

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET METALLURGIE**

**ENSMM-annaba-**



**DÉPARTEMENT SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX**

**Mémoire de fin d'études**

**MASTER: Ingénierie des Surfaces**

**THEME :**

**ETUDE DE LACINETIQUE L'OXYADATION A HAUTE  
TEMPERATURE D'UN ALLIAGE REFRACTAIRE A  
BASE DE NICKEL**

**Présenté(e) par : - Mlle. BACHRAOU Rahma**

**Encadré(e) par : - Pr. RETIMA Mohamed**

**Membres du jury : - Dr TAHRAOUI Tarek**

**Président**

**- Mme KAHLOUL Latifa**

**Rapporteur**

**Juin 2016**

# *Dédicaces*

*Je profite l'occasion pour offrir ce modeste travail :*

- *Pour mon père et ma mère*
- *Mon frère*
- *Mes cousines : Imen, Soumaya, Marwa, Noorhane.*
- *Mon encadreur*

*Et je dédie également ce mémoire à toute la famille*

## *Remerciements*

Le travail présenté dans les pages suivantes a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure Des Mines Et Métallurgie-Annaba.

D'abord je dois remercier Dieu qui m'a donné courage et patience et de m'avoir permis de continuer tout mon cycle d'études jusqu'à la réalisation de ce travail.

Je souhaite tout d'abord remercier mon Encadreur le Directeur adjoint de l'Ecole Nationale Supérieure Des Mines Et Métallurgie-Annaba Mr RETIMA Mohamed pour m'avoir accueilli. Je le remercie de m'avoir laissé conduire ce projet avec une grande autonomie tout en me faisant partager son expérience.

Je remercie Dr TAHRAOUI Tarek, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de prendre part à ce jury et le présider.

J'adresse également mes sincères remerciements à Mme KAHLOUL Latifa pour avoir accepté de porter la critique sur ce travail en tant que rapporteurs.

Je souhaite aussi remercier le groupe des ingénieurs du laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure Des Mines Et Métallurgie-Annaba.

Je tiens à remercier Mr ATTIA Ali le responsable du service stage de notre école, qui nous a accompagné pendant les trois ans.

Merci bien aux ingénieurs de l'entreprise *FERTIAL* pour leur contribution.

Merci également à toute personne ayant participé à la réalisation de ce modeste mémoire que ce soit de près ou de loin, de façon directe ou indirecte.

Enfin, je remercie ma famille pour son soutien et pour tout ce qu'elle a pu faire pour moi à travers sa simple présence à mes côtés.

## Table des matières

INTRODUCTION.....	6
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	8
I.1. Oxydation à haute température : .....	8
I.2. La cinétique d'oxydation : .....	8
I.2.1. Mécanisme d'oxydation :.....	8
I.2.2. Loi linéaire .....	9
I.2.3. Loi parabolique : .....	9
I.2.4. Loi cubique : .....	10
I.2.5. Loi logarithmique :.....	10
I.2.6. Influence de la température sur la vitesse d'oxydation .....	11
I.3. Mécanismes de diffusion .....	11
I.3.1 Diffusion à l'intérieur de mailles cristallines .....	11
I.3.2 Diffusion dû au potentiel chimique.....	11
I.3.3 Diffusion de court-circuit.....	11
I.4. Oxydation à haute température des alliages Fe-Ni-Cr .....	12
I.4.1. Alliages Fe-Ni-Cr :.....	12
I.4.2. La nature des oxydes formés :.....	13
I.5. Comportement cinétique des alliages chromino-formeurs : .....	14
I.6. Les alliages austénitiques réfractaires à base de nickel : .....	14
CHAPITRE II : RESULTATS ET INTERPRETATIONS .....	17
II.1. Etude de l'état de réception : .....	17
II.1.1. Matériau .....	17
II.1.2. La métallographie .....	18
II.2. A l'état recuit .....	18
II.3. Étude après l'essai d'oxydation isotherme.....	19
II.3.1. Epaisseur de la couche d'oxyde formée.....	20
II.3.2. Analyse par EDAX .....	21
II.3.3. Etude de la cinétique d'oxydation .....	22
CONCLUSION GENERALE .....	29

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

Dans de nombreux secteurs industriels comme par exemple la production et la transformation de l'énergie, la pétrochimie et le domaine aéronautique, les transports ou l'incinération, la lutte contre la dégradation des matériaux métalliques constitue un enjeu économique important. Protéger les structures pour garantir leur pérennité s'avère alors souvent nécessaire. Par exemple, dans l'industrie des turbines à gaz composées d'alliages base nickel, destinées à faire face à des contraintes et des températures élevées sont maintenant utilisées à une température de service au voisinage de 1100°C. La température d'application de ces alliages couvre un domaine variable de 550°C à 1100°C.

L'oxydation des métaux usuels a été étudiée dans de très nombreux laboratoires scientifiques et industriels car ce phénomène intervient dans les techniques les plus importantes de l'époque actuelle.

Dans le domaine particulier des environnements à haute température, les dégradations peuvent être importantes et conduire à des situations catastrophiques. En effet, les températures de service atteignent parfois 1300°C et les matériaux réagissent avec les gaz environnants en formant des produits d'oxydation (phénomène dit de « corrosion sèche »).

Dans certains cas, le développement en surface de couches constituées de ces oxydes permet d'obtenir une « auto-protection » du matériau. Ces couches agissent alors en tant que barrière à la diffusion à l'état solide des espèces impliquées, ce qui permet de ralentir la vitesse de corrosion. Cependant, pour apporter une protection efficace, la couche d'oxyde(s) doit être thermodynamiquement stable, adhérente, et sa croissance doit être lente.

Peu d'oxydes présentent l'ensemble de ces caractéristiques ; les plus communément rencontrés sont ceux du chrome (chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et de l'aluminium (alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ces éléments sont ajoutés à des alliages à base de fer, cobalt ou nickel, qui présentent de bonnes propriétés mécaniques. Chrome et/ou aluminium doivent être apportés en quantité suffisante pour provoquer leur oxydation sélective, de façon à éviter celle des éléments de base de l'alliage, ces derniers formant généralement des oxydes non protecteurs.

Le but de notre étude est d'étudier la cinétique d'oxydation à haute température d'un alliage austénitique réfractaire à base de nickel, et de caractériser l'évolution du phénomène pour différentes températures et temps.

**CHAPITRE I :**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. Oxydation à haute température :

La résistance à l'oxydation à haute température est une propriété importante pour les applications industrielles des superalliages. L'oxydation à haute température des alliages base-nickel a été largement étudiée jusqu'à présent. L'oxydation est une réaction entre une substance oxydante réactive et l'alliage, l'oxyde est formé sur la surface de l'alliage. La surface de l'alliage réagit avec l'oxygène rapidement, forme une couche d'oxyde mince et protectrice. Cette couche d'oxyde protège le substrat contre l'oxydation de façon continue. Avec la montée des températures, le film mince se développe en une couche d'oxyde plus épaisse.

La formation de la couche d'oxyde est contrôlée par les facteurs thermodynamiques et cinétiques, la composition de l'alliage, la composition du mélange gazeux et la température [1].

