :

- l'intérieur de la piqûre est dépassivé et contient un milieu désaéré, alors que l'extérieur est passivé et en milieu aéré. Il se crée donc un effet de pile entre l'intérieur et l'extérieur, il s'agit en fait d'une corrosion galvanique localisée.

La réduction de l'oxygène à l'extérieur de la piqûre, sur le métal passif, alimente l'oxydation du métal à l'intérieur, ce qui produit des cations métalliques. Lorsque la concentration en cations augmente il se produit une réaction d'hydrolyse, par exemple pour les aciers inoxydables :

$$Cr^{3+} + 3H_2O \dashrightarrow Cr(OH)_3 + 3\,H^+ \qquad \text{(I-10)}$$

On voit que cette réaction d'hydrolyse libère de l'acidité. La production de cations H^+ va entraîner la migration d'anions à l'intérieur de la piqûre afin de rétablir la neutralité électrique, généralement des chlorures, agressifs pour le métal. L'addition de ces deux phénomènes entraîne donc la formation d'un milieu acide et concentré en chlorures, qui à son tour accélère la propagation de la piqûre. Pour les aciers inoxydables, des milieux de (pH 0) et de concentration en chlorures d'une mole par litre ont pu être ainsi identifiés dans les piqûres, alors que le milieu externe était proche de la neutralité (pH 7) et peu chargé en chlorures.

Cependant, au bout d'un certain temps, la corrosion ne s'accélère plus car la cinétique devient contrôlée par la diffusion-migration des anions provenant de l'extérieur, alors que les chemins à parcourir s'allongent en raison de la croissance de la piqûre.

I.2.5.3 Cas de l'aluminium :

I.2.5.3.1 Le phénomène :

L'aluminium est naturellement recouvert d'une couche de protection, ou couche de passivation. Il s'agit d'une couche d'oxyde formée suivant la réaction :

$$2Al^0(métal) + 3O_2(gaz) \longrightarrow Al_2O_3 \qquad \text{(I-11)}$$

La très forte réactivité de l'aluminium est due à une valeur élevée de l'énergie libre (-1675 kJ)

La piqûration est provoquée par la rupture du film d'oxyde dans un milieu contenant par exemple des ions chlorure (Cl^-). La piqûration est influencée par le milieu dans lequel se trouve l'aluminium : acide, nourriture. La composition de l'alliage peut également rentrer en

ligne de compte. La présence de cuivre dans l'alliage peut par exemple être une cause de piqûration. Cependant, le milieu extérieur est le facteur dominant **[2]**

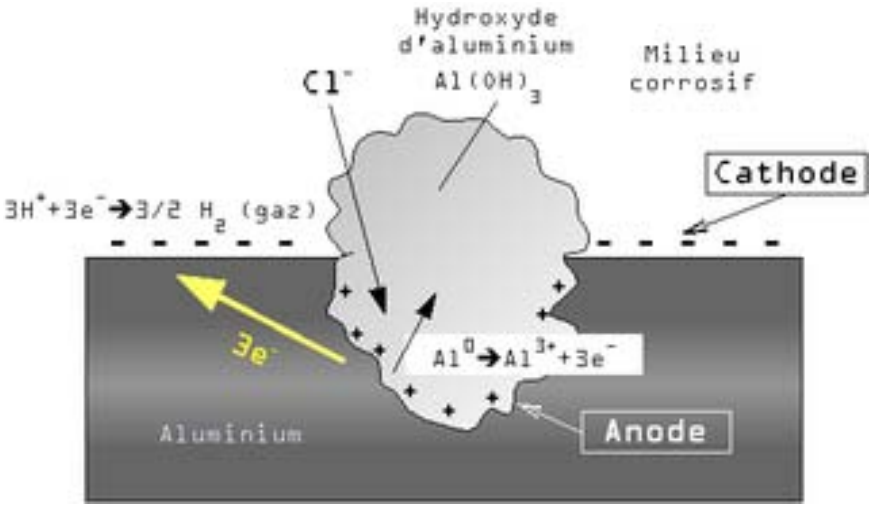


Figure I-7: ***Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium suivant Vargel [3]***

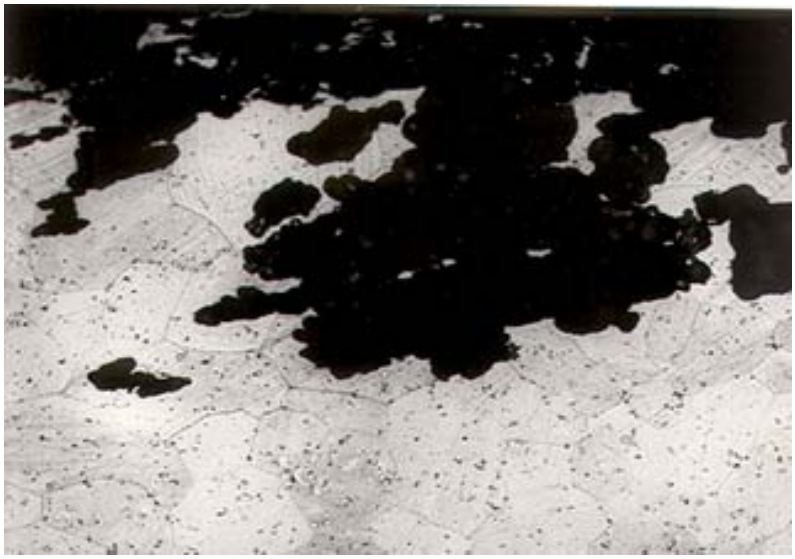


Figure I-8 : ***Coupe d'une piqûre sur un alliage d'aluminium de la famille des 2000, Microscope optique, grossissement ×200)***

Après la rupture du film protecteur, l'aluminium nu devient une anode où se produit la réaction d'oxydation suivante :

$$2Al^0 \longrightarrow 2Al^{3+} + 3e^- \qquad \text{(I-12)}$$

À la cathode sur la surface du métal, nous avons les réactions suivantes :

$$3O_2 + 6H_2O + 12e^- \longrightarrow 12OH^- \quad \text{(I-13)}$$

$$6H^+6e^- \longrightarrow 3H_2 \quad \text{(I-14)}$$

Globalement, l'aluminium métal se dissout pour former de l'hydroxyde d'aluminium (souvent appelé par erreur alumine dans le langage courant) suivant la réaction :

$$4Al^0 + 6H_2O + 3O_2 \longrightarrow 4Al(OH)_3 \quad \text{(I-15)}$$

Piqûre (gros plan)	**Aspect de surface d'un alliage d'aluminium type 7000 avec des piqûres de corrosion (après décapage)**	**Aspect de surface d'un alliage d'aluminium type 7000 avec des piqûres de corrosion.**
		
Gros plan, la pustule d'hydroxyde d'aluminium est bien visible	Piqûre sans l'hydroxyde	Piqûres avec l'hydroxyde d'aluminium

Figure I-9 : ***a) Piqûre b) Aspect de surface d'un alliage d'Al avec piqûres de corrosion (après décapage) c) Aspect de surface d'un alliage d' Al avec des piqûres de corrosion.***

I.2.5.3.2 Vitesse de propagation de la piqûre :

La profondeur de la piqûre augmente rapidement au départ, puis la vitesse d'augmentation ralentit avec le temps **[1]** :

$$d = k\sqrt[3]{t} \quad \text{(I-16)}$$

- d: profondeur de la piqûre
- t : temps
- k : constante dépendant de l'alliage et des conditions (température, nature du fluide etc.)

En effet, dans le cas d'une piqûre hémisphérique de rayon r idéale, la quantité de métal dissout pendant un temps t est :

$$C = \frac{2\pi r^3}{3t} \tag{I-17}$$

I.2.6 Les organismes vivants :

Nous avons vu que la corrosion résultait de l'interaction entre la pièce manufacturée et l'environnement. Outre les propriétés chimiques et physiques de l'environnement, la présence d'organismes vivants influe également sur la corrosion.

En effet, le métabolisme des organismes peut modifier localement la composition chimique à l'interface de la pièce, et donc créer une corrosion localisée. C'est notamment le cas des bactéries sulfato-réductrices (BSR). Les crustacés, qui se fixent sur les coques de bateaux et les piliers immergés, peuvent aussi poser problème, c'est la raison pour laquelle on utilise des peintures anti-*fouling*.

La protection contre la corrosion peut aussi avoir un impact négatif sur l'environnement, en libérant des substances toxiques. C'est ainsi que les peintures antirouille au minium ont été abandonnées. La teneur en zinc due à la dissolution des anodes sacrificielles peut aussi poser problème, c'est la raison pour laquelle on travaille de plus en plus vers des solutions de protection cathodiques par courant imposé.

Le problème de l'interaction entre le métal et le milieu vivant se pose aussi dans le cas d'implants et de prothèses, notamment pour les soins dentaires (plombages, couronnes), les prothèses articulaires (par exemple prothèse de hanche), et les broches, plaques et vis posées à titre provisoire ou permanent pour soigner certaines fractures et luxations. On utilise en général comme matériau des céramiques et du titane.

I.2.7 Phénomènes d'interface :

La corrosion est un phénomène d'interface (contact entre la surface de la pièce et l'environnement). Tout ce qui modifie les propriétés de l'interface peut avoir une influence sur la corrosion.

Notamment, la circulation d'eau provoque un renouvellement de la solution, et modifie le transfert des espèces dans la solution (diffusion). La présence de particules (par exemple grains de sable) peut créer une érosion qui raye la couche protectrice (corrosion-érosion). Si l'on met la pièce en extension, on modifie l'énergie d'interface, donc l'adsorption des espèces, donc les réactions chimiques pouvant avoir lieu (corrosion sous contrainte).

I.2.8 Les méthodes d'étude de la corrosion aqueuse :

I.2.8.1 Etudes en laboratoire :

Nous avons vu que les principaux facteurs de la corrosion des métaux en milieu aqueux sont la température, le *pH* et le potentiel électrochimique, et que la corrosion implique une circulation d'électrons. L'étude de la corrosion va donc se faire par suivi du *pH* avec un pH-mètre et de la température avec un thermomètre, ou bien en les imposant en maîtrisant la composition de la solution et sa température pour des études *ex situ* (c'est-à-dire en laboratoire).

Pour le suivi du potentiel, on utilise un voltmètre relié d'un côté à la pièce métallique, et de l'autre à une électrode de référence, en général une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) - en fait, en raison de la précision nécessaire, on utilise un appareil appelé « potentiomètre » qui possède d'autres fonctions. Ce montage permet de mesurer le « potentiel d'abandon », c'est-à-dire le potentiel pris naturellement par la pièce étudiée par rapport à la solution, on peut ainsi déterminer si la pièce est passivée ou au contraire se corrode. Le suivi du courant permet de mesurer la vitesse de corrosion. Pour cela, il faut une troisième électrode. On utilise ainsi une électrode inerte, par exemple en graphite ou en platine.

Outre ces méthodes passives, on peut imposer un potentiel ou un courant et voir comment le système se comporte. En effet, les phénomènes de corrosion mettent en œuvre des réactions d'oxydo-réduction, mais aussi des phénomènes de diffusion et d'adsorption. On peut modéliser la relation entre le courant de corrosion et le potentiel par un circuit RLC ;

ainsi, en envoyant des perturbations sinusoïdales et en regardant la réponse du système, on peut définir une impédance *Z*, et déduire de cette impédance les phénomènes qui ont lieu.

Pour simuler la circulation d'eau, on peut bien sûr employer une pompe pour créer un flux laminaire, mais on peut aussi faire tourner la pièce, la vitesse de rotation symbolisant la vitesse de circulation de l'eau. On s'éloigne ainsi des conditions « réelles », mais en revanche, on maîtrise mieux la vitesse, et l'on peut ainsi envoyer des perturbations sinusoïdales à la vitesse de rotation et déterminer une impédance de rotation (c'est-à-dire regarder la variation de potentiel et de courant en fonction de la variation de la vitesse), ce qui donne accès à d'autres paramètres, notamment à ce qui concerne la diffusion dans le liquide.

Les techniques perturbatrices ont un inconvénient majeur : il faut imposer les conditions de potentiel au système, de ce fait, il ne se comporte pas de manière « naturelle ». Pour éviter cela, on peut mesurer les fluctuations naturelles du potentiel et du courant, ce que l'on appelle le « bruit électrochimique », et en déduire de même une impédance.

Les méthodes ci-dessus sont globales, elles donnent des valeurs moyennes sur la pièce. Or, on sait que les phénomènes de corrosion sont très souvent localisés. Pour mesurer le potentiel, on peut utiliser une électrode ayant la forme d'une fine aiguille et faire une cartographie de potentiel. On peut ainsi détecter des zones anodiques et des zones cathodiques sur une pièce, par exemple dans les phénomènes de piqûration. Cette technique est appelée SRET (*scanning reference electrode technique*), ou SVET (*scanning vibrating electrode technique*) si la pointe vibre.
Certains phénomènes produisent des sons, par exemple la création de bulles d'hydrogène. On peut aussi faire un suivi de corrosion en enregistrant ces sons.

I.2.8.2 Suivi *in situ :*

Il est aussi nécessaire de suivre la corrosion sur des installations industrielles ou portuaires, afin d'effectuer de la maintenance préventive et d'éviter les accidents. Outre l'inspection visuelle, on peut suivre *in situ* l'évolution du potentiel et ou du courant et en déduire l'état de la pièce. Mais on peut aussi utiliser des mesures macroscopiques, comme des mesures d'épaisseur de pièces (pièces fonctionnelles ou témoins de corrosion). On peut aussi chercher des cavités (par exemple des piqûres) avec des ultrasons.

I.2.9 Protection contre la corrosion aqueuse :

Pour protéger les métaux corrodables mouillés, on a le choix d'isoler ces métaux de l'eau avec de la peinture, de les recouvrir de matière plastique ou d'effectuer une oxydation anodique chromique colmatée (alliage d'aluminium uniquement). On peut aussi utiliser la Protection cathodique soit avec une anode sacrificielle dite *anode réactive*, soit en utilisant un dispositif à courant imposé.

I.3 Corrosion atmosphérique :

La corrosion atmosphérique est de la corrosion générée par l'atmosphère et ses conditions, à des températures naturelles (à ne pas confondre avec la corrosion par l'atmosphère à haute température).

Une des spécificités de cette action est le changement des conditions : selon la météorologie, les saisons…l'objet est soumis à diverses températures, taux d'humidité... Les essais en laboratoire s'attachent donc en général à reproduire ces changements climatiques avec des cycles (alternance chaud-froid, humide-sec...), dans des chambres climatiques.

Un des paramètres essentiels est le taux de salinité. Le sel peut provenir de la mer, notamment en milieu littoral, ou bien du salage des routes en hiver. Pour tester cette résistance, on effectue des tests dits de brouillard salin.

La pollution peut également jouer un rôle important ; notamment, les rejets de dioxyde de soufre génèrent des pluies acides, qui peuvent attaquer les objets.

I.3.1 Corrosion des métaux :

La corrosion atmosphérique des métaux est similaire à la corrosion aqueuse. Elle résulte de l'action du dioxygène de l'air, et éventuellement de l'eau (condensation de l'humidité, pluie, projections).

I.3.2 Corrosion des polymères et de la peinture :

La peinture est un revêtement polymère chargé entre autres d'isoler l'objet de l'atmosphère. Ce revêtement est lui-même soumis à une dégradation, qui altère ses qualités esthétiques et protectrices. De manière générale, les polymères (plastiques) se dégradent sous l'action de l'environnement. Selon les cas, on tente d'augmenter la résistance à cette dégradation (protection des objets), ou on tente au contraire de l'accélérer pour des raisons environnementales (cas des sacs plastiques de supermarchés).