#### ✓ Processus d'oxydation :

L'oxydation des alliages sous oxygène gazeux n'est pas seulement la combinaison chimique du métal et de l'oxygène, l'environnement et la température interviennent également



Dans un premier temps, il y a une adsorption de l'oxygène sur la surface propre de l'alliage. Au cours de la réaction chimique, de l'oxygène peut se dissoudre dans l'alliage et l'oxyde est formé sur la surface métallique sous forme d'une couche mince. Dans un deuxième temps, la couche d'oxyde se produit sur la surface en contact avec le gaz oxydant. Avec le temps, cette couche s'épaissit, la réaction peut alors avoir lieu par la diffusion atomique des réactifs à l'état solide (ions oxygènes et métalliques) à travers la couche [2].

### I.2. La cinétique d'oxydation :

#### I.2.1. Mécanisme d'oxydation :

Les mécanismes de transport de cations et d'anions à travers la couche d'oxyde, par lesquels se déroulent les réactions d'oxydation, sont obtenus par l'étude de la vitesse d'oxydation avec le changement de la pression d'oxygène et de la température. La vitesse d'oxydation est habituellement mesurée et exprimée en gain de masse par unité de surface. Un grand nombre de lois de croissance de couche d'oxyde ont été formulées montrant ainsi comment l'épaisseur de couche d'oxyde augmente en fonction du temps [3].

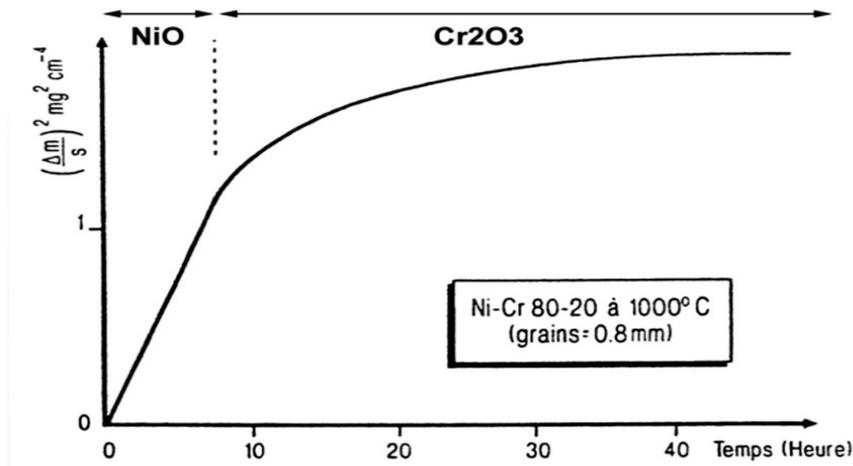


Figure I.1 : Courbes de vitesse d'oxydation.

### I.2.2. Loi linéaire :

La cinétique d'oxydation décrite par une loi linéaire est caractéristique de l'alliage qui forme une couche d'oxyde poreuse ou fissurée donc la couche ne joue pas le rôle de barrière de diffusion atomique entre le gaz oxydant et l'alliage ; car il n'y a pas de couche compacte et protectrice formée par les produits de réaction lors de l'oxydation de l'alliage, la couche superficielle se détache du substrat métallique. On peut extraire la constante linéaire d'oxydation  $k_1$  de la pente de la fonction suivante:

$$(\Delta m / S) = k_1 t$$

Où :  $(\Delta m / S)$  est la prise de masse par unité de surface exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}$ ,

$t$  est la durée d'oxydation à une température donnée exprimée en s,

$k_1$  la constante linéaire d'oxydation exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

### I.2.3. Loi parabolique :

Lorsque l'étape limitante dans le processus d'oxydation est la diffusion des ions à travers une couche d'oxyde compacte, avec un gradient de potentiel chimique comme la force motrice, une loi d'évolution parabolique est généralement observée. En d'autres termes, si la cinétique d'oxydation suit une loi parabolique, le mécanisme de croissance de l'oxyde est contrôlé principalement par la diffusion cationique ou/et anionique.

$$(\Delta m / S)^2 = k_p t$$

Où :  $(\Delta m / S)$  est la prise de masse par unité de surface exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}$ ,

$t$  est la durée d'oxydation à une température donnée exprimée en s,

$k_p$  la constante parabolique d'oxydation exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

### I.2.4. Loi cubique :

Il s'agit d'une étape intermédiaire entre la cinétique logarithmique et celle parabolique. Dans des conditions spécifiques, certains métaux semblent être oxydés selon une loi cubique.

Souvent, un tel comportement est limité aux courtes périodes d'exposition. Pour l'oxydation du zirconium par exemple, une loi cubique a été interprétée comme une combinaison d'une diffusion limitée dans la formation de couche d'oxyde et d'une dissolution de l'oxygène dans le métal de base.

$$(\Delta m / S)^3 = k_c t$$

Où :  $(\Delta m / S)$  : est la prise de masse par unité de surface exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}$ .

T : est la durée d'oxydation à une température donnée exprimée en s.

$k_c$  : la constante cubique de l'oxydation exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

### I.2.5. Loi logarithmique :

Au cours de l'oxydation d'un grand nombre de métaux à basse température (en dessous de  $400^\circ\text{C}$ ), la vitesse de réaction chimique, initialement très rapide voire quasi-instantanée, devient très lente.

Ce phénomène peut souvent être décrit par une loi logarithmique [4]:

$$(\Delta m / S) = k_{\log} \log t$$

Où :  $(\Delta m / S)$  est la prise de masse par unité de surface exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}$ ,

t est la durée d'oxydation à une température donnée exprimée en s,

$k_{\log}$  la constante logarithmique de l'oxydation exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

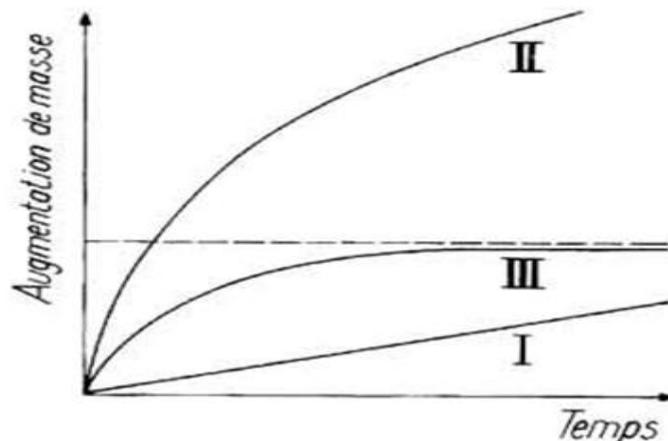


Figure I.2 : Différents types de courbes d'oxydation en fonction du temps.

I : loi linéaire

II : loi parabolique

III : loi à asymptote horizontale

### I.2.6. Influence de la température sur la vitesse d'oxydation :

Les constantes de vitesse d'oxydation  $k$  sont obtenues par des études expérimentales, les valeurs de  $k$  varient en fonction de la température d'exposition et obéissent à une évolution de type Arrhenius [5].

$$k_p = k_0 \exp(-Q/RT)$$

où :  $Q$  : l'énergie d'activation d'Arrhenius;

$R$  : la constante des gaz parfaits (valeur usuelle  $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ );

$K_p$  : est la constante parabolique de l'oxydation exprimée en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ;

$T$  : la température de l'oxydation en Kelvin,

$k_0$  : le facteur pré-exponentiel (appelé aussi le facteur de fréquence).

L'énergie d'activation  $Q$  est une valeur intrinsèque et peut être obtenue à l'aide des expériences à plusieurs températures.

## I.3. Mécanismes de diffusion :

### I.3.1 Diffusion à l'intérieur de mailles cristallines :

La diffusion à l'intérieur des mailles cristallines a lieu à travers le mouvement des défauts ponctuels. Le plus courant est la diffusion de lacunes. La diffusion des atomes est relativement facile dans un cristal métallique; tandis que dans une structure d'oxyde, les distances de saut sont beaucoup plus longues,

### I.3.2 Diffusion dû au potentiel chimique :

Le processus de diffusion qui se déroulent sous un gradient de potentiel chimique ou électrochimique est appelé la diffusion chimique. Elle peut s'expliquer par la croissance de couche d'oxyde compacte contrôlée par la diffusion atomique, dans laquelle la pression partielle de l'oxygène évolue: de la pression d'oxygène à l'interface gaz-oxyde à la pression de décomposition de l'oxyde à l'interface oxyde-substrat métallique.

### I.3.3 Diffusion de court-circuit :

La diffusion par les court-circuits est aussi appelée la diffusion aux joints de grains et/ou la diffusion de dislocations. Les dislocations, les joints de grains, la porosité et les surfaces externes offrent des chemins de diffusion plus rapides à basse température à laquelle la diffusion en volume est pratiquement nulle. Dans les alliages, la diffusion le long de dislocations est plus importante que

la diffusion en volume à une température inférieure à environ la moitié du point de fusion absolu. A des températures plus élevées, la diffusion en volume prédomine dans l'alliage et dans l'oxyde [6].

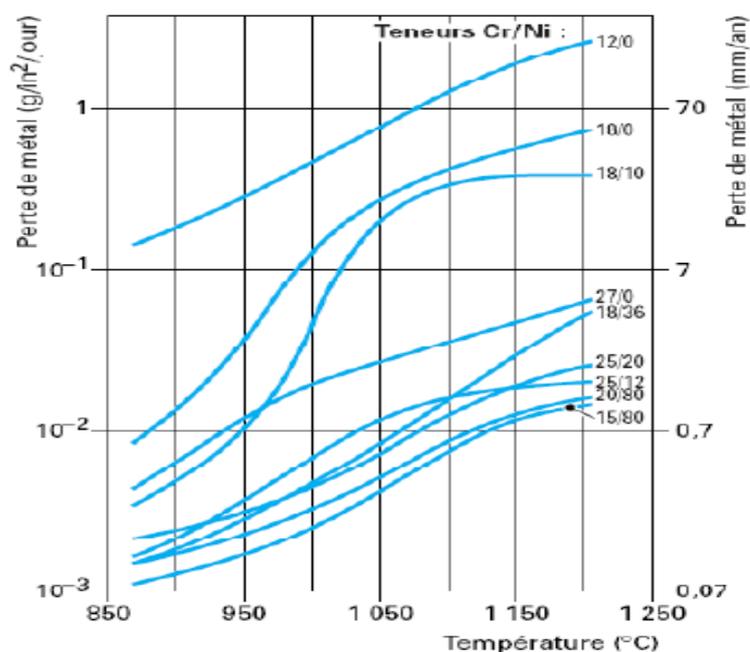
#### I.4. Oxydation à haute température des alliages Fe-Ni-Cr :

Avec des températures de fusion supérieures à 1450°C, le fer et le nickel sont les métaux de base des alliages réfractaires utilisés à haute température. Cependant, leurs oxydes respectifs ne développent pas de couches suffisamment protectrices contre la corrosion à haute température. Aussi, le chrome est fréquemment ajouté afin d'accroître leur résistance à l'oxydation à l'air [7].

##### I.4.1. Alliages Fe-Ni-Cr :

Ces alliages ont généralement une structure austénitique comme leurs homologues binaires Ni-Cr. La plupart des auteurs s'accorde pour dire que le mécanisme est similaire à ceux des systèmes binaires Fe-Cr et Ni-Cr et dépend en particulier de l'oxydation sélective du chrome. Des teneurs suffisantes en chrome produisent une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , surmontée éventuellement par des spinelles et des oxydes simples. La teneur optimale en chrome pour une vitesse d'oxydation la plus faible est également de 20% massique.

L'influence de la composition sur la résistance à l'oxydation à l'air d'alliages Fe-Ni-Cr contenant 0,4% de carbone et 1,2% de silicium est montrée dans la Figure I.3.



**Figure I.3 : Résistance à l'oxydation à l'air des alliages Fe-Ni-Cr (0,4C-1,2Si) (figure extraite des Techniques de l'ingénieur).**

On voit que l'effet du nickel est surtout sensible pour les faibles teneurs en chrome, et que pour une concentration donnée en nickel, il existe une teneur optimale en chrome, d'autant plus élevée que l'alliage est moins riche en nickel. La région où la résistance à l'oxydation est maximale varie peu avec la température et contient les types d'alliages commerciaux les plus utilisés, parmi lesquels les alliages 25Cr-20Ni, 25Cr-12Ni et 20Cr-35Ni, dans l'ordre croissant.

Il est en général préférable d'utiliser des alliages renfermant des teneurs en chrome plus élevées que les valeurs maximales indiquées par les résultats des études cinétiques. En effet, au-delà de 1000°C, l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  peut s'oxyder de nouveau pour donner des espèces volatiles  $\text{CrO}_3$  ou  $\text{CrO}_2$ . Si l'on ajoute à cela le risque, par suite d'écaillage, d'exposer à l'atmosphère le métal sous-jacent appauvri en chrome, on comprend qu'il est nécessaire dans ces conditions de disposer d'une réserve suffisante de cet élément [8].

#### I.4.2. La nature des oxydes formés :

L'oxyde formé se rapproche de la composition de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : l'oxydation est donc très sélective. De petites quantités de fer ou de nickel (dans le cas d'aciers austénitiques au chrome-nickel) peuvent entrer en solution solide dans le sesquioxyde formé.

Si, dans des conditions déterminées de température et d'atmosphère, l'oxygène diffuse plus rapidement dans l'alliage que ne le peut faire le chrome, c'est une oxydation interne qui se produit avec formation de granules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , au-dessous de la surface. Les deux processus d'oxydation, externe et interne, peuvent parfois coexister.

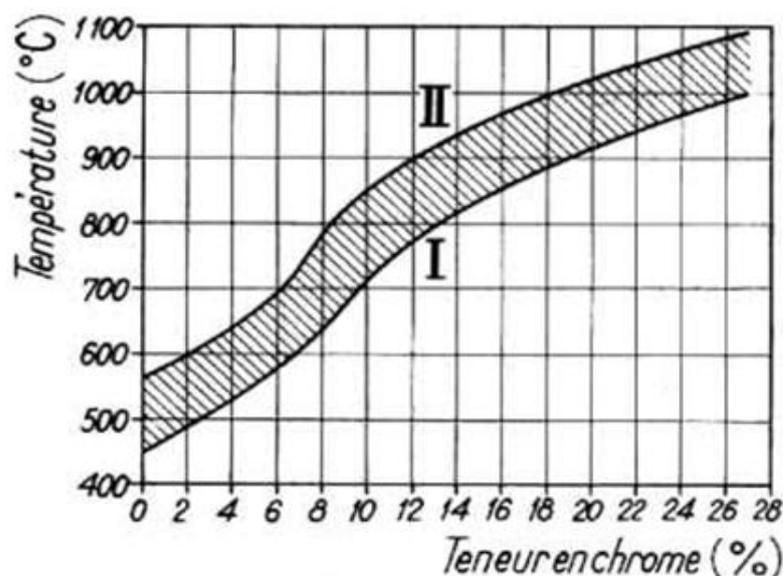
L'effet protecteur de la couche de «  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  » (la formule  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est entre guillemets pour indiquer qu'il peut s'agir d'une solution solide pouvant contenir également du fer ou du nickel) peut s'atténuer lorsque la température d'exposition dans une atmosphère oxydante augmente : la coalescence du film formé fait perdre à l'oxyde le caractère continu qui le rend protecteur ; de plus, la diffusion du fer modifie la nature de la couche d'oxyde : il peut y avoir un enrichissement notable de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par le fer, les deux sesquioxydes, de fer et de chrome, formant une solution solide, de plus en plus riche en fer et de moins en moins protectrice. Mais la modification prédominante de la nature de la couche oxydée, due à l'augmentation de la température, est la formation de combinaisons définies et l'évolution vers une structure stratifiée complexe.