Les trois principaux facteurs de dégradation sont :

- la lumière, et notamment les ultra-violets ; c'est pour cette raison que les flashes photographiques sont interdits sur les œuvres d'art (tapisseries, peintures) ;
- l'humidité ;
- la chaleur.

Les photons ultraviolets, du fait de leur énergie, peuvent amorcer des réactions chimiques se traduisant par la rupture de liaisons dans la chaîne polymérique.

I.3.3 Corrosion des polymères et de la peinture Corrosion de la pierre et des bétons :

Le principal facteur de la corrosion de la pierre, des bétons, et des matériaux poreux en général, est le sel. Lorsqu'il pleut, l'eau pénètre dans les pores, introduisant le sel dissout. Lors du séchage, le sel cristallise et provoque un éclatement, semblable à l'effet du gel.

I.3.4 Corrosion des polymères et de la peinture Corrosion du papier :

La conservation du papier est un problème important dans l'archivage et l'histoire (conservation du patrimoine historique). Les facteurs principaux intervenant dans cette dégradation sont l'humidité et l'attaque des acides contenus dans le papier : ainsi si l'atmosphère est trop humide des moisissures peuvent se développer, de même avec l'action du temps les acides résiduels du procédé de fabrication du papier, et plus particulièrement du "collage" de celui ci qui était réalisé en milieu acide (sulfate d'alumine) le plus généralement jusqu'au début des années 80, dégradent les fibres de cellulose. Les papiers récents produits avec des processus de collage en milieu "neutre" et au moyen de cellulose pures ont des performances améliorées.

L'action des micro-organismes (biodétérioration : moisissures, bactéries) est primordiale, et la conservation sur le long terme nécessite des mesures de désinfection et de désacidification.

La qualité de l'encre intervient également : certaines encres contiennent des ions métalliques, comme par exemple les encres ferrogalliques. Ces ions provoquent des réactions

chimiques conduisant à la rupture des chaînes cellulosique, et donc à la destruction du papier autour du tracé.

I.4.Corrosion sous contrainte :

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique en tension (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaire ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement...). Les fissures ne se propagent que lorsque la contrainte est supérieure à un certain seuil (contrainte limite de rupture) qui dépend du matériau et du milieu. Au delà, la vitesse de propagation augmente avec la contrainte. Généralement, il existe un temps appelé temps d'incubation pendant lequel la fissure ne se propage pas initialement, même lorsque les conditions mécaniques requises sont présentes.

Différents mécanismes sont avancés pour la propagation de la fissure.

Historiquement, le premier mécanisme identifié est la fragilisation par l'hydrogène. L'hydrogène, généralement produit par corrosion ou introduit lors d'opérations de soudage mal maîtrisées, se déplace dans le métal sous forme monoatomique. Il se concentre dans les zones de fortes contraintes triaxiales (en pointe de fissure) et abaisse l'énergie de cohésion du réseau. C'est ainsi que la fissure ou le défaut initial peut se propager périodiquement à des niveaux de contraintes inférieurs à celui de la limite mécanique du matériau. Si ce mécanisme est pertinent pour les aciers ferritiques ou ferrito-martensitiques, qui sont particulièrement sensibles à la fragilisation par l'hydrogène, son rôle est plus controversé pour les aciers austénitiques. Dans tous les cas, ce mode de fragilisation disparait vers les températures élevées, par exemple au delà de 200 °C, car l'interaction de l'hydrogène avec le réseau diminue quand la température augmente.

Un deuxième mécanisme de corrosion sous contrainte évoqué à partir des années 1970 fait appel à une dissolution assistée par le glissement. Localement, la contrainte induit une

plasticité locale qui se traduit par l'émergence en surface de dislocations. Celles-ci rompent ou endommagent le film passif, et la corrosion s'accroit localement de manière temporaire, jusqu'à ce que le film se reconstitue (repassivation). La répétition périodique de cette séquence - les émergences de dislocations se concentrent en pointe de fissure- aboutit à une propagation de la fissure par enlèvement local de matière. Un argument fort en faveur de ce mécanisme, notamment pour les alliages austénitiques, a été l'observation d'une relation globalement linéaire entre la vitesse de corrosion et la vitesse de propagation des fissures lorsqu'on fait varier l'agressivité du milieu.

Cependant, des limitations à cette théorie ont été relevées, notamment la difficulté à expliquer des faciès de rupture en apparence fragiles. D'autres mécanismes plus complexes, faisant notamment intervenir des interactions entre corrosion, hydrogène et plasticité ont été plus récemment avancés.

I.5 Fatigue-corrosion :

Très comparable à la corrosion sous contrainte, le phénomène de fatigue-corrosion apparaît sous l'action conjuguée de l'environnement et d'une sollicitation cyclique. Il se manifeste par un abaissement de la résistance du matériau à la fatigue. Le plus souvent, et compte tenu des cinétiques de dissolution et de repassivation assez lentes comparées aux phénomènes mécaniques, ce type d'endommagement survient pour des pièces sollicitées à basse fréquence (fatigue oligocyclique), par exemple lors de cycles de chauffage-refroidissement de structures. Les mécanismes évoqués pour rendre compte de la fatigue-corrosion sont les mêmes que ceux présentés pour la corrosion sous contrainte, et les essais de laboratoire sont en général des essais de fatigue en présence du milieu considéré réalisés soit à amplitude de déformation constante, soit à amplitude de contrainte constante.

I.6 Corrosion à haute température :

La corrosion à haute température est la dégradation des métaux par l'environnement à haute températures (supérieure à 500 °C) ; c'est un phénomène complexe qui a lieu dans les moteurs, chaudières et réacteurs. Les gaz de combustion ont en effet une composition complexe du fait de la composition du combustible et de l'air : N_2, O_2, CO_2 et H_2O bien sûr, mais bien souvent également S_2, SO_2, Cl_2, NaCl, et divers oxydes (V_2O_5...).
On distingue alors deux types de dégradations :

La corrosion dite « sèche », qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O_2, S_2, SO_2, H_2O) ; on parle aussi d'oxydation à haute température ; et la corrosion dite « chaude », ou « fluxage », qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par des sels fondus (Na_2SO_4) et oxydes qui se déposent (il peut aussi y avoir une fusion eutectique, mécanisme similaire au sel sur la glace).

Dans certaines situations, on a cohabitation de métaux solides et de métaux fondus (la température est donc nécessairement élevée). C'est par exemple le cas de la fonderie.

I.6.1 La corrosion sèche (oxydation à haute température) :

Lorsque l'on met un métal en présence de dioxygène, celui-ci s'adsorbe (c'est-à-dire se fixe) sur la surface et réagit pour former une couche d'oxyde. À température ambiante, la diffusion dans le solide est négligeable ; soit la couche d'oxyde est compacte et protectrice (alumine sur l'aluminium ou chromine sur les aciers inoxydables) et le métal ne bouge pas, soit elle est poreuse ou non adhérente (rouille), et le métal se dégrade par une croissance de la couche d'oxyde au détriment du métal. Les mécanismes qui entrent en jeu sont la migration dans le milieu extérieur (diffusion, convection, champ électrique) et les réactions de surface. Au-delà de 400 °C, la diffusion en phase solide, qui est activée thermiquement, entre en jeu, et même une couche compacte va pouvoir se dégrader (l'oxyde forme une croûte qui se craquèle).
Pour simplifier, l'étude suivante porte sur l'action du dioxygène seul.

I.6.1.1 Mécanisme de la dégradation :

Dans certains cas, l'oxyde est volatil (cas par exemple du PtO_2), ou bien est fragile, poreux, n'adhère pas au substrat. Dans ce cas, le mécanisme de dégradation est évident, le dioxygène réagit avec le métal pour former de l'oxyde et cet oxyde s'évapore ou s'écaille.
Dans le cas d'un oxyde adhérent et compact, le mécanisme de la dégradation a été décrit par J. Bénard **[4,5]**. La dégradation se fait en cinq étapes :

1. adsorption et dissociation du dioxygène sur la surface du métal ;
2. réaction entre les atomes d'oxygène adsorbés et le métal pour former des germes
3. croissance latérale des germes jusqu'à la jonction, formation d'un film continu ;
4. croissance du film d'oxyde en épaisseur par diffusion dans le film ;
5. rupture du film d'oxyde par les contraintes induites par sa croissance et les défauts.

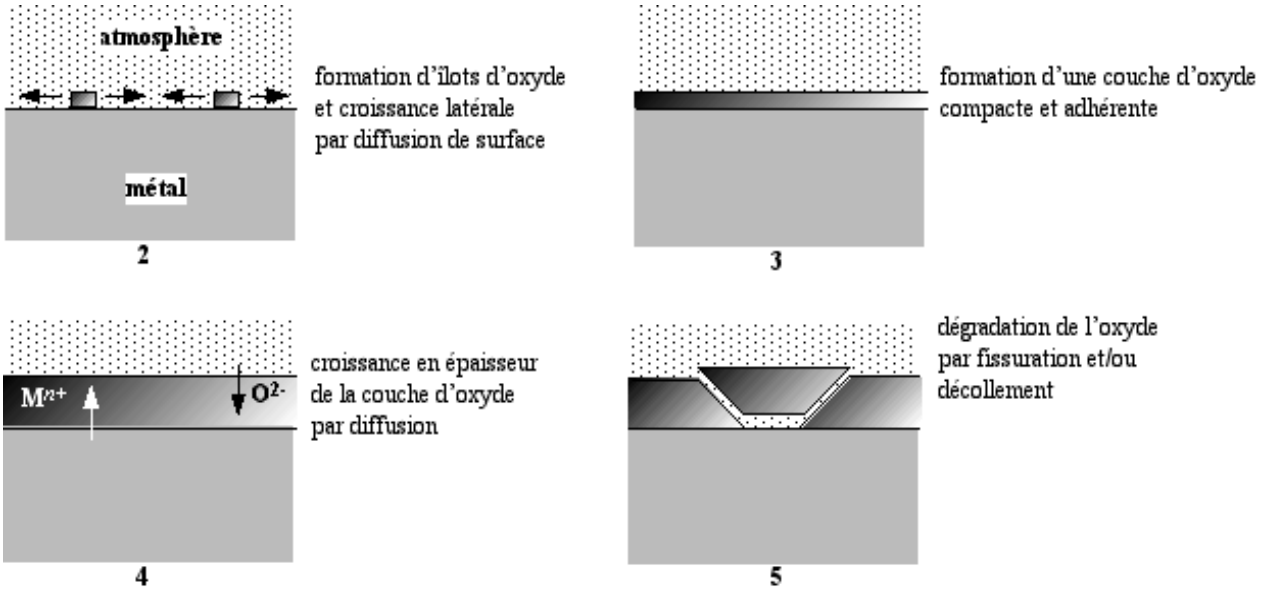


Figure.I-10 : **Oxydation à haute température : mécanisme de dégradation d'une couche d'oxyde adhérente et compacte**

I.6.1.2 Équilibre thermodynamique : l'oxyde, la forme stable du métal :

Notons M l'atome de métal, quelle que soit sa nature (Fe, Ni, Al, Cr, Zr…), et notons M_nO_2 l'oxyde correspondant ; les coefficients ont été choisis pour simplifier l'écriture en considérant la réaction avec une molécule de dioxygène entière, cela peut être Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3 (n = 4/3), Fe_3O_4 (n = 3/2), FeO, NiO (n = 2), ZrO_2 (n = 1)... L'enthalpie molaire partielle (l'énergie libre de Gibbs) ΔG_{MnO2} de la réaction d'oxydation :

$$\mathbf{nM + O_2 \rightarrow MnO_2} \qquad \text{(I-18)}$$

s'écrit :

$$\mathbf{\Delta G\ MnO_2 = \Delta G^0.MnO_2 + RT \bullet lnPO_2} \qquad \text{(I-19)}$$

où PO_2 est la pression partielle de dioxygène exprimée en atmosphères, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue exprimée en kelvin (K). L'enthalpie est représentée dans le diagramme d'Ellingham-Richardson, où l'on trace $\Delta G^0(T)$ **[6, 7,8].**

Le diagramme (Fig I-11est bâti en supposant l'équilibre thermodynamique, des phases solides pures (activités égales à un), la fugacité du dioxygène égale à sa pression partielle, et que ΔG^0 dépend linéairement de la température ; les ΔG se réfèrent à la réaction pour une mole de O_2.

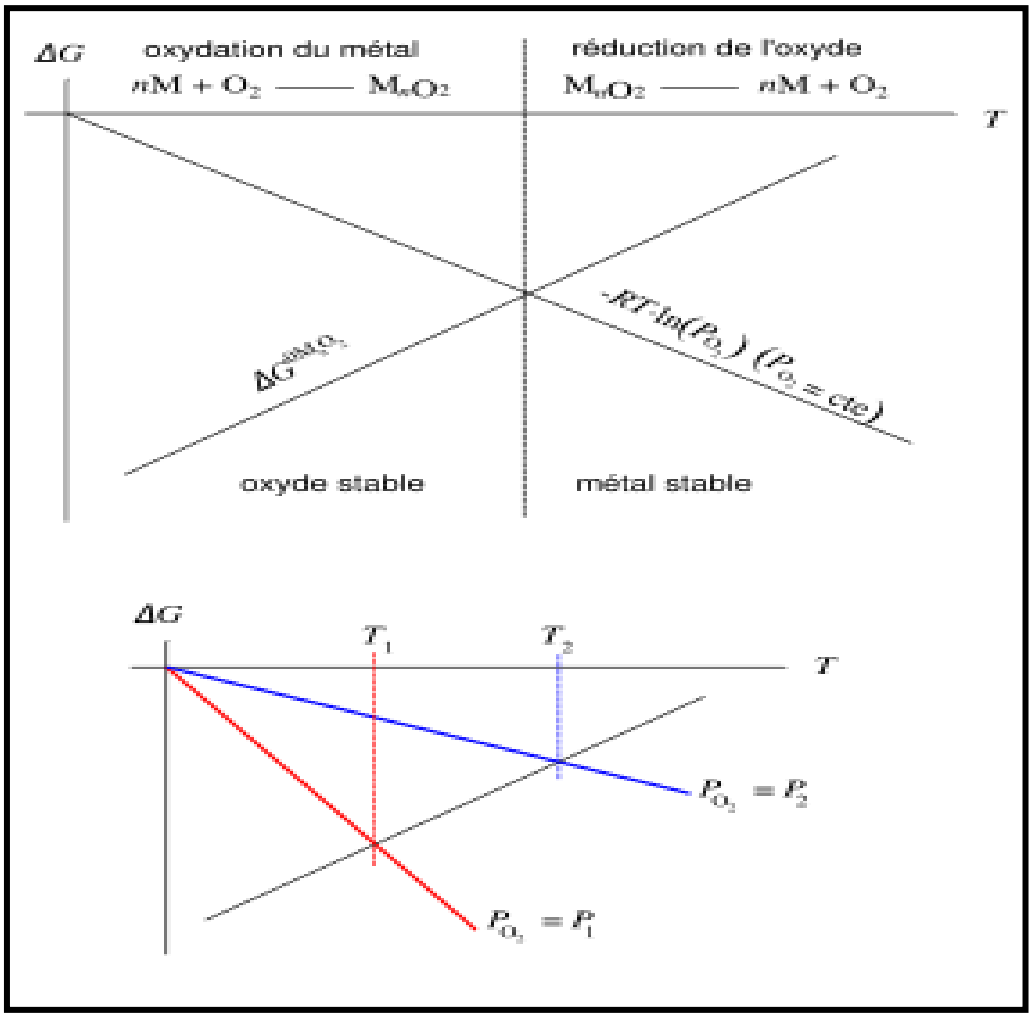


Figure I-11 : ***diagramme d'Ellingham-Richardson***

L'oxydation ne peut avoir lieu que

si $\mathbf{\Delta G_{MnO2} < 0}$ soit

Si l'on définit l'enthalpie libre du dioxygène

$$\mathbf{\Delta G_{O2} = RT \cdot \ln P_{O2}} \qquad \text{(I-20)}$$

et que l'on trace $-\Delta G_{O2}(T)$ dans ce diagramme, on obtient une droite passant par 0 ; l'intersection de cette droite et de la droite représentant ΔG_{MnO2} définit la zone de températures où l'oxyde est thermodynamiquement stable pour la pression partielle de

dioxygène donnée. Pour les conditions habituelles, la forme stable des métaux est la forme oxydée.