L'examen microscopique montre alors deux couches d'oxyde, principalement : la couche contiguë au métal est du type *spinelle*, dont la composition varie d'une façon continue entre l'interface métal-oxyde (composition voisine de la formule  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et l'interface séparant cette couche de la couche externe ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

On peut formuler la composition de la couche intérieure de la façon suivante :  $\text{Fe}(3 - x) \cdot \text{Cr}x\text{O}_4$ , avec  $x$  compris entre 0 et 2 ; lorsque la valeur de  $x$  est nulle, la formule devient  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ; pour  $x = 2$ , la composition est  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (ou  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ). La valeur de  $x$  varie d'une façon continue entre 0 et 2. La couche extérieure est composée d'un sesquioxyde du type  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , contenant plus ou moins de chrome en solution solide [9].

### I.5. Comportement cinétique des alliages chromino-formeurs :

Le comportement cinétique des alliages chromino-formeurs est généralement caractérisé par une loi de type parabolique. En effet, la formation de chromine, oxyde protecteur, entraîne un ralentissement de la prise de masse durant l'oxydation. Cette loi parabolique est significative d'un processus unique de diffusion, aboutissant ici à la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cet oxyde protecteur est celui qui va régir la cinétique par une lente vitesse de formation [10].



I vitesse d'oxydation : 1mm/an

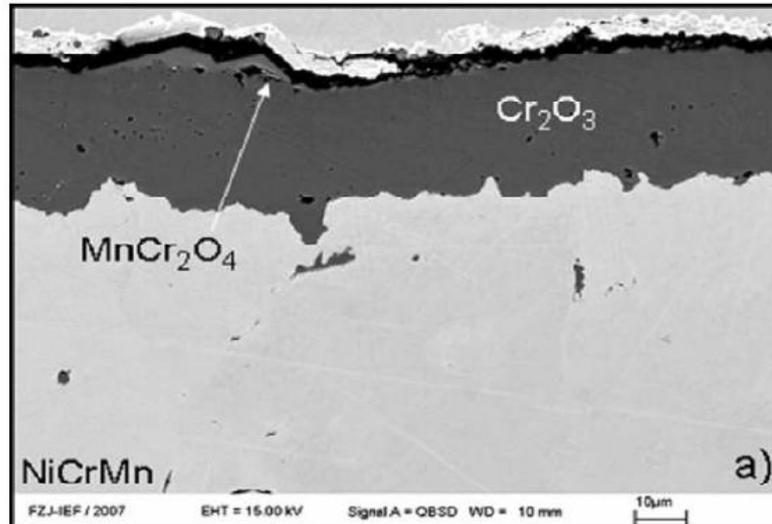
II vitesse d'oxydation : 10mm/an

**Figure I.4 : Influence de la teneur en chrome des aciers sur leur résistance à l'oxydation dans l'air, à haute température.**

### I.6. Les alliages austénitiques réfractaires à base de nickel :

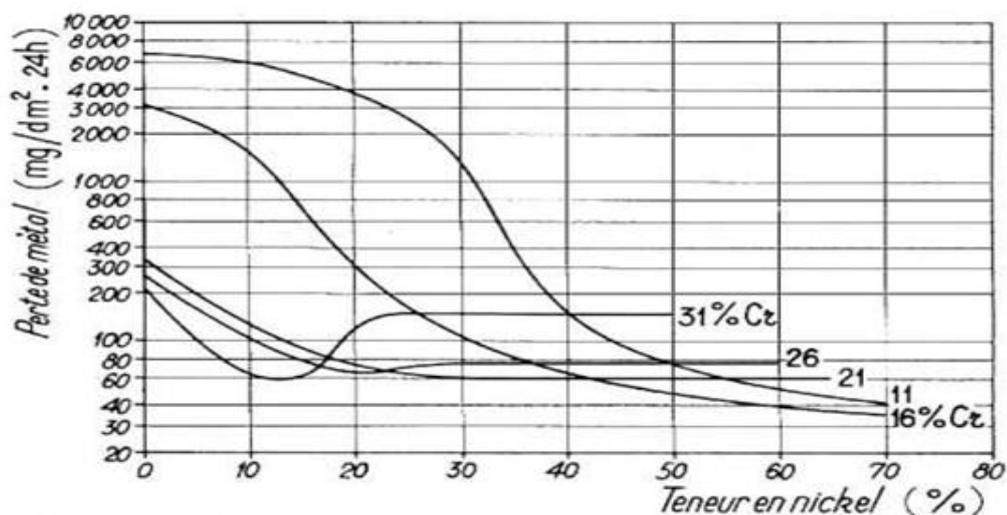
Les alliages base nickel riches en chrome sont connus depuis la fin des années 50 pour leurs bonnes propriétés de résistance à l'oxydation à haute température. Ils contiennent généralement entre 15 et 30 % massique de chrome. Ces alliages possèdent une structure cristallographique CFC de type austénitique. Les oxydes formés pour ce type d'alliage sont assez similaires à ceux observés dans le

cas des aciers ferritiques. On observe généralement une couche de chromine d'épaisseur micrométrique après oxydation de quelques centaines d'heures à haute température. Lorsque du manganèse est présent, il est également possible de former un spinelle manganèse/chrome comme l'illustre la Figure I.5.



**Figure I.5: Observation au MEB en coupe transverse d'une couche d'oxyde formée sur un alliage de Ni-23Cr-0,45Mn après exposition pendant 72 heures à 1000°C sous Ar-20%O<sub>2</sub>.**

De l'oxydation interne peut également être observée suivant la nature des éléments d'alliage (Si, Ti, Al). Elle est également localisée à l'interface métal-oxyde ou aux joints de grains. La profondeur d'oxydation excède rarement 20 µm. Les couches d'oxyde formées sur ce type d'alliage sont généralement très adhérentes, compactes et permettent d'obtenir une excellente protection vis-à-vis du milieu oxydant [4].



**Figure I.6 : Influence du nickel sur la résistance à l'oxydation à 1 000 °C des alliages ternaires fer-chrome-nickel, avec des teneurs en chrome variant de 11 à 31.**

**CHAPITRE II :**  
**RESULTAT ET INTERPRETATIONS**

**CHAPITRE II : RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

Dans cette étude on vise à déterminer la cinétique de l’oxydation d’un alliage austénitique réfractaire à base de nickel. La cinétique de l’oxydation dépend essentiellement de la vitesse de croissance des couches d’oxydes, et ceci est conditionné par l’affinité des éléments qui constituent notre alliage à l’oxygène.