Note : en toute rigueur, il faudrait noter « -RT•ln (P_{O2}/P_0) » où P_0 est la pression servant à définir ΔG^0 (ou « pression normale »), en l'occurrence 1 atm.

I.6.1.3 Adsorption du dioxygène et formation des îlots d'oxyde

La molécule de dioxygène O_2 se lie au métal puis se dissocie en deux atomes d'oxygène séparés. Les atomes d'oxygène occupent des sites d'adsorption préférentiels, en général les sites ayant le plus grand nombre d'atomes de métal voisins. La répartition de ces sites dépend de la structure cristallographique de la surface, donc notamment de l'orientation du cristallite (ou grain) **[9,10].**

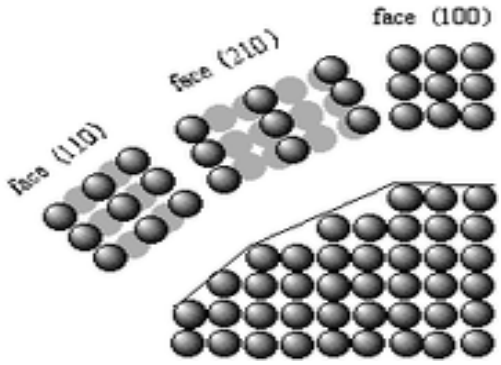


Figure I-12: ***Densité de surface d'atomes du cristal en fonction de l'orientation de la facette.***

Certains auteurs suggèrent que dans le cas d'alliages, les atomes se placent préférentiellement au voisinage des atomes les moins nobles, par exemple le fer dans le cas d'un alliage Fe-Al **[11].** Ceci a trois conséquences :

- La structure du germe d'oxyde naissant s'adapte à la structure du substrat et notamment à l'orientation du cristal métallique (épitaxie) ;
- Selon leur orientation, certains germes d'oxyde croissent plus vite que d'autres, le film d'oxyde risque donc de présenter une texture (orientation préférentielle des cristallites)
- Il peut y avoir un réarrangement des atomes de métal par diffusion de surface (le cristallite change de forme), pour réduire l'énergie d'interface, ce qui peut conduire à la formation de facettes ou de stries **[12**].

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

I.6.1.4 Croissance latérale des îlots d'oxyde :

Les îlots d'oxyde, très minces, croissent latéralement jusqu'à se joindre. Cette croissance se fait par diffusion de surface **[13]** ; la vitesse de diffusion dépend donc de la densité atomique de la surface. Ainsi, selon l'orientation cristalline du substrat, certains germes d'oxyde croissent plus vite que d'autres. Le film d'oxyde initial peut donc présenter une texture (orientation cristallographique préférentielle).

I.6.1.5 Croissance du film d'oxyde en épaisseur :

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

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

- le métal à l'interface métal/oxyde passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface oxyde/gaz, et se combine à cette interface avec l'oxygène adsorbé ; la création d'oxyde se fait donc à l'interface oxyde/gaz, on parle de « croissance vers l'extérieur ».

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

On considère couramment que l'oxyde MnO_2 est un composé ionique O^{2-}/M^{m+}, m respectant la neutralité des charges ($m \times n = 4$) ; la liaison oxyde est en fait plus complexe, mais cette approximation simplifie les calculs de diffusion. La diffusion des espèces se fait donc également sous forme ionique, essentiellement sous forme interstitielle ou lacunaire ; la présence de défauts d'antisites $O_M^{m+n'}$ et $M_O^{m+n\bullet}$ dans l'oxyde n'est pas envisagée du fait de

l'énergie qu'il faudrait pour les créer (on utilise la notation de Kröger et Vink, recommandée par l'Iupac).

I.6.1.5.1 Croissance vers l'extérieur

Dans le cas d'une diffusion vers l'extérieur, les ions métalliques partant laissent derrière eux des lacunes. On a donc une contraction de la couche superficielle du métal qui crée des contraintes. Lorsque la concentration en lacune est suffisante, elles se condensent pour former des pores (principe similaire à la précipitation). On constate donc fréquemment des pores à l'interface métal/oxyde. Cette formation de pores provoque une relaxation des contraintes, mais donne lieu à des concentrations de contraintes.

La croissance vers l'extérieur peut se faire de deux manières :

•le gaz réagit avec l'oxyde (le dioxygène est réduit), il capte des atomes métalliques de l'oxyde, laissant des lacunes ainsi que des trous d'électron

$$O_2 + M_{M\ (oxyde)} \rightarrow 2\ O^{2-} + V_{M\ (oxyde)} + 2h \qquad \text{(I-20)}$$

les lacunes et les trous d'électron diffusent vers l'intérieur, et à l'interface métal/oxyde, des atomes du métal s'oxydent (captent les trous d'électron) pour devenir un ion M^{m+} et passe dans l'oxyde, laissant une lacune

$$\mathbf{M_{(métal)} + m\ h \rightarrow M^{m\bullet}_{(métal)}} \qquad \text{(I-21)}$$

$$\mathbf{M^{m\bullet}_{(métal)} + V_{M\ (oxyde)} \rightarrow M_{M\ (oxyde)} + V_{M\ (métal)}} \qquad \text{(I-22)}$$

En quelque sorte, la réduction du dioxygène crée un déficit d'ion métallique dans la couche, qui « aspire » les atomes du métal ; un atome du métal passe en insertion dans la couche d'oxyde, diffuse vers l'extérieur et réagit avec le dioxygène en surface de l'oxyde.

I.6.1.5.2 Croissance vers l'intérieur :

Dans le cas d'une diffusion vers l'intérieur, les ions d'oxygène s'« incrustent » dans le métal et créent donc une dilatation, qui génère des contraintes.

La croissance vers l'extérieur peut se fait de la manière suivante :

1. à l'interface métal/oxyde, les atomes du métal réagissent avec les ions O^{2-} de l'oxyde (le métal s'oxyde), laissant des lacunes ainsi que des électrons libres

$$\mathbf{nM_{M\ (métal)} + 2O_{O\ (oxyde)} \rightarrow 2\ nM_{M\ (métal)} + 2O_{O\ (oxyde)} + V_O + me^-} \quad \text{(I-23)}$$

En quelque sorte, les ions oxygène de l'oxyde OO jouent le rôle de catalyseur ;

2. les lacunes et les électrons diffusent vers l'extérieur, et à l'interface oxyde/gaz, des molécules du gaz se réduisent (captent les électron) pour devenir des ions O^{2-} et passent dans l'oxyde :

$$\mathbf{O_2 + 4\ e^- \rightarrow 2O^{2-}} \quad \text{(I-24)}$$

$$\mathbf{O^{2-} + V_{O\ (oxyde)} \rightarrow O_{O\ (oxyde)}} \quad \text{(I-25)}$$

En quelque sorte, l'oxydation du métal crée un déficit d'ion oxyde dans la couche, qui « aspire » les atomes du gaz. L'autre situation (diffusion d'un atome ou d'un ion d'oxygène en interstitiel) est peu probable, l'oxygène étant un « gros » atome.

I.6.1.6 Cinétique d'oxydation :

I.6.1.6.1 Cinétique d'adsorption :

L'adsorption du dioxygène peut se décrire par deux phénomènes : d'abord une physisorption : la molécule O_2 se lie au métal par une force de van der Waals, de manière réversible, puis une chimisorption, réaction thermiquement activée

$$\mathbf{O_2 + <<s>> = <<O_2\text{-}s>>} \qquad \textbf{physisorption}$$

$$\mathbf{<<O_2\text{-}s>> + <<s>> = 2<<O\text{-}s>>} \qquad \textbf{dissociation (chimisorption)}$$

« s » désigne un site d'adsorption, et les doubles brackets <<...>> indiquent que l'espèce est à l'interface métal/gaz.

Plusieurs modèles décrivent la cinétique d'adsorption isotherme :
mais ils sont rarement utilisés dans ce cadre. En effet, dans notre cas, nous pouvons retenir les hypothèses suivantes :

- par un la diffusion dans le gaz est rapide et n'est facteur limitant ;
- on est quasiment instantanément à l'équilibre adsorption ↔ désorption, les processus de d'adsorption étant thermiquement activés.

Si le facteur limitant du phénomène est une réaction de surface, on a alors une cinétique linéaire : étant à l'équilibre, l'apport en gaz sur la surface et la quantité de matière se désorbant sont constantes, donc les concentrations en réactants sont constantes. Dès lors, la quantité de matière réagissant est déterminée par la quantité de matière arrivant sur la surface et en partant. Ce flux étant constant (équilibre), on en conclut que la réaction suit une cinétique linéaire :

$$\mathbf{m_{ox} = k_l.t} \qquad \text{(I-26)}$$

où m_{ox} est la masse d'oxyde, k_l le coefficient linéaire d'oxydation et t est le temps.
La cinétique d'adsorption joue dans les cas où l'on a une couche d'oxyde non protectrice (poreuse ou non adhérente, ou bien oxyde volatil) : si la couche est protectrice, la diffusion dans la couche d'oxyde est beaucoup plus lente que l'adsorption et c'est donc la cinétique de diffusion qui contrôle le phénomène. Cependant, la cinétique d'adsorption contrôle les premières minutes de l'oxydation, pendant la germination de l'oxyde et la croissance latérale des grains ; certains auteurs ont relevé une cinétique linéaire dans les premières minutes de l'oxydation même dans le cas d'un oxyde compact et adhérent **[14].**

I.6.1.6.2 Couche adhérente et compacte :

La formation initiale du film d'oxyde ne dépend que de l'alimentation en gaz de la surface, et est donc globalement linéaire. Une fois ce film formé, il constitue une barrière entre le métal et le gaz, à condition que ce film soit adhérent et compact. Il y a donc un ralentissement de la corrosion.
Globalement, la corrosion se fait par diffusion à travers l'oxyde. Plus le film est épais, plus le temps de diffusion est long. Une analyse rapide montre que l'épaisseur e du film d'oxyde, et donc la prise de masse de la pièce, varie comme la racine carrée du temps :

$$e \alpha \sqrt{t} \qquad \text{(I-27)}$$

$$m_{ox} \alpha \sqrt{t} \qquad \text{(I-28)}$$

Le premier modèle à cinétique parabolique a été proposé par Tamman en 1920.
En 1933, Carl Wagner a fait une analyse plus fine et obtient lui aussi une cinétique parabolique. Il pose comme hypothèses que :

- La migration fait intervenir, outre la diffusion par sauts aléatoires, l'effet du gradient de potentiel chimique ainsi que l'effet du champ électrique local créé par la répartition des charges ;
- L'oxyde a une composition proche de la stœchiométrie ;
- À tout instant, l'oxyde est localement à l'équilibre chimique ;
- Le circuit est ouvert, c'est-à-dire que le courant électrique global est nul et donc que les flux d'espèces chargées sont couplés.

La théorie de Wagner présente l'intérêt de relier la constante de vitesse (constante de proportionnalité entre l'épaisseur et la racine carrée du temps) aux paramètres fondamentaux du matériau (comme les coefficients de diffusion). Dans les faits, cela donne d'assez mauvais résultats, les hypothèses de Wagner étant trop éloignées de la réalité (il ignore en particulier le rôle des joints de grain dans la diffusion).
Mais on constate cependant bien expérimentalement une croissance en racine carrée du temps.
Voir l'article détaillé Théorie de la cinétique d'oxydation de Wagner **[annexe A].**

I.6.1.6.3 Rupture de la couche ou couche poreuse :

Lorsque la couche se rompt, en raison des contraintes générées, le gaz accède directement à une surface importante non-oxydée. On constante donc une accélération de la prise de masse, une rupture de la loi quadratique.

Lorsque la couche est très fragile et se rompt ou se décolle en permanence, ou bien lorsque l'oxyde est poreux, voir volatil, rien ne s'oppose à l'oxydation, la loi est donc linéaire.

CHAPITRE II :

Matériaux et Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre seront décrits tout d'abord les échantillons utilisés, leur élaboration et, ensuite, les techniques de caractérisation microstructurale et chimique mises en œuvre pour analyser les différents échantillons et revêtements.

II.1. Le matériau :

Le matériau utilisé est un acier réfractaire Fe-23Cr-13Ni qui nous a été gracieusement fourni par la société Avesta Sheffield

Cet acier est conçu pour des usages à haute température, dans l'industrie pétrochimique.
Celui-ci devrait développer, de par sa forte teneur en chrome, une couche de chromine protectrice, éventuellement recouverte d'une couche d'oxyde mixte due à la présence de manganèse dans l'alliage, lors de son oxydation à haute température.
Notre travail consiste à étudier la cinétique d'oxydation de ce matériau et à caractériser la ou les couches d'oxyde formée(s)

L'acier étudié a subi les traitements suivants :

-laminage à froid,
-recuit quelques minutes à 1070 °C
-décapage

Et se présente sous forme d'une plaque de 300 mmx200 mmx1.5 mm.

II.1.1 Composition :

Une première analyse quantitative du matériau nous a été fournie par la société Avesta Sheffield (Annexe 2).

II.2 Techniques d'analyse et de caractérisation des dépôts

II.2.1 La thermogravimétrie

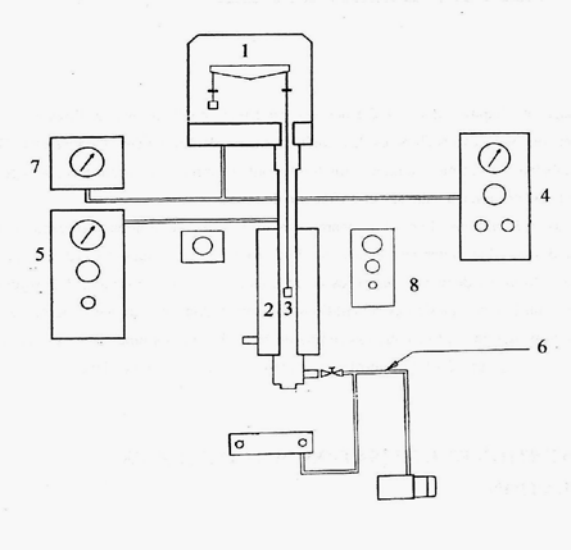
L'étude des cinétiques d'oxydation a été effectuée grâce à une thermobalance de type SETARAM TGDTA 92B (Figure II-1) Cet appareil comporte un four à résistances en graphite, placées sous atmosphère inerte d'argon, permettant de chauffer les échantillons

jusqu'à une température limite de 1600°C. La température est régulée par un thermocouple de type Pt/Pt-Rh. Les échantillons sont maintenus dans la zone chaude du four par des suspensions en silice reliées au système de pesée. Il est possible de travailler sous diverses atmosphères gazeuses.



Figure II.1 : ***thermobalance de type SETARAM TGDTA 92B.***

Le système de pesée est composé d'un fléau porté par un ruban de torsion. L'asservissement de ce système par des bobines magnétiques permet de compenser la prise de masse en maintenant le fléau dans la même position. Le courant circulant dans les bobines est analysé par le contrôleur et transmis au micro-ordinateur qui le convertit alors en prise de masse (Figure II.2).