**II.1. Etude de l’état de réception :**

**II.1.1.Matériau :**

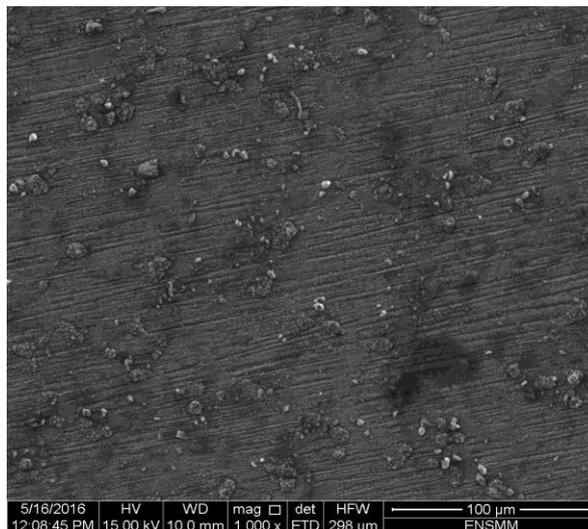
Le matériau concerné par cette étude est un alliage austénitique réfractaire connu par Manaurite XM, ce matériau est utilisé pour la fabrication des tubes catalytiques des fours de reforming dans l’industrie de la pétrochimie.

La composition chimique de l’alliage Manaurite XM est représentée dans le tableau II.1 :

Elément	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Nb	Cu	Zr	T	Mo
<b>%min</b>	0.35	0.6	---	---	---	24	33	0.2	---	0.05	0.05	---
<b>%max</b>	0.45	1.5	1.75	0.03	0.03	27	37	0.7	1.25	0.5	0.5	0.5

**Tableau II.1 : la composition chimique de l’alliage Manautite XM.**

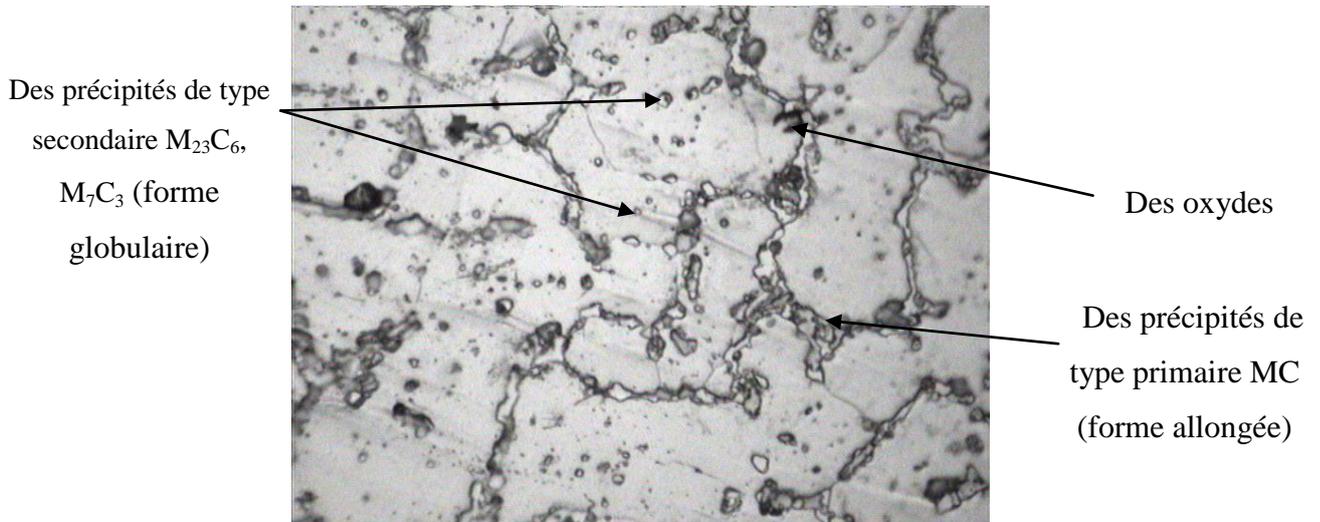
L’échantillon dans son état de réception présente une couche d’oxydes déposée à la surface du matériau, la morphologie de cette couche est déterminer par microscopie électronique à balayage et représenté dans la figure II.2.



**Figure II.1 : la morphologie de la couche d’oxyde déposée à la surface de l’échantillon dans son état de réception.**

### II.1.2. La métallographie :

La morphologie et la taille des grains de l'alliage Manaurite XM dans son état de réception ont été observées par microscopie optique, les micrographies de différents grossissements obtenues, après attaque électrochimique par le réactif oxalique 10% avec un potentiel de 6V pendant 30s ont été représentées dans la figure (IV.1)



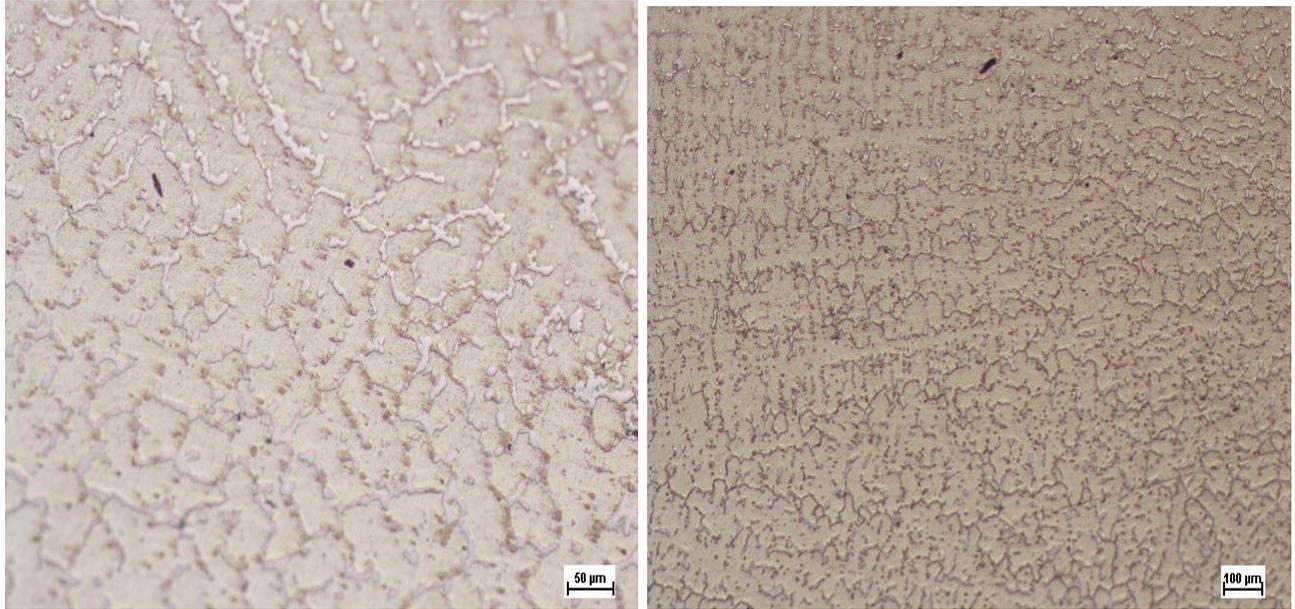
**Figure II.2 : Micrographies optiques obtenues sur l'alliage Manaurite XM à l'état de réception (réactif oxalique 10%).**

L'alliage est constitué d'une matrice austénitique  $\gamma$  avec une taille de grains hétérogène, et des précipités aux joints des grains (de type primaire et secondaire) et au sein de la matrice austénitique (de type secondaire), d'après la bibliographie ces précipités sont des carbures de type MC,  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$ . On remarque aussi la présence des traces d'oxyde en surface, et cette hypothèse a été confirmée par une analyse chimique par EDAX.