1 Microbalance optique

2 Four

3 Echantillon

4 Dispositif de gaz porteur

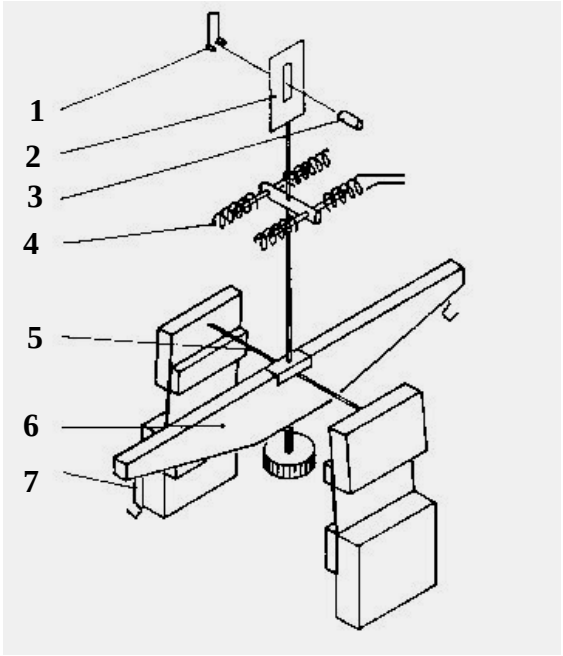
5 Dispositif de gaz auxiliaire (gaz-oxydant)

6 Dispositif de vide primaire

7 Manomètre de la microbalance

8 Dispositif de balayage de gaz de protection du four

Figure II-2 ***Thermobalance de type SETRAM TGDTA 92B***



1 Détecteur optique

2 Fente de régulation

3 Faisceau lumineux

4 Solénoïdes d'asservissement

5 Ruban de torsion

6 Fléau

7 Crochet d'attache des suspensions

Figure II.3 : ***thermobalance de type SETARAM TGDTA 92B.***

Cette microbalance permet la mesure en continu de la prise de masse d'échantillons pouvant aller jusqu'à 20 grammes. Sa sensibilité est de 2 µg. Pour des balances de ce type, Sarrazin [15] précise que la sensibilité maximale ne peut être atteinte que si l'on s'affranchit des effets de la poussée d'Archimède, des courants de convection et des flux thermomoléculaires. Les prises de masse des échantillons étant supérieures à cette sensibilité maximale, on peut alors s'affranchir de ces contraintes.

Les conditions opératoires ont été les mêmes pour tous les échantillons (Figure II-4). Ils sont d'abord chauffés jusqu'à la température d'essai à une vitesse de 10°C par minute, sous atmosphère d'argon de type U (Ar 99,995 %, N_2 < 20 ppm, H_2 < 10 ppm, CH_4 < 5 ppm, H_2O < 5ppm). Un palier de stabilisation du four d'une durée de 120 s est ensuite observé. Ce palier permet de considérer que la température de consigne est constante à +/- 1°C. Durant cette première partie du protocole, la prise de masse est enregistrée afin de s'assurer que l'échantillon ne s'oxyde pas.

L'arrivée d'argon est ensuite coupée et celle de gaz réactif ouverte. On utilise ici de l'air artificiel, composé de 20 vol.% de dioxygène et de 80 vol.% de diazote (H_2O < 3 ppm, C_nH_n < 0,5 ppm). Une tare est réalisée à l'entrée du gaz réactif pour signifier le début de

l'expérience. Lors de l'oxydation, le flux du gaz est de l'ordre de 1 L/heure sous pression de une atmosphère.

Après la période d'oxydation, le four est coupé et l'échantillon revient à température ambiante en quelques minutes. Cette descente se fait sous atmosphère neutre (argon).

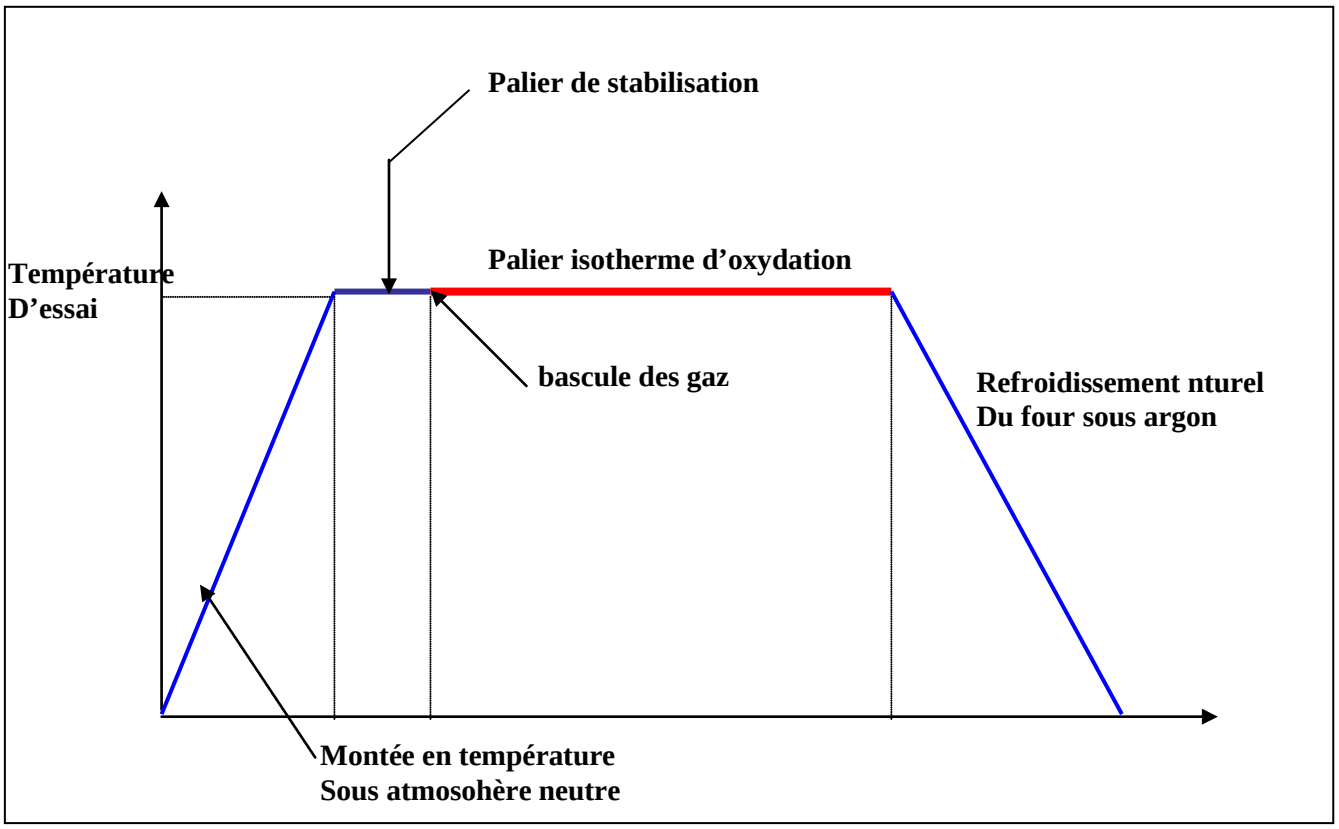


Figure II.4 : ***conditions opératoires d'une expérience ATG.***

Les données recueillies par l'ordinateur sont converties au format ASCII afin de pouvoir être traitées. Chaque échantillon ayant des dimensions propres, il est nécessaire de normaliser les résultats afin de pouvoir les comparer entre eux ainsi qu'aux données de la littérature. Les résultats bruts en prise de masse sont donc ramenés à une unité de surface.

II.3 Microscopie Optique

Un microscope LEICA doté d'objectifs à grossissement x5, x10, x50 et x100 a permis d'obtenir des images avec des grossissements x50, x200, x500 et x1000. L'appareil est équipé d'une caméra CDD et d'un logiciel d'acquisition des images et de leur traitement numérique,

en vue de leur analyse. La figure II-5 décrit la chaîne de numérisation liée au microscope optique. Ce montage autorise l'observation macroscopique des surfaces traitées et oxydées (Huvier [16]).

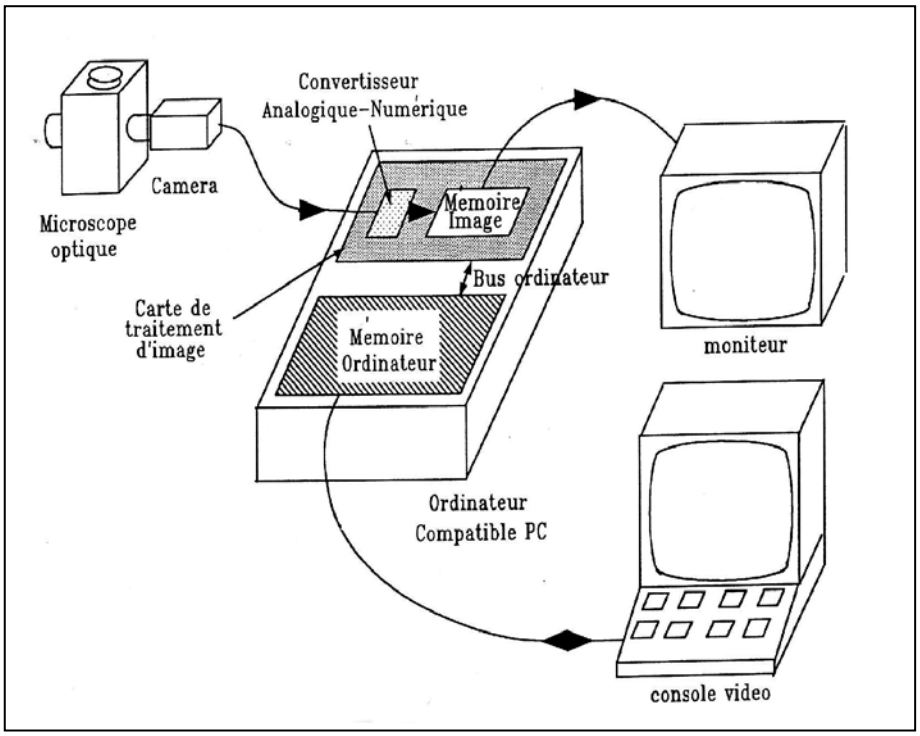


Figure II.5 : ***chaîne de numérisation [16]***

II.4 Microscopie électronique à balayage

L'interaction entre les électrons et la matière permet d'obtenir des informations qui ne sont pas accessibles par microscopie optique. L'étude de la structure cristalline et de la topographie des surfaces fait appel à différentes méthodes dont les plus importantes sont indiquées dans le tableau II-1. Certaines de ces méthodes fournissent une information à l'échelle atomique, d'autres à l'échelle microscopique. Cependant, dans la pratique, la distinction n'est pas toujours évidente. Par exemple, la résolution des microscopes à balayage à émission de champ est de l'ordre du nanomètre et l'utilisation des microscopes à effet tunnel ou à force atomique concerne aussi l'échelle microscopique.

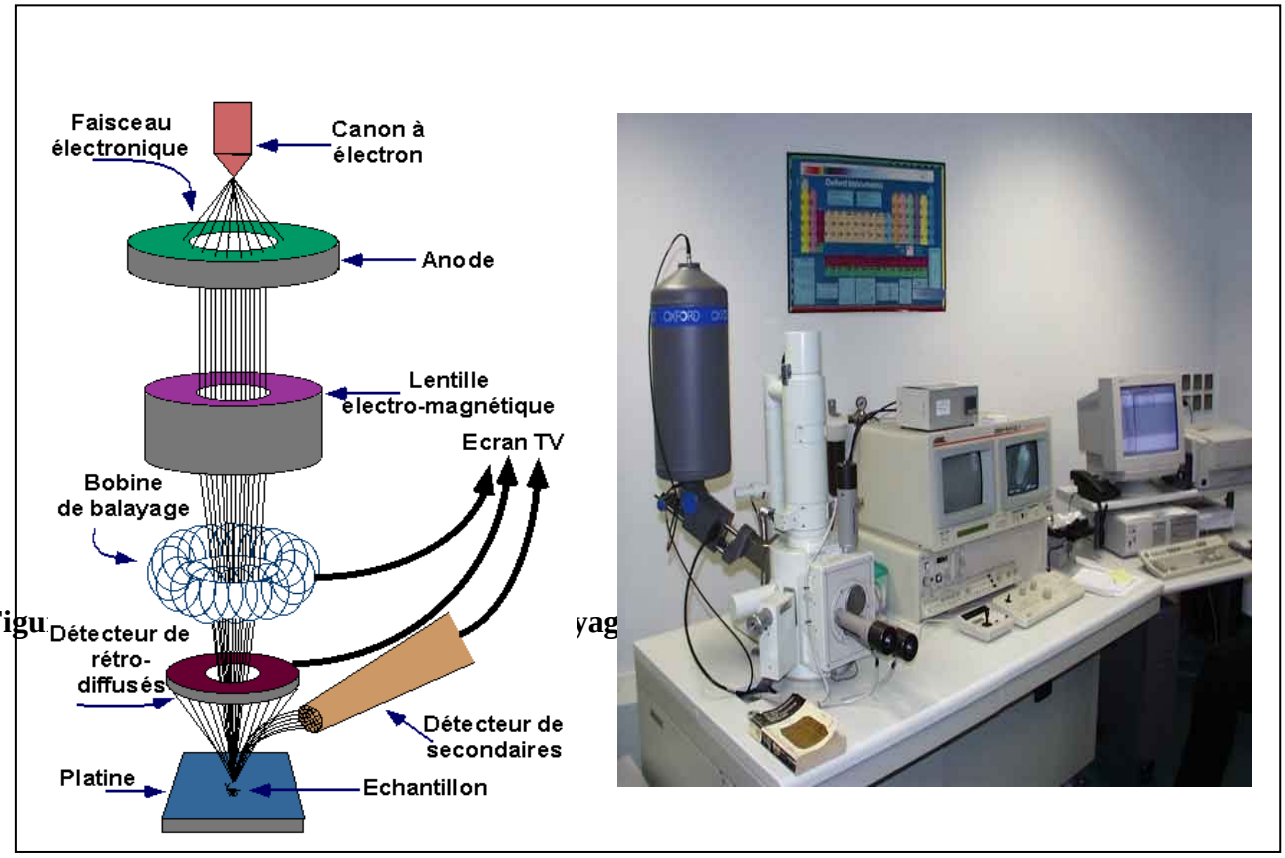
Information	Méthode	Appellation anglaise
Echelle atomique	- Diffraction des électrons rétrodiffusés. - Microscopie à émission d'ions. - Microscopie à effet tunnel. - Microscopie à force atomique	- Low Energy Electron Diffraction (LEED). - Field Ion Microscopy (FIM). - Scanning tunneling microscopy (STM). - Atomic Force Microscopy (AFM).
Echelle microscopique	- Microscopie électronique à transmission. - Microscopie électronique à balayage. - Microscopie optique.	- Transmission Electron Microscopy (TEM). - Scanning Electron Microscopy (SEM). - Optical Microscopy (OM).

Tableau II.1 : ***méthodes de caractérisation de la microstructure des surfaces.***

La figure II.6 donne un schéma du microscope électronique à balayage JEOL 5410 LV SEM équipant le Centre Commun d'Analyse (CCA) de l'Université de la Rochelle. Celui-ci permet d'analyser trois types de rayonnements [17] :

- ❖ Les électrons secondaires, qui donnent des informations sur la topographie de surface du matériau.
- ❖ Les électrons rétrodiffusés, qui permettent la construction d'une image sensible aux espèces chimiques.