### II.2.A l'état recuit :

Dans le but de la relaxation des contraintes thermiques et mécaniques et la mise en solution du carbone un recuit de détente a été réalisé pendant 1 h à 1100 °C avec un refroidissement à l'air à l'aide d'un four à moufle.

Les figures ci-dessous montrent l'aspect micrographique des échantillons après le traitement thermique et avant l'essai d'oxydation.



**Figure II.3 : les micrographies obtenues après un traitement thermique de recuit de l'alliage Manaurite XM.**

Après le traitement thermique de recuit, la structure est essentiellement constituée de grains austénitiques  $\gamma$ .

### **II.3. Étude après l'essai d'oxydation isotherme :**

Les essais d'oxydation isotherme ou cyclique ont pour but de caractériser la croissance de la couche d'oxyde. La cinétique de croissance de l'oxyde est généralement parabolique pour des oxydes protecteurs car la cinétique est contrôlée par la diffusion.

Afin de pouvoir tracer la courbe de variation de masse par unité de surface, pour les différentes températures (850 °C, 1050 °C), et les différents temps de maintiens (3h, 6h, 9h), un essai d'oxydation isotherme à été effectuer sur des échantillons découpés par une micro-tronçonneuse avec les dimension 15x10 x1mm.

Les échantillons sont pesés avant et après essai d'oxydation pour pouvoir déterminer la variation de masse.

### II.3.1. Epaisseur de la couche d'oxyde formée :

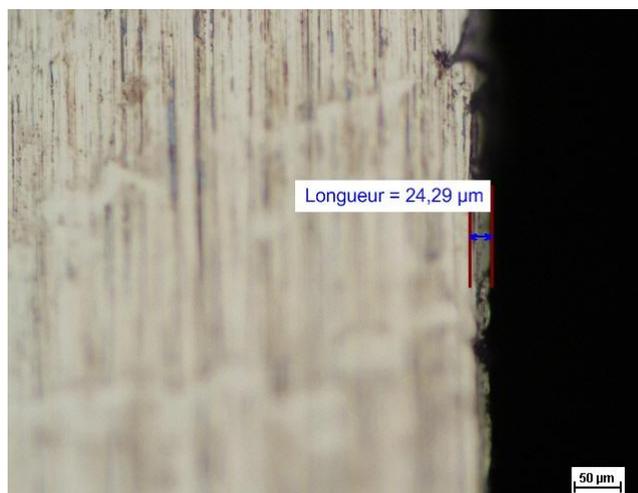


Figure II.4: épaisseur de la couche d'oxyde pour l'échantillon oxydé à 850 °C pendant 3h.

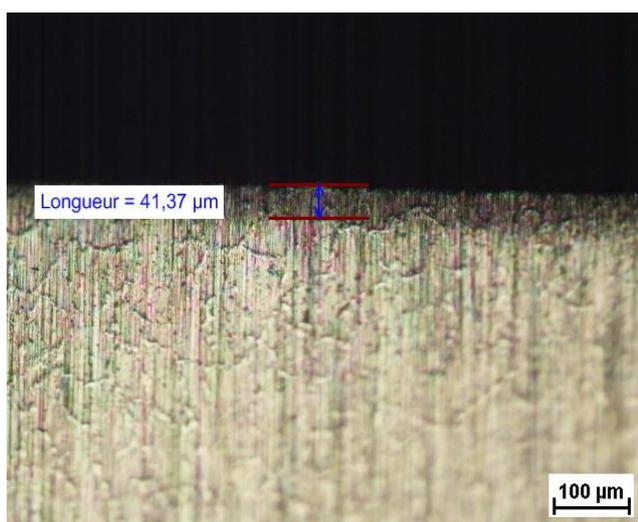


Figure II.5: épaisseur de la couche d'oxyde pour l'échantillon oxydé à 1050 °C pendant 9h.

Le phénomène de croissance de la couche d'oxyde dépend en premier lieu de la tendance des ions à se diffuser à l'interface interne du métal, et aussi à l'affinité des éléments d'alliages à l'oxygène qui est l'agent oxydant principale.

A l'aide d'un microscope optique on a essayé de mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur la surface du matériau, on remarque que l'épaisseur augmente avec l'augmentation de la température du traitement et le temps de maintien.

On remarque aussi que l'épaisseur de la couche n'est pas uniforme sur la surface du métal et ceci peut être expliqué par :

- Le phénomène d'écaillage qui est le résultat du détachement de la couche d'oxyde du métal de base.
- L'hétérogénéité de la composition chimique en surface de notre matériau.

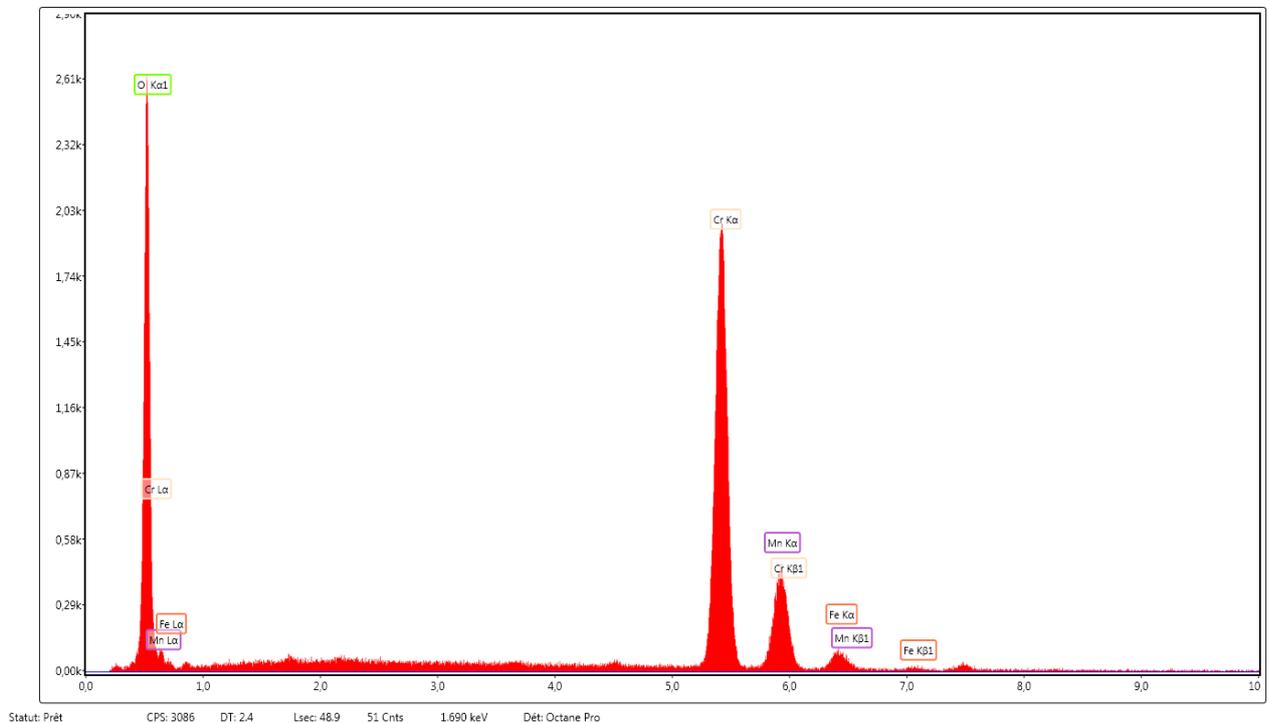
**II.3.2. Analyse par EDAX :**

Pour déterminer la nature des oxydes formés lors de l'oxydation à haute température des échantillon une analyse chimique a été faite par l'EDAX et les résultats obtenus confirme la domination de l'oxyde de chrome.

Le tableau suivant représente les résultats obtenus par l'EDAX :

Elément	% massique	% molaire	% d'erreur	Intensité totale	K ration	Z	R	A	F
Cr 2O3	84,77	75,47	2,02	993,68	0,6021	0,9168	1,0301	1,007	1,0278
Mn O	10,97	20,92	5,02	122,39	0,0853	0,898	1,0344	0,9961	1,0266
Fe 2O3	4,27	3,61	14,05	34,43	0,0277	0,9128	1,0382	0,9016	1,0314

**Tableau II.2 : les oxydes formés pour l'essai d'oxydation à 1050 °C, 3h.**



**Figure II.6 : spectre des éléments qui constituent la couche d'oxyde pour l'essai d'oxydation à 1050 °C pendant 3h.**

**II.3.3. Etude de la cinétique d’oxydation :**

Pour comparer les variations de masse des échantillons après oxydation il est nécessaire de déterminer les dimensions et la masse initiale. Les échantillons sont pesés, avant et après l’essai d’oxydation, à l’aide d’une microbalance. Chaque échantillon a été oxydé en condition isotherme. La cinétique a été étudiée par l’évolution du gain de masse ( $\Delta m$ ) en fonction du temps :  $\Delta m=f(t)$ , les prises de masse des échantillons ont été déterminées pour les températures : 850°C, 1050°C, et les temps 3h, 6h, 9h, pour les deux températures.

**II.3.3.1. Les mesures de la variation de masse :**

A l’aide d’une balance, la masse des échantillons a été mesurée avant et après l’essai d’oxydation à haute température pour les deux températures.



**Figure II.7 : image de la balance utilisée pour la pesé des échantillons.**

La variation de la masse des échantillons par unité de surface est représentée dans le tableau 1 :

<b>Température</b>	850 °C			1050 °C		
<b>Temps de maintien</b>	3h	6h	9h	3h	6h	9h
<b>Variation de masse (g/cm<sup>2</sup>)</b>	0,00004	0,000053	0,00008	0,0001	0,00015	0,00017

**Tableau II.3 : La variation de masse par unité de surface des échantillons oxydée à 850 °C et 1050 °C.**

**II.3.3.2. Détermination de la constante  $k_p$  :**

Les valeurs du constant parabolique d'oxydation  $k_p$  à partir de l'expression de la vitesse d'oxydation est comme suit :

$$(\Delta m / S)^2 = k_p t$$

$$k_p = (\Delta m / S)^2 / t$$

❖ 850 °C:

Echantillon	T°C	( $\Delta m / S$ )	t(s)	Kp ( $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
E <sub>1</sub>	850°C	0,00004	10800	$1,4 \times 10^{-13}$
		0,000053	21600	$1,3 \times 10^{-13}$
		0,00008	32400	$1,9 \times 10^{-13}$

**Tableau II.4 : Les valeurs de  $k_p$  la constante parabolique d'oxydation pour l'essai à 850 °C.**

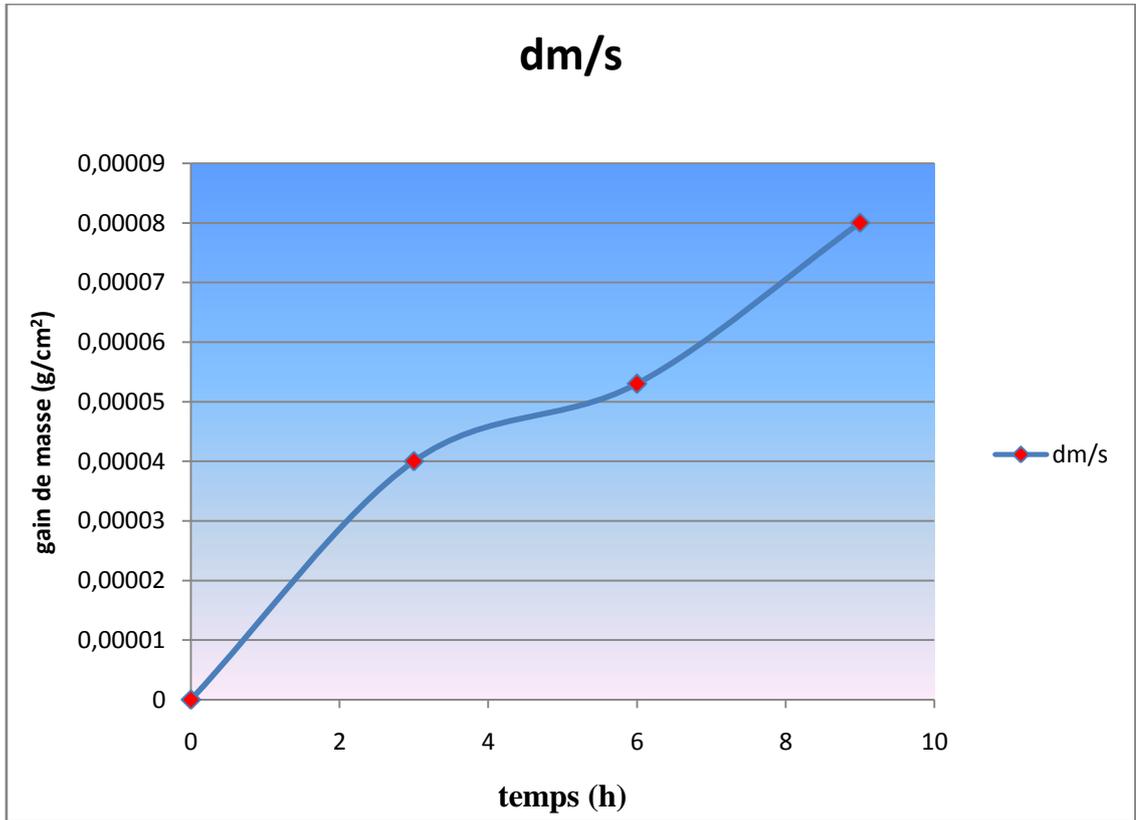
❖ 1050 °C:

Essai	T°C	( $\Delta m / S$ )	t(s)	Kp( $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
E <sub>2</sub>	1050 °C	0,0001	10800	$9,2 \times 10^{-13}$
		0,00015	21600	$1,04 \times 10^{-12}$
		0,00017	32400	$8,9 \times 10^{-13}$

**Tableau II.4 : les valeurs de  $k_p$  la constante parabolique d'oxydation pour l'essai à 1050 °C.**

II.3.3.3. les courbes de variation de masse :

❖ 850 °C :



**Figure II.8 : Courbe de variation de masse de l'échantillon oxydé à 850 °C en fonction du temps de maintien (3h, 6h, 9h).**

L'échantillon oxydé à 850 °C pendant les trois temps de maintiens présente une couche d'oxyde fine déposée à la surface du matériau, avec un gains de masse qui augmente avec l'augmentation du temps.