- Les photons X émis lors de l'irradiation par les électrons, grâce à une sonde EDS (Energy Dispersive System), couplée au logiciel LinkIsis 300 d'Oxford, qui permet l'identification des éléments chimiques.



Figu **yag**

Figure II.6 Microscope électronique à balayage

La préparation des échantillons est réduite au minimum mais, pour améliorer certaines images et obtenir une meilleure résolution, certains échantillons sont métallisés à l'or pour rendre la surface plus conductrice. Les images, recueillies sous forme de fichier informatique, seront présentées avec le grossissement et une barre symbolisant l'échelle. Cependant, ces images ne seront pas présentées à l'échelle 1. Un grossissement supplémentaire est en général nécessaire pour la mise en page et seule l'échelle permet de connaître les dimensions observées sur la micrographie.

II.5 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie X permet, dans la plupart des cas, d'identifier les phases ou produits formés au cours d'un traitement thermique, ou d'un traitement d'oxydation.

L'appareillage mis en œuvre est un diffractomètre de poudre de type Brücker, ce dernier étant utilisé en configuration de Bragg-Brentano (diffraction symétrique).

Afin de pouvoir effectuer une étude comparative entre les résultats obtenus pour différents échantillons, les mesures ont été effectuées dans des conditions fixes de temps d'acquisition, de pas de mesure et d'ouverture angulaire du faisceau. Le pas de mesure est de 0,1°, le temps d'acquisition de 5 s et l'angle 2θ est compris entre 8 et 100°.

La largeur des pics de diffraction donne des informations sur la longueur de cohérence cristalline donc sur la taille des grains. Quand la taille des grains devient nettement inférieure au micron, le nombre de plans cohérents participant à une réflexion (hkl) devient suffisamment petit pour provoquer un élargissement notable des raies. La formule de Scherrer donnant la largeur à mi hauteur d'une raie s'écrit :

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{L\cos\theta} \qquad \text{(II-1)}$$

Avec : L = m x d , longueur de cohérence cristalline ou taille des grains.
m = nombre de plans diffractant
d = distance interréticulaire

Cette relation donne une bonne approximation de la taille des grains dans la direction perpendiculaire aux plans diffractants. Toutefois, elle ne tient pas compte des effets de distorsion du réseau cristallin dus aux microdéformations (défauts ponctuels, atomes intercalés ...) qui peuvent également conduire à un élargissement des raies de diffraction [18] .

II.6 Microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique permet d'observer la topographie des surfaces à l'échelle atomique, elle fonctionne sur le principe de la microscopie à effet tunnel ou STM [19-20]. Cependant, au lieu d'un courant électrique, on mesure la force d'attraction ou de répulsion entre les atomes de l'extrémité d'une sonde et les atomes de la surface. La sonde, en forme de pointe très fine, isolante ou conductrice, est fixée à un levier microscopique de faible masse. En fonction de la force mesurée, un mécanisme maintient une distance constante entre la pointe et la surface. Pour mesurer les mouvements du levier, on utilise un détecteur à laser. Le microscope à force

atomique utilisé est équipé d'un puissant système de traitement d'image, qui permet une représentation tridimensionnelle des résultats.

L'avantage de taille du microscope à force atomique, par rapport au microscope à effet tunnel, est qu'il permet d'étudier des surfaces aussi bien isolantes que conductrices. De plus, lorsqu'il est muni d'un détecteur approprié, il peut servir à observer des rugosités dépassant le dixième de millimètre.

CHAPITRE III :

Résultats et discussion

Le matériau utilisé est un acier réfractaire Fe-23Cr-13Ni qui nous a été gracieusement fourni par la société Avesta Sheffield.

Cet acier est conçu pour des usages à hautes températures dans les fours de traitement thermique, les incinérateurs ainsi que dans l'industrie pétrochimique. Celui-ci devrait développer, de par sa forte teneur en chrome, une couche de chromine protectrice, éventuellement recouverte d'une couche d'oxyde mixte due à la présence de manganèse dans l'alliage, lors de son oxydation à haute température.

Notre travail a consisté à étudier la cinétique d'oxydation de ce matériau et à caractériser la ou les couche(s) d'oxyde(s) formée(s).

III.1 Le matériau:

L'acier étudié a subi les traitements suivants :

- Laminage à froid,
- Recuit quelques minutes à 1070 °C,
- Décapage,

Et se présente sous forme d'une plaque de 300 mmx200mmx1.5mm.

III.1 .1 Composition :

Une première analyse quantitative du matériau nous a été fournie par la société Avesta Sheffield (annexe 2).

Une analyse complémentaire a été effectuée à l'aide du microscope électronique à balayage type environnemental du centre commun d'analyse (C.C.A). L'échantillon avait préalablement été poli au papier carbure de silicium, jusqu'à 9 µm environ.

Les résultats obtenus portent sur l'intensité des raies Si(K), Cr(K), Mn(K), Fe(K), Ni(K), Cu(K), Mo(L) de deux régions différentes de l'échantillon et figurent dans le tableau suivant :

Elément	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Mo
masse 1 (٪)	61.56	23.48	11.98	1.84	0.55	0.16	0.43
masse 2 (٪)	61.46	22.99	12.45	1.83	0.48	0.48	0.3
Masse moyenne (٪)	**61.51**	**23.23**	**12.21**	**1.83**	**0.51**	**0.32**	**0.73**

Tableau III-1 ***Tableau de composition des éléments en pourcentage de masse***

Ces résultats sont en accord avec la composition fournie par Avesta Sheffield, sachant que tous les éléments présents dans l'alliage n'ont pas été pris en compte lors de notre analyse.

Ces valeurs représentent une composition globale qui sera utilisée comme référence lors de l'étude de l'évolution de la composition après oxydation.

Remarque :

Il existe des normes permettant de classer les différents alliages par catégories et par nuance à partir de leur composition, cependant ces normes varient souvent d'un pays à l'autre, comme on peut le voir dans le cas de cet acier réfractaire :

- norme AFNOR (France) : Z 15 CN 23.13 ; nuance 23.13 (23 % Cr- 13 % Ni).
- norme UK (Grande Bretagne) :309 S16
- norme USA : 309 S

Des efforts ont été réalisés, il existe à présent une norme européenne Euronorme (X 12 Cr Ni 23.13 pour cet alliage), mais tous les industriels ne l'utilisent pas encore.

III.1 2 Structure :

III.1 2 1 Structure cristallographique :

A partir de la composition, le diagramme de Shaeffler donne une idée des phases en présence par le calcul avec la composition moyenne fourni par Avesta Sheffîeld on obtient :

- %Ni= 17.64 %
- %Cr= 23.94%

Ces valeurs placent la structure de l'acier étudié à la limite entre le domaine de l'austénite pure et le domaine biphasé, austénite γ et ferrite δ

Une analyse plus précise par diffraction des rayons X serait nécessaire pour pouvoir déterminer exactement la structure cristallographique de ce matériau.

III.1 2 2 Structure métallurgique :

Pour révéler la structure métallurgique de cet alliage. un échantillon a été poli à 1µm avec un disque DP-Nap et une pâte de diamant.

Celui-ci a ensuite subi une attaque chimique **[21].** d'une durée de 30 secondes, dans une solution de sulfate de cuivre acide de composition :

- 22 mL d'acide chlorhydrique (p=1.19 g.mL).
- 4 g de sulfate de cuivre ($CuSO_4$. $5H_20$:p,=l. 18 g.mL', MM=249.68 g.rnol').
- 20 ml d'eau distillée.

L'observation au microscope optique de la surface révèle les principaux éléments structuraux.

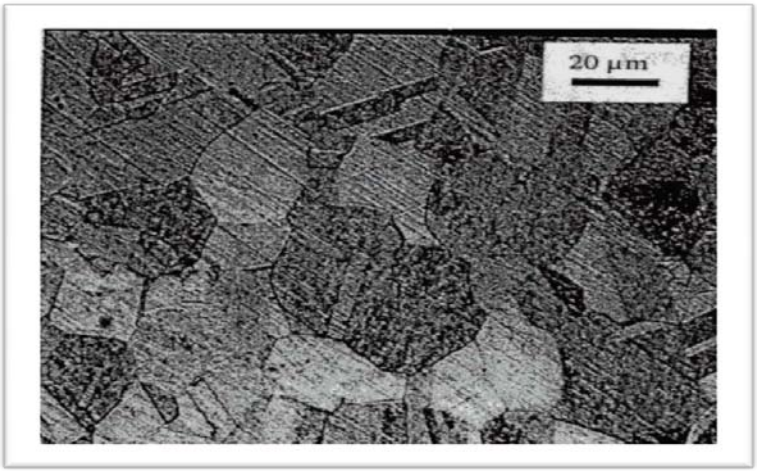


Figure III.1 ***.Microstructure (microscopie optique) de l'acier*** **Fe-Cr-Ni-Mn.** ***révélée par attaque chimique.***

L'attaque donne des différences de coloration ou de relief, entre des constituants différents (2 phases) ou entre des cristaux d'une même phase différemment orientés, ce qui

permet d'observer les grains de forme géométriques variées qui ont des dimensions comprises entre 20 et 40 µm. Les plus gros dépassant 60 µm.

On observe aussi une dissolution différente au sein d'un même grain dans certains cas (grain central).

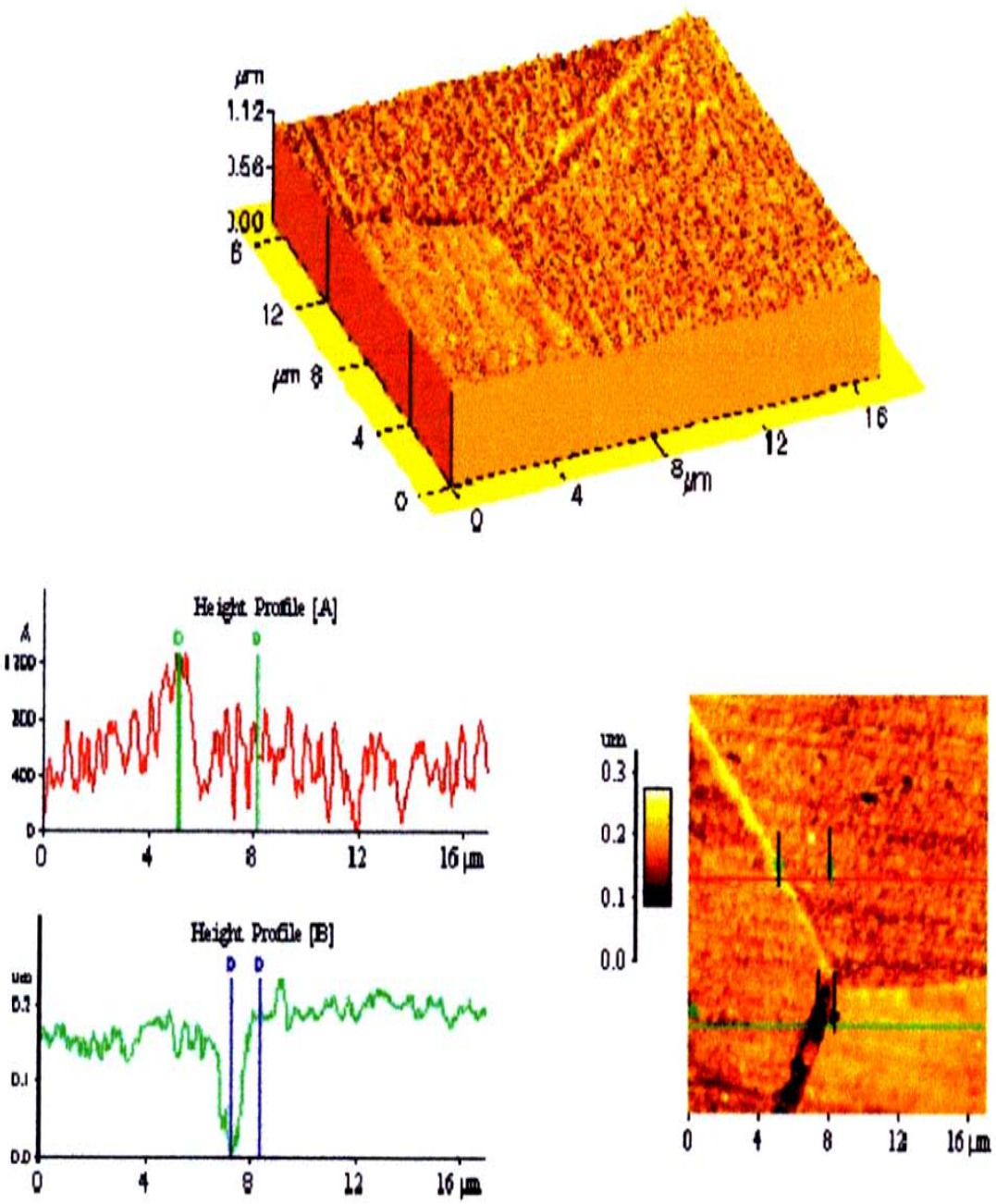


Figure III.2**. Topographie (microscopie à force atomique) de l'acier* **Fe-Cr-Ni attaqué chimiquement.*

Ces « lamelles» se retrouvent souvent dans les aciers inoxydables austénitiques et sont connues sous le nom de *macle de recuit*. I' observation au microscope à force atomique de ce même échantillon offre certaines informations complémentaires â celles obtenues par microscopie optique.

Dans un premier temps, la taille des grains déterminée par microscopie optique est confirmée et la largeur des joints de grains peut-être estimée, plus facilement, aux alentours de 0.5µm.

De plus, cette technique donne un aperçu de la topographie de la surface de l'échantillon. Les courbes montrent que d'un joint à un autre l'attaque a été plus ou moins importante, soit de par leur orientation différente soit de par leur nature différente. Le cas [A] révèle une crête au niveau du joint de grains (0,721 angström) qui peut s'expliquer par le fait que les constituants du joint de grains sont plus résistants au réactif d'attaque que le grain lui-même. Au contraire, dans le cas [B,], on observe un creux (0.0185µm) au niveau du joint de grains.

III.2 Cinétique d'oxydation:

Le dispositif expérimental utilisé est une thermobalance SETARAM TGA 92.

III.2 1 Condition expérimentales :

Les échantillons de Fe-Cr-Ni sont découpés en rectangles d'environ 1 cm^2 et percés (trou de 2 mm de diamètre) en haut à mi-largeur afin de pouvoir les suspendre dans la thermobalance. Ils sont polis 1 µm avec une pâte diamant. Le gaz de balayage utilisé pour réaliser la réaction d'oxydation est de l'air reconstitué (80%N_2- 20%O_2) afin de garantir la reproductibilité des expériences. La température (comprise entre 800 et 1000°C) et la durée d'oxydation sont fixées pour chaque manipulation.

Les suspensions utilisées sont en silice, matériau inerte dans le domaine de températures considéré. Les différentes étapes effectuées au cours d'un essai sont les suivantes:

- L'échantillon est accroché à la tige de silice,
- L'échantillon est alors descendu dans l'enceinte du four
- Equilibrages manuel et électronique de la balance

- Le vide est réalisé, suivi d'une circulation d'argon pendant la montée en température
- La programmation de la durée et de la température est effectuée
- La vitesse de montée et de descente est contrôlée à 50°C /min
- Ouverture de la circulation d'argon (refroidissement) et d'air, la réaction d'oxydation débute au début du palier isotherme.

III.2 2 Résultats :

III.2 2 1 Echantillon oxydé sous air pendant 22 heures à 800°C.

La figure III.3 représente la courbe de prise de masse de cet échantillon, rapportée à une unité de surface.

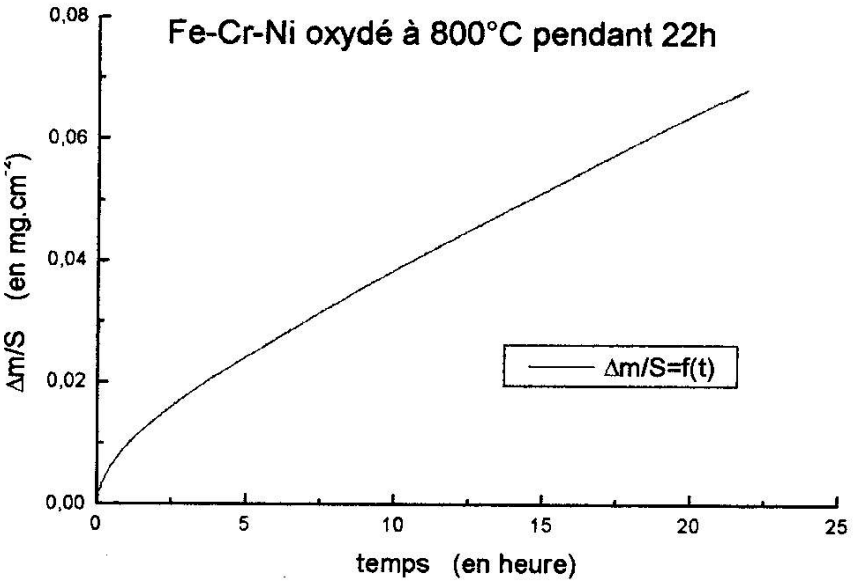


Figure III.3. Evolution de la prise de poids de l'échantillon de* Fe-Cr-Ni *en fonction du temps.

La courbe d'oxydation obtenue présente une allure parabolique, pouvant correspondre à une loi cinétique du type $(\Delta m/S)^2 = k_p \times t$. Afin de le vérifier, on trace la courbe Am/S en fonction de $t^{1/2}$. Si cette courbe est une droite (de pente $k_p^{1/2}$), il s'agit effectivement d'un régime parabolique.

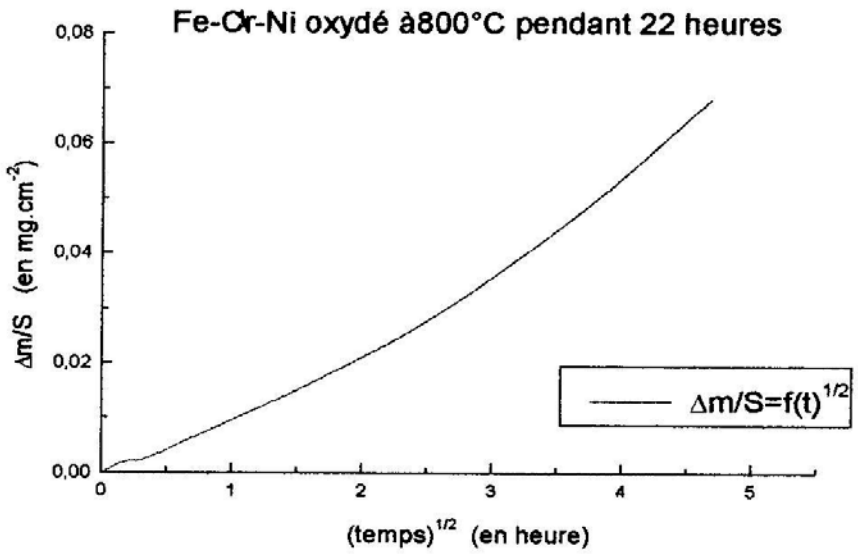


***Figure III.4**. Evolution de la prise de masse par unité de surface de l'échantillon de Fe-Cr-Ni en fonction de la racine carrée du temps.*

Le résultat étant peu satisfaisant, on envisage alors d'utiliser une loi cinétique complète [22]:

$$t = cste + 1/k_1 \times (\Delta m/S) + 1/k_p \times (\Delta m/S)^2 \qquad \text{(III-1)}$$

Où k_1 (g. $cm^{-2}.s^{-1}$) et k_p ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$) sont respectivement les constantes d'oxydation linéaire et parabolique.

Le tracé de t=f(Δm/S) conduit à courbe suivante :

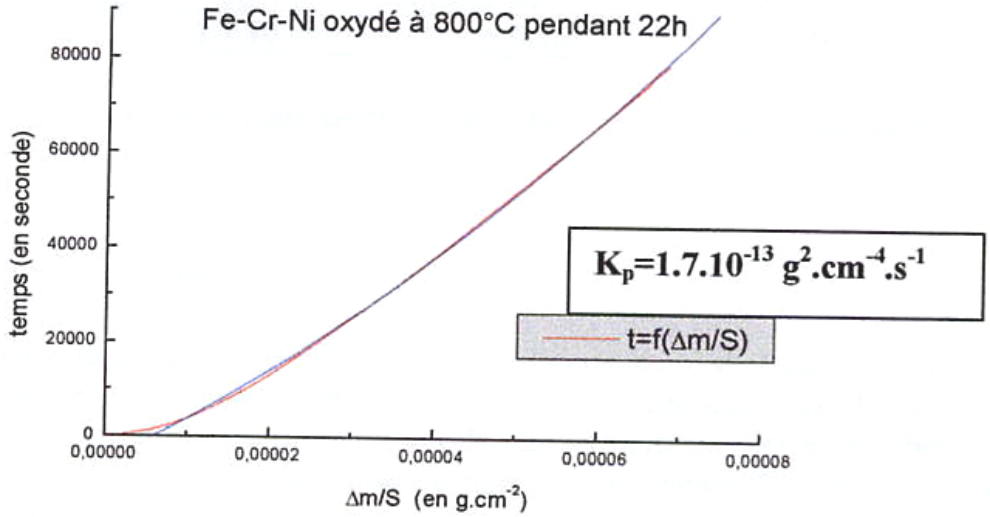


***Figure III.5**. Evolution du temps en fonction deΔm/S de l'échantillon de Fe -Cr-Ni oxydé à 800°C ; la cinétique suit une loi complète.*

Les résultats obtenus en effectuant une régression polynomiale d'ordre 2 sur la couche t=f(Δm/S) montrent que la cinétique d'oxydation suit plutôt une loi complète que parabolique .

Aussi, par la suite, cette loi complète sera la seule à être présentée, dans la mesure ou la loi parabolique ne rend jamais compte des courbes obtenues.

Le recours à la loi complète traduit un contrôle de la croissance par diffusion (terme parabolique) et par une réaction chimique ou réaction d'interface (terme linéaire), tout du moins pour des temps d'oxydation courts. Ensuite, le terme parabolique devient progressivement prédominant.

La valeur de la constante parabolique, calculée à partir de cette loi complète, est donnée sur la **figure III.5**

La figure III.6 regroupe les courbes de prise de masse par unité de surface obtenues après oxydation d'échantillons à différentes températures.

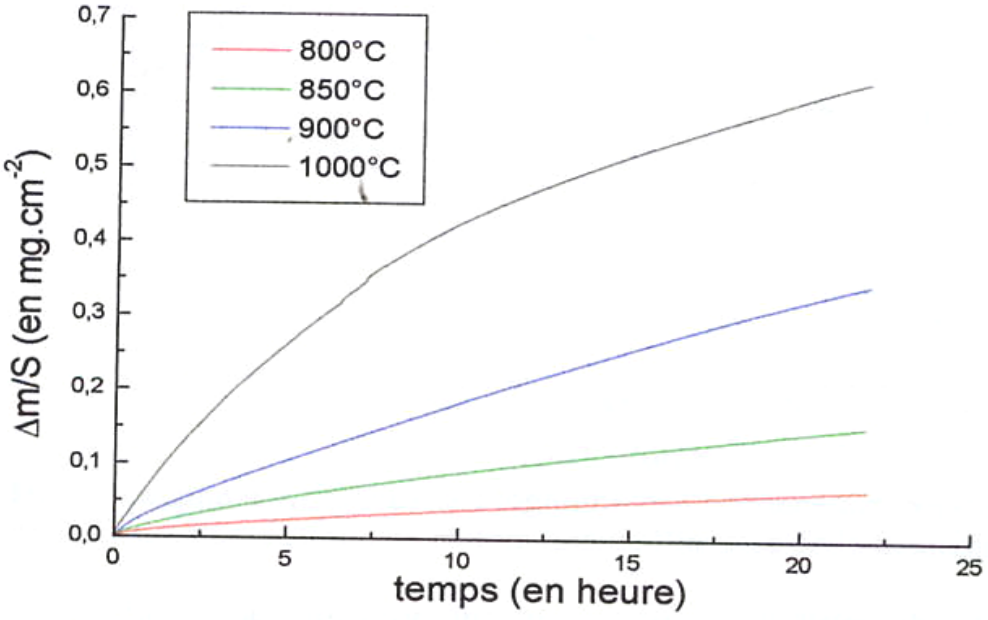


Figure III.6. ***Evolution de la prise de masse par unité de surface d'échantillons de Fe-Cr-Ni en fonction du temps d'oxydation, à différentes température.***

Les valeurs des constantes d'oxydation parabolique (Kp), déterminées à partir de loi la complète pour les différentes températures expérimentales, sont rassemblées dans le tableau III.2

Température (en°C)	800	850	900	1000
Kp(en $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$	$1.7.10^{-13}$	$5.9.10^{-13}$	$2.2.10^{12}$	$4.9.10^{-12}$

<u>Tableau III-2</u>. Valeurs des constantes d'oxydation parabolique aux différentes températures d'oxydation.

III.2 2 2 Analyse et discussion:

Comme le montre le tableau III.2, la valeur de la constante d'oxydation parabolique augmente avec la température. Ceci s'explique par le fait que la réaction d'oxydation est thermiquement activée : Elle est d'autant plus importante que la température est élevée, et obéit à **une loi de type Arrhénius**. La constante de vitesse varie de manière exponentielle avec la température, selon la relation:

$$K_p = K_o \exp (-E_a /RT) \qquad \text{(III-2)}$$

Ou T est exprimée en Kelvin, et E_a ($J.mol^{-1}$) est l'énergie d'activation de la réaction et

$R=8.314\ J.mol^{-1}.\ K^{-1}$ est la constante molaire des gaz.

Il est alors possible d'évaluer cette valeur de l'énergie d'activation à partir des valeurs déterminées expérimentalement, tout en sachant que la réaction ne suit pas une loi cinétique d'oxydation parabolique pure et donc la valeur obtenue n'est qu'une estimation.

On trace la courbe ln K_p=f (1/T) (figure III.7), la courbe obtenue peut être considérée comme une droite de pente 1/T.

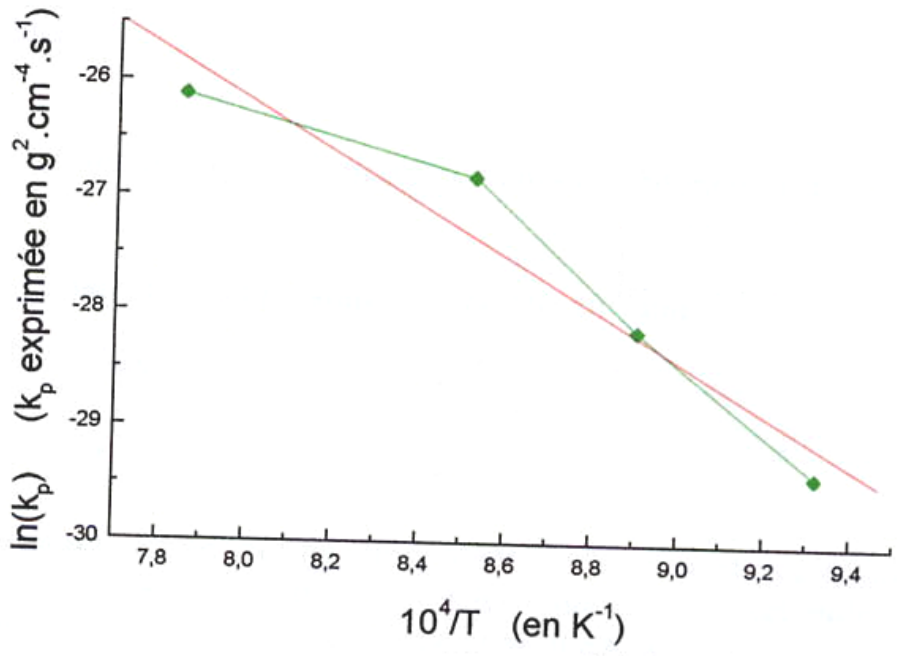


Figure III.7. Graphe d'Arrhenius des logarithmes népériens des constantes d'oxydation obtenues partir de la loi cinétique complète en fonction de l'inverse de la température.

A partir du coefficient de régression linéaire, on retrouve la valeur de l'énergie d'activation, qui est gale à E_a=187.8 KJ..mol^{-1} .

Remarque : Dans le cas de la formation de chromine sur du chrome pur la littérature donne une valeur pour l'énergie d'activation de l'ordre de 200 KJ.mol^{-1} [23].

La prise de masse des échantillons augmente avec la température comme le montre la figure III.6.

Cette augmentation de la masse des échantillons enregistrée correspond à la quantité d'oxygène captée, par l'échantillon, au cours de l'oxydation. Or en thermogravimétrie Δm/S est la masse d'oxygène captée pour former l'oxyde M_xO_y

– Le nombre de moles d'oxygène correspondant ramené à une unité de surface est donc , pour la formation de l'oxyde M_xO_y à partir du métal M:

$$n(O) = \frac{\Delta m}{S} \times \frac{1}{M(O)} = \frac{\Delta m}{S} \times \frac{1}{16} \qquad \text{(III-3)}$$

Le nombre de mole d'oxyde est :

$$n(oxyde) = \frac{\Delta m}{S} \times \frac{1}{16 \times y} \qquad \text{(III-4)}$$

La masse d'oxyde correspondante est:

$$m(oxyde) = \frac{\Delta m}{S} \times \frac{1}{16 \times y} \times M(oxyde) \qquad \text{(III-5)}$$

Et l'épaisseur de la couche d'oxyde formé

$$e = \frac{\frac{\Delta m}{S} \times M\,(oxyde)}{\rho \times y \times 16} \qquad \text{(III-6)}$$

Dans le cas de la chromine Cr_2O_3, la masse volumique théorique est ρ =5.01 $g.cm^{-3}$, et $M(Cr_2O_3)$ = 151.9 $g.mol^{-1}$.

On obtient, pour les différentes, température les valeurs suivante :

Température (°C)	800	850	900	1000
Δm/S ($g.cm^{-2}$)	$6{,}83.10^{-5}$	$1{,}53.10^{-4}$	$3{,}35.10^{-4}$	$6{,}17.10^{-4}$
Epaisseur e (µm)	0.43	0.97	2.12	3.90

***Tableau III.3*. Epaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la température d'oxydation.**

Les épaisseurs déterminées ici ne sont que des valeurs indicatives et rien n'indique que l'épaisseur des couches formées, lors de l'oxydation de l'acier étudié, est de cet ordre. En effet, ce calcul implique que seul de l'oxyde de chrome est formé et qu'il est pur.

Cependant, il serait intéressant de comparer ces valeurs à des valeurs obtenues expérimentalement.

III.2 3 Caractérisation des couches formées sous air reconstitué :

Les surfaces des couches d'oxydes obtenues après 22 heures d'oxydation à différentes températures ont été observées à l'aide du microscope électronique à balayage (type

environnemental) Jéol JSM-541 LV.Ce microscope est également équipé d'un dispositif permettant l'analyse quantitative des éléments présents en surface.

L'observation de l'échantillon oxydé à 800°C fait ressortir la forme des grains des joints de grains du substrat. Il apparait sur la **photo A** qu'une couche d'oxyde uniforme s'est formée à la surface.

La **photo B** a été prise à plus fort grandissement et met en évidence une oxydation préférentielle à un joint de grains. Les cristaux sont de forme géométrique uniforme, et leur taille est comprise entre 0.4 et 0.8 µm.

Une analyse élémentaire de cette surface est donnée ci –dessous.

Elément	O	Cr	Mn	Fe
atomique%	66.30	12..98	0.59	17.66

***Tableau III.4* Analyse EDS de l'échantillon oxydé 22 heures à 800°C**

La présence d'oxygène en grande quantité confirme que la couche observée est composées d'un ou plusieurs oxydes. Par contre il est difficile d'interpréter les autres valeurs.

En effet l'épaisseur de la couche formée est faible et les électrons incidents peuvent pénétrer le substrat métallique, ce qui fausse les pourcentages en éléments métallique dans la couche.

La photo C correspond à l'échantillon oxydé à 900°C. La couche d'oxyde se développe de manière quasiment uniforme exceptée au centre de certains grains ou des nodules d'oxydes se sont développés de façon plus importante.

La photo D est un grossissement d'une telle zone. Ces nodules présentent des formes moins régulières que celles des cristaux développés à la surface de l'échantillon. Leur dimension moyenne est de l'ordre de 2 µm. Cette forme est caractéristique des oxydes de fer.

Les résultats de l'analyse globale (spectre 1) de la surface correspondant à cette photo sont les suivantes.

Elément	O	Cr	Fe	Mn
atomique%	65.10	14.32	19.58	1.01

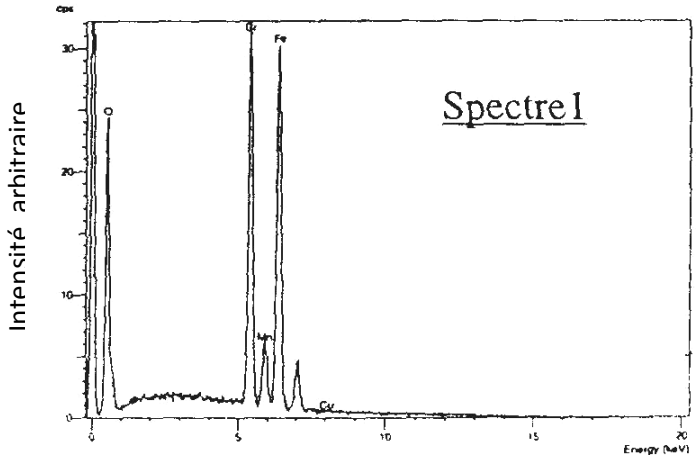


Figure III. 8 ***Spectre d'analyse EDS de l'échantillon oxydé 22 heure à 900 °C (photo D).***

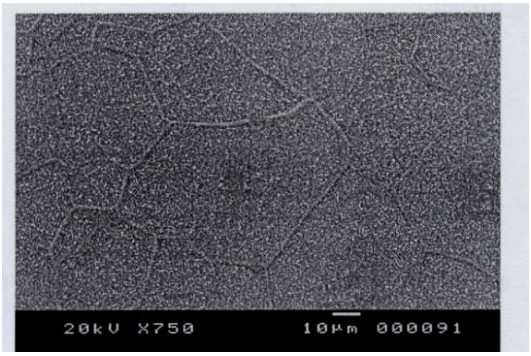


Photo A: Echantillon oxydé 22 heures à 800°

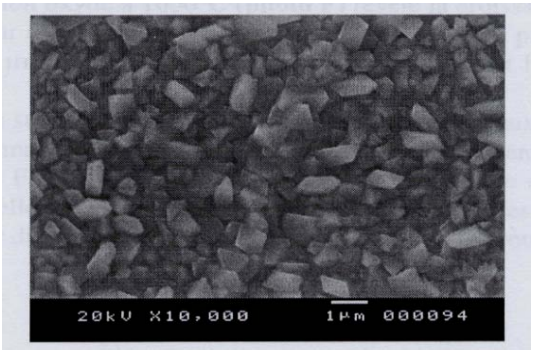


Photo B: Echantillon oxydé 22 heures à 800°C

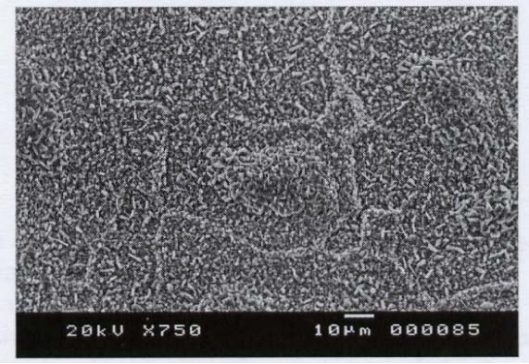


Photo C: Echantillon oxydé 22 heures à 900°C.

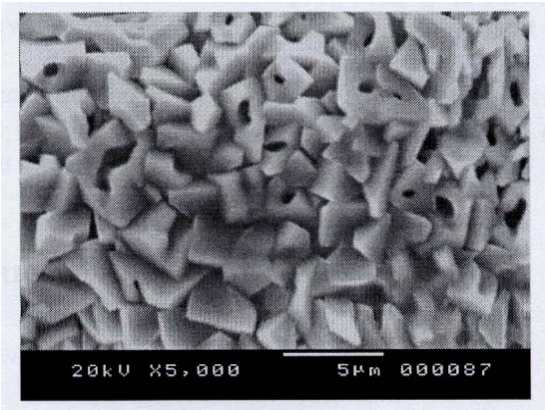


Photo D: Echantillon oxydé 22 heure à 900 °C.

L'oxygène est toujours l'élément majoritaire. Cependant, l'épaisseur de la couche étant plus importante, on peut estimer que les pourcentages obtenus sont plus représentatifs de la composition réelle (pas de perturbation liée au substrat). Le pourcentage de fer est assez élevé, comme celui du chrome. On peut supposer que ce chrome est présent dans la couche d'oxyde sous jacente, ou qu'on a affaire à un oxyde mixte. Une analyse par diffraction des rayons X permettrait sans doute d'éclaire ce point. Toutefois ceci n'est qu'un phénomène minoritaire.

La **photo E** est prise à l'aplomb d'un joint de grains. La forme des grains est identique à celle observée sur la photo B, en revanche leur taille moyenne est plus importante, elle est de l'ordre de 1.5 µm.

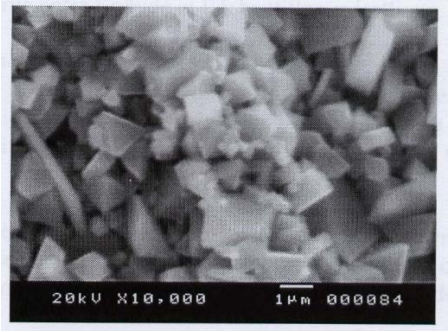


Photo E : Echantillon oxydé 22 heures à 900°C

Ce cliché confirme que les joints de grains sont des lieux privilégiés de croissance des oxydes: La couche d'oxyde croit plus rapidement à cet endroit.

L'analyse de cette zone (spectre 2) apporte des informations intéressantes quant à la nature de ces cristaux.

Element	O	Cr	Fe	Cu
% atomique	71.48	26.15	1.32	1.06

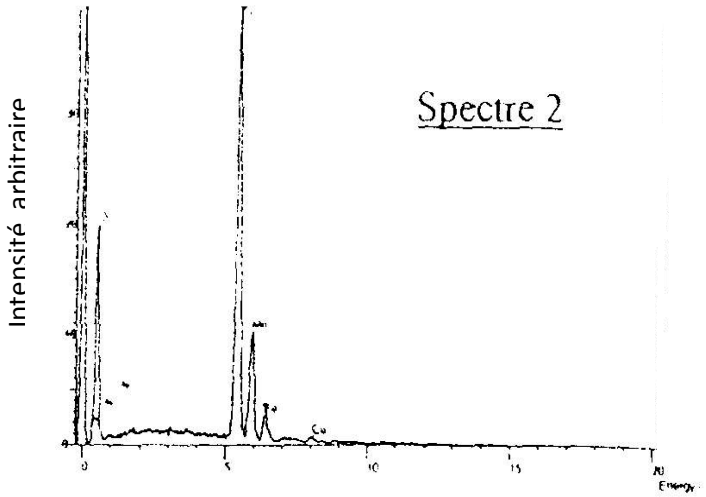


Figure III-9 ***Spectre d'analyse EDS de l'échantillon oxydé 22 heure à 900 °C (photo E).***

Le fer n'est quasiment plus présent, tandis que le chrome et l'oxygène sont majoritaires :

La couche d'oxyde observée semble être une couche de chromine.

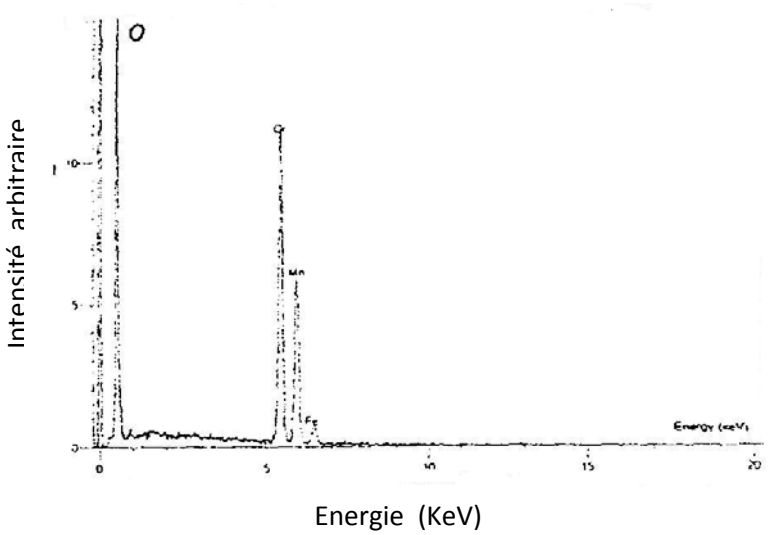
L'observation de la surface de l'échantillon oxydé à 1000° C **(photo F)** révèle la croissance d'une couche d'oxyde avec un aspect « chou fleur ». **La photo G** est agrandissement de la précédente.

Les grains observés mesurent environ 0.5 un et sont plus petits que ceux observés sur la photo E (échantillon oxydé à 900° C).

L'analyse globale donnée ci-dessous, de la surface photographiée indique que les cristaux observés sont constitués uniquement de chrome, de manganèse et d'oxygène.

Il est légitime de penser, au vu des travaux déjà effectués sur des aciers fe-Cr-Ni en tenant compte du rapport des quantités présentes. Une analyse complémentaire par diffraction des rayons X permettrait de le prouver.

Element	O	Cr	Mn
% atomique	64.02	24.53	10.67



<u>Figure III-10</u> Spectre d'analyse EDS de l'échantillon oxydé 22 h à 1000 °C (photo F).

L'ensemble des analyses effectuées montre que la nature et la morphologie des couches évoluent, à temps d'oxydation constant, avec la température.

A 800°C, l'alliage développe une couche uniforme, probablement le chromine.A900°C, on retrouve une couche protectrice d'oxyde de chrome, au dessus de laquelle sont apparus des « nodules » d'oxyde de fer, révélateur de pertes locales en caractère protecteur de la chromine (dues sans doute à des fissures). A1000°C, on trouve un oxyde mixte Cr-Mn-O (certainement proche de Cr2MnO4).

Les observations mettent également en évidence que les joints de grains constituent des chemins de diffusion préférentiels, au moins au dessous de 1000°C, en faveur d'un mécanisme de croissance des couches d'oxyde par diffusion majoritaire externe des cations.

III.2 4 Relation entre la cinétique et morphologie des couches.

III.2 4 1 Mise en évidence du mécanisme de croissance :

Un échantillon poli au l um à la pâte diamantée a été recouvert d'une fine pellicule d'or (12.6 nm) par évaporation sous vide. Celui-ci a ensuite été oxydé à 900°C pendant 48 heures dans un four équipé d'un régulateur Eurotherm, offrant une bonne stabilité de la température durant l'expérience, en milieu aéré.

.

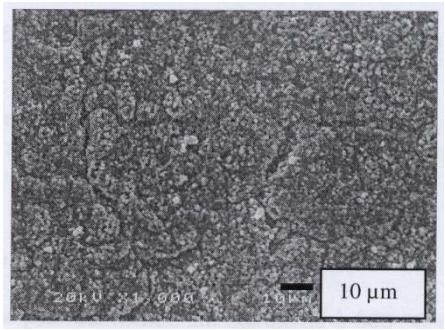


Photo F : Echantillon oxydé 22 heures à 1000 °C

.

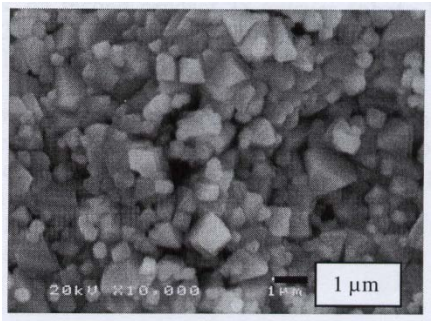


Photo G : Echantillon oxydé 22 heures à 1000°C.

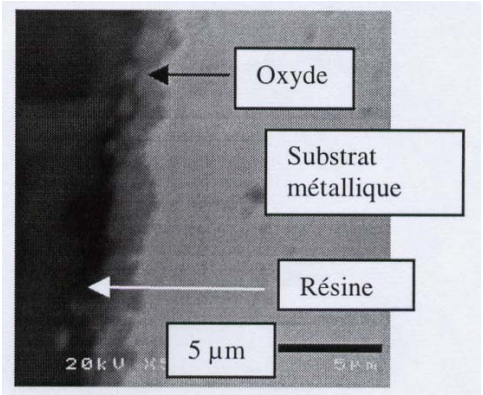


Photo H: Echantillon oxydé 48 heures à 900°C, en coupe,

La pellicule d'or externe n'est plus visible en surface après l'oxydation, ce qui tend à confirmer l'hypothèse d'un mécanisme de croissance par diffusion externe des cations. Dans ce cas, la couche d'or déposée doit se situer à l'interface interne entre l'oxyde et l'échantillon métallique.

Une coupe de cet échantillon a donc été réalisée en vue d'une analyse. Avant la découpe, l'échantillon a été enrobé avec une résine conductrice, afin de ne pas détériorer, avec la scie, la couche d'oxyde. La conductivité d la résine est indispensable pour l'observation au MEB, pour éviter les phénomènes de charge. La résine utilisée (résine Mecaprex réf. IP) est un nouveau produit.

L'observation (**photo H**) n'a pas permis de révéler de traces d'or a l'interface interne .on peut supposer que l'épaisseur de la couche déposé était trop faible par rapport a l'épaisseur de la couche d'oxyde pour permettre une bonne détection .on peut toute fois estimer l'épaisseur de la couche formé qui est de l'ordre de 1.2µm.

Remarque : le caractère conducteur de la résine n'apparaît pas suffisant pour obtenir une image de bonne qualité. Il aurait été intéressant de pouvoir observer l'échantillon oxydés à 1000°C en coupe , pour savoir si cette couche d'oxyde mixte se développe sur une couche de chromine , comme on peut le trouver dans la littérature , ou si celle–ci croit seule à 1000°C.

III.2 4 2 Evolution de la morphologie en fonction du temps d'oxydation :

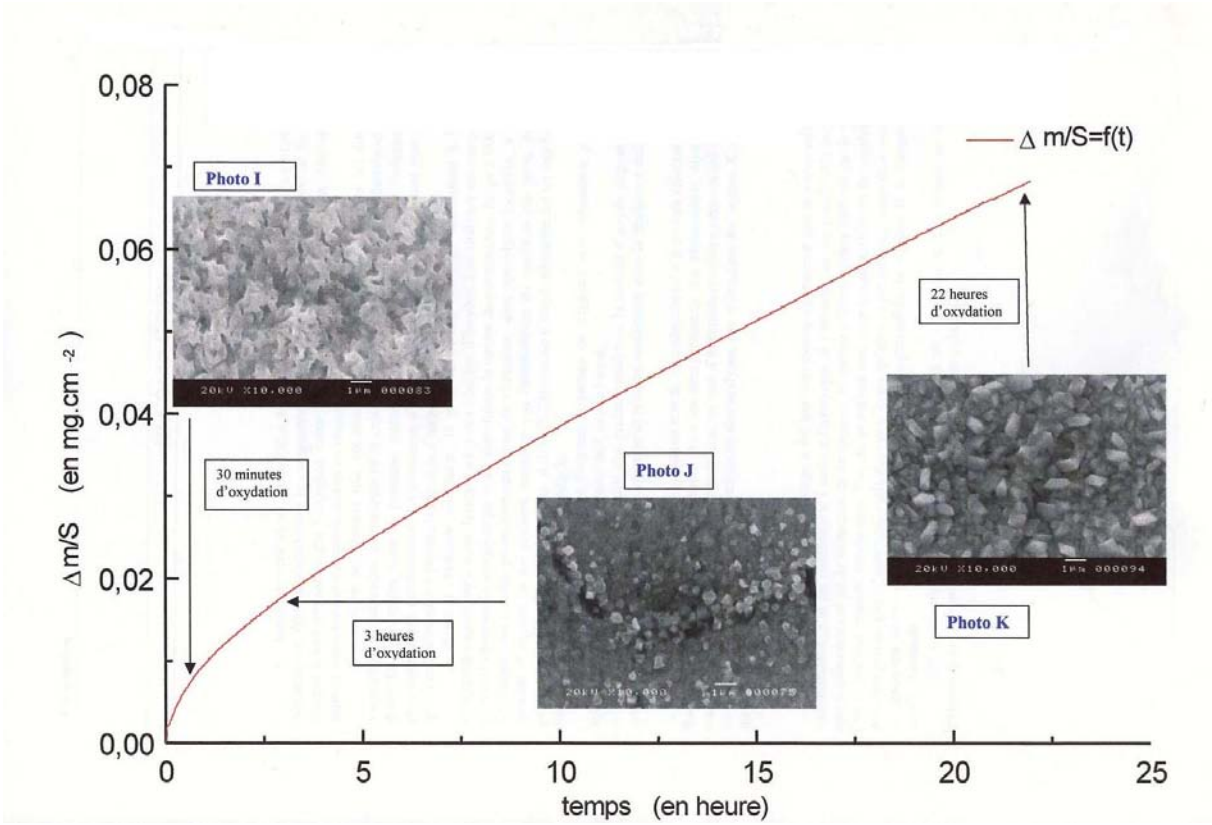
Des échantillons polis au stade du 1µm à la pâte diamantée on été oxyde à 800°C pendant des durées différentes, l'un pendant 10 minutes un second pendant 35 minutes (**photo I**), un autre pendant 3 heures (**photo G**) et enfin pendant 24 heures (Photo G).

Les résultats des observations réalisées au MEB sont présentés sur la figure III.11.

L'observation du premier échantillon n'a révélé aucune trace d'oxyde. La photo I montre le début d'un développement d'oxyde de chrome, avec une apparence peu géométrique. La photo J montre la croissance de quelques cristaux d'oxyde au niveau d'un joint de grains et la photo G le développement d'une couche homogène d'oxyde de chrome.

La taille des grains augmente avec le temps, la couche photo G Le développement d'une couche homogène d'oxyde chrome.

La taille des grains augmente avec le temps, la couche protectrice se développe jusqu'à obtenir une prise de masse qui n'évolue pratiquement plus après 22 heures.



<u>Figure III.11</u> Evolution de la morphologie des couches d'oxydes formées, sous air reconstitué, à 800°C, en fonction de la durée d'oxydation

Conclusion générale

L'objectif de cette étude, outre celui de comprendre les mécanismes de la corrosion à haute température, était de caractériser le comportement d'un acier réfractaire commercial Fe -23 Cr -13Ni soumis a une oxygène entre 80°C et 1000°C et d'établir des relations entre les aspects cinétiques et microstructuraux de croissance des couches d'oxydes.

Il ressort de ces travaux que cet acier suit, lors d'une oxydation, une loi cinétique dite "complète", qui traduit un contrôle de la croissance par réaction chimique ou d'interface, au moins pour les premiers instants de l'oxydation, le régime de diffusion devenant progressivement prédominant. La constante d'oxydation parabolique est d'autant plus importante que la température est élevée, la réaction d'oxydation est thermiquement activée.

A durée d'oxydation constante, la prise de masse observée correspond à la quantité d'oxygène captée par l'acier, formatant ainsi des couches d'oxydes. Les analyses microscopiques ont permis d'observer la morphologie et de déterminer la nature de ces couches. Jusqu'à 900°C, l'acier développe une couche protectrice uniforme de chromine, avec apparition localisée, à 900°C, de nodules d'oxyde de fer pouvant entrainer une détérioration du matériau par perte du caractère protecteur de la couche de chromine. A 1000°C, la couche d'oxyde observée est un oxyde mixte Cr-Mn-O, certainement proche de Cr_2MnO_4 .

L'observation des couches formées a permis de suggérer une croissance par diffusion externe des cations aux joints de grains de l'oxyde formé.

Il a été remarqué que la taille des grains constituant la couche d'oxyde augmentait avec le temps, la couche protectrice de chromine se développé améliorant ainsi la résistance du matériau.

Il est important de signaler qu'aucun test de reproductibilité n'a pu être effectué concernant les expériences menées au laboratoire aussi les interprétations des phénomènes observés sont à considérer avec prudence. Il serait nécessaire, en vue d'éventuels travaux

ultérieurs sur ce matériau, de reproduire ces expériences et d'effectuer des analyses, par diffraction des rayons X, des couches formées.

Enfin, cette expérience m'a donné goût aux travaux de recherche et m'a ouvert de nouveaux horizons quant à la poursuite de mes études en doctorat.

Références bibliographies

Références bibliographies

[1] Corrosion de l'aluminium, Christian Vargel, 2d. Dunod 2002, ISBN 2-10-006569-6

[2] Le comportement de l'aluminium et de ses alliages, Christian Vargel, Dunod 1979, ISBN 2- 04-010078-4

[3] Aluminium Viewed from Within, D. Altenpohl, Aluminium- Verlag, Düsseldorf, 1982, ISBN 3- 87017-138-3

[4] L'Oxydation des métaux, J. Bénard et coll., éd. Gauthier-Villars, 1962, p82

[5] High Temperature Corrosion, P. Kofstad, éd. Elsevier, 1988, p3

[6] High Temperature Corrosion, P. Kofstad, éd. Elsevier, 1988, p5

[7] Corrosion 5è éd., vol. 13 de ASM Handbook, éd. ASM International (American Society for Materials), 1996, p63

[8] L'Oxydation des métaux, J. Bénard et coll., éd. Gauthier-Villars, 1962, p272

[9] L'Oxydation des métaux, J. Bénard et coll., éd. Gauthier-Villars, 1962, p53

[10] High Temperature Corrosion, P. Kofstad, éd. Elsevier, 1988, p134

[11] High Temperature Corrosion, P. Kofstad, éd. Elsevier, 1988, p136

[12] High Temperature Corrosion, P. Kofstad, éd. Elsevier, 1988, p137

[13] Métallurgie, du minerai au matériau, J. Philibert et coll., éd. Masson, 1998, p417

[14] Guidelines for methods of testing and research in high temperature corrosion, éditeurs H.J. Grabke et D.B. Meadowcroft, vol. 14 de European Federation of Corrosion Publications, éd. The Institute of Materials, 1995

[15] P. Sarrazin, A. Galerie et J. Fouletier, « Les mécanismes de la corrosion sèche : Une approche cinétique, Les Editions de Physique, Les Ulis, France (2000)

[16] C. Huvier, Thèse de l'Université de Poitiers (1994)

[17] La microscopie électronique à balayage, Documentation du Centre commun d'analyse Université de la rochelle

[18] G. Maeder, Chim. Scri. 26-A, 23 (1986)

[19] J. R. LaGraff et A. A. Gewirth, Jour. Phys. Chem. 93, 11, 246(1994)

[20] Feng-Bin Li, R. C. Newman et G. E. Thompson, Elecrochimica Acta, Vol 42, 16, pp. 2455-2464(1997)

[21] Précis de métallurgie Elaboration, structures-propriétés et normalisation, page 161-175.J.Barralis et G.Maeder Editions : NATHAN, 1985.

[22] Parabolic laws during hihgt temperature oxidation:relation with the grain size and the thickness of oxide. A.M.Huntz Oxidation of metal 1998, vol n°5/6, page 1981-1984.

[23] On high temperature oxidation of chromium K.P. Lillerud and P.Kofstad, High temperature oxidation, novembre 1980, vol 127 n°11.1- Oxidation of annealed, thermally etched chromium at 800°-1100°C, page 2397-2409. 2-Properties of Cr_2O_3 and the oxidation mechainsm of chromium, pages 2410-2419.

Annexes

Annexe 1 :

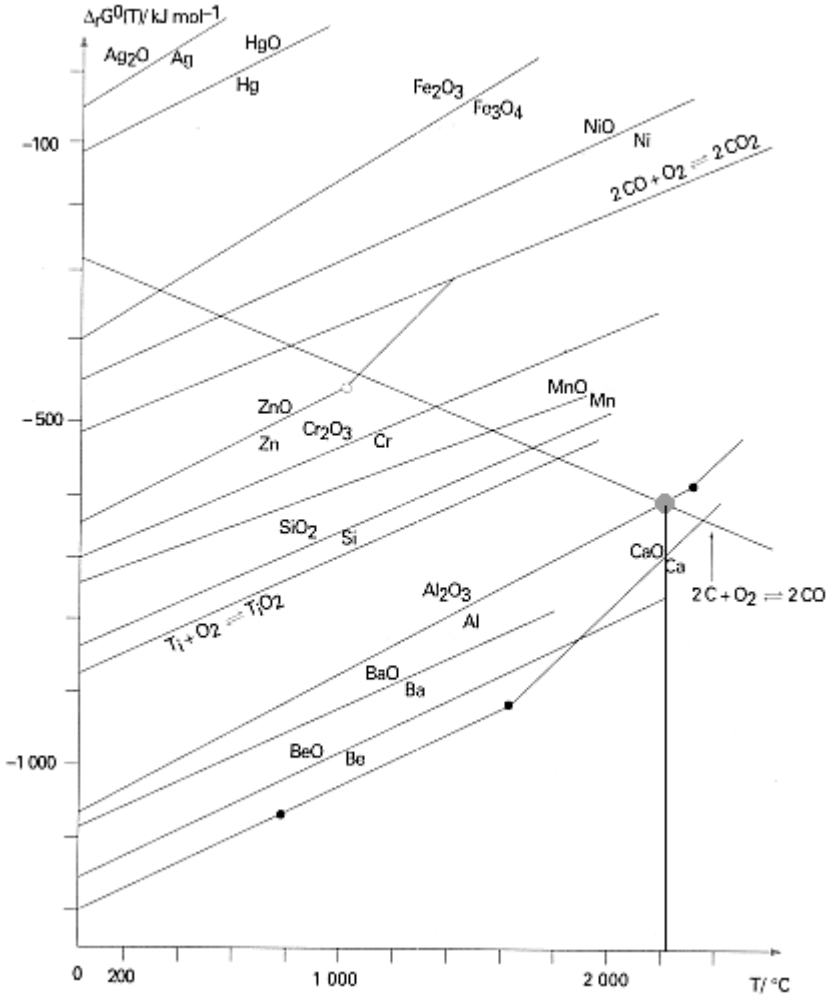


Figure 1 : diagramme d'Ellingham

Le diagramme Schaeffler permet de prévoir approximativement la structure cristalline d'une soudure en acier hautement allié lorsque sa composition chimique est connue.

Les aciers fortement alliés contiennent des éléments d'addition comme Ni, Mn, Co, Cr, Si, Mo, Nb, W, V, Cu. La somme des éléments d'addition dépasse 5 %.

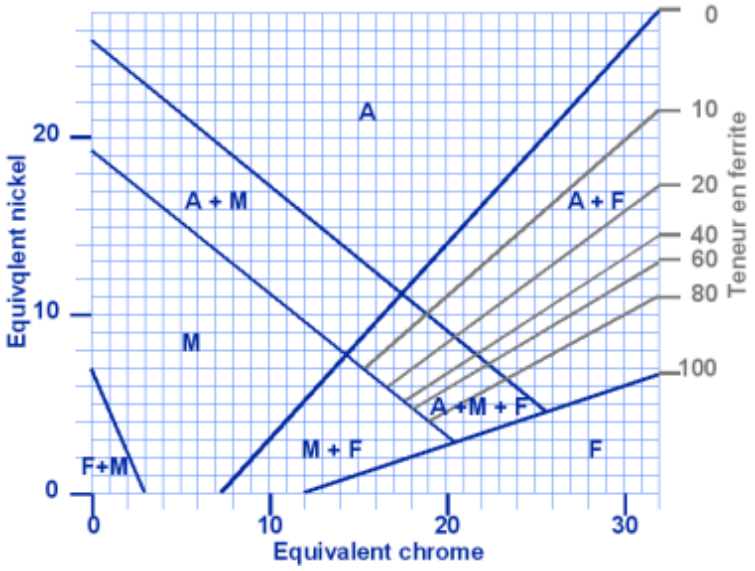


Figure 2 : D iagramme de Schaeffler

L'équivalent chrome, qui est la somme de la teneur en chrome et des teneurs en autres éléments alphagènes affectées de coefficients représentant leur influence comparée à celle du chrome:

$$\text{Cr-eq} = \%\,Cr + 1.5 \times \%\,Si + \%\,Mo + 0.5 \times \%\,(Ta + Nb) + 2 \times \%\,Ti + \%\,(W + V + Al)$$

L'équivalent nickel, qui est la somme de la teneur en nickel et des teneurs en autres éléments gammagènes affectées de coefficients représentant leur influence comparée à celle du nickel:

$$\text{Ni-eq} = \%\,Ni + 30 \times \%\,C + 0.5 \times \%\,Mn + 0.5 \times \%\,Co$$

Annexe 2

Echantillons en provenance d'AVESTA-SHEFFIELD
(Pascale SOTTO-VANGELI)

Appellation 23-13

Numéro 9118

Forme plaque de 300 mm * 200mm *1,5 mm

Traitement : laminage à froid, recuit quelques minutes à 1070 °C, décapage.

Composition :

Elément	⁒	**Valeur min.**	**Moyenne**	**Valeur max.**
C	0,063			0,080
Mn	1,75			2,00
S	0,001			0,030
Ni	12,13	12,00	12,50	15,00
Ti	00,002			
Cu	0,40			
N	0,089		0,080	0,100
AI	0,009			
As	0,009			
V	0,074			
Si	0,34			1,00
P	0,028			0,045
Cr	22,18	21,00	22,50	24,00
Mo	0,43			0,54
Nb	0,012			
Co	0,20			
Ce				
B	0,0002			
Sn	0,010			
W	0,030			