On remarque que la courbe est croissante et la cinétique d'oxydation a un comportement similaire à la loi parabolique.

❖ 1050 °C :

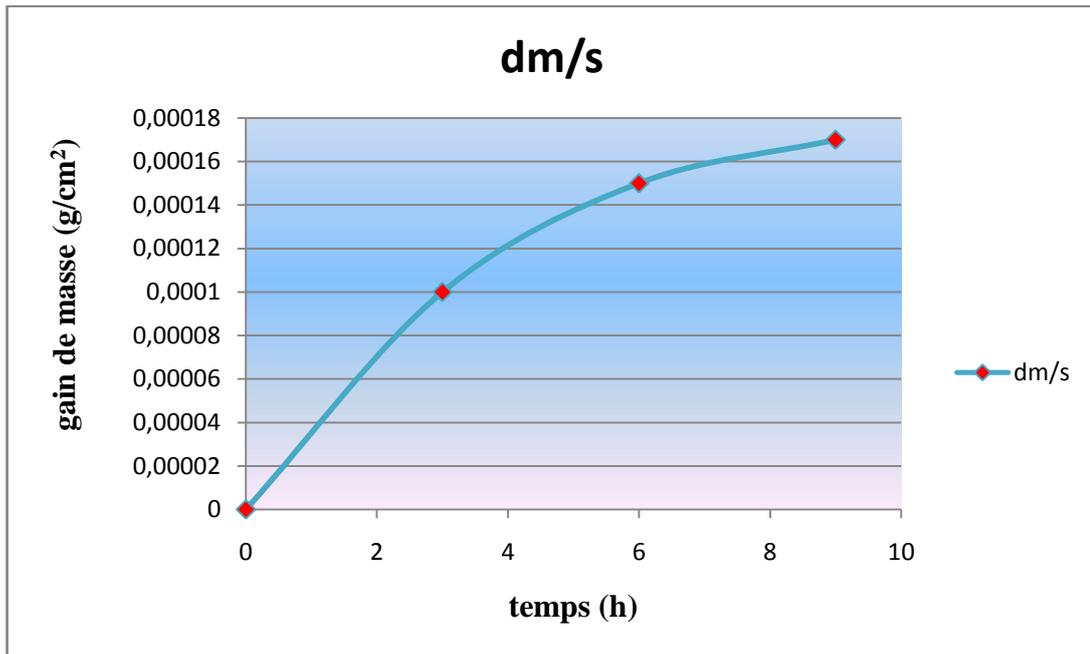


Figure II.9: Courbe de variation de masse de l'échantillon oxydé à 1050 °C en fonction du temps de maintien (3h, 6h, 9h).

La courbe de variation de masse pour l'échantillon oxydé à 1050 °C est croissante et présente un gain de masse, avec une couche d'oxyde plus épaisse.

II.3.3.4. Etude comparative :

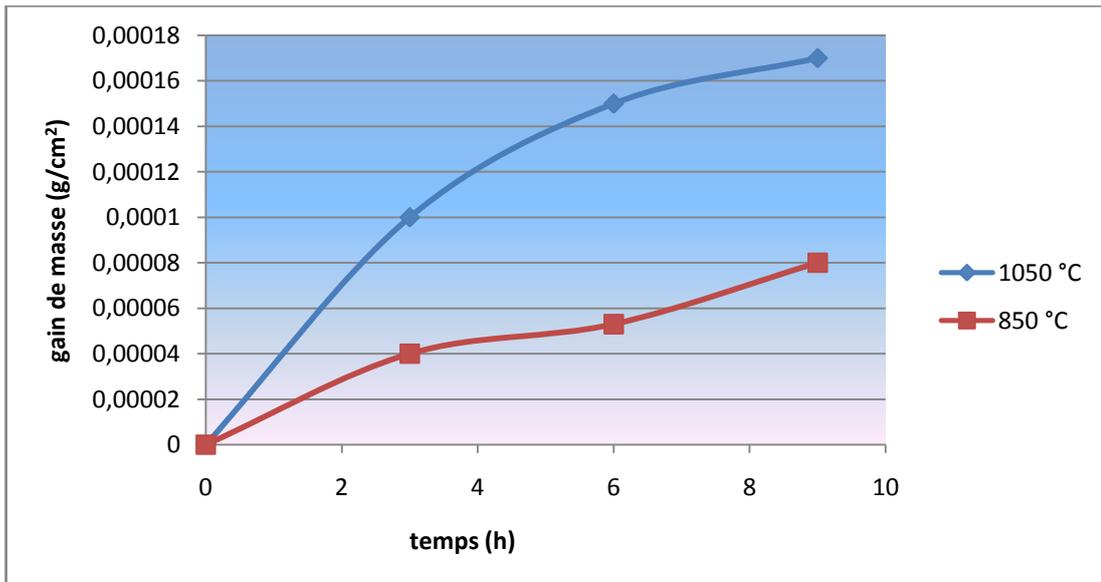


Figure II.10 : Les tracés des courbes de variation de masse pour les 2 températures e les 3 temps de traitement.

✓ **Discussion des résultats :**

D'après les courbes obtenues : les deux traitements d'oxydation présente un gain de masse, et comme on a déjà cité que le gain de masse augmente avec l'augmentation du temps de maintien pour les deux cas,

Les courbes montrent une augmentation de prise de masse rapide au début de l'oxydation puis la vitesse d'oxydation ralentit avec le temps d'exposition. Le Ralentissement de la vitesse d'oxydation avec le temps traduit l'effet protecteur croissant de la couche d'oxyde.

On remarque que la courbe de variation de masse est légèrement croissante dans le cas d'oxydation à 850 °C, et le gain de masse devient plus important dans le cas où l'échantillon est oxydé à 1050°C, car la diffusivité des ions d'oxygènes ou des cations métalliques dans la couche d'oxyde formée est activée thermiquement et elle augmente de façon exponentielle avec la température.

Des études antérieures ont porté principalement sur la tenue à l'oxydation sous air sec du système Ni-Cr (contenant 10 à 30% en masse de Cr), qui est le prototype idéal d'un alliage de nickel. La couche d'oxyde observée dans ces études antérieures peut être classée en deux groupes : non-protectrice et protectrice. D'une part une couche d'oxyde protectrice a une structure dense et continue qui empêche l'accès de l'oxygène au métal intérieur. D'autre part, la couche d'oxyde non-protectrice a une structure lâche et poreuse qui permet le libre accès de l'oxygène au métal interne.

On cite comme exemple le comportement à l'oxydation des Inconel étudié par différents auteurs montre qu'il est encore en débat, probablement en raison des différentes conditions expérimentales utilisées dans ces recherches indépendantes et à cause de la complexité de problématique posée (physique, chimique et mécanique).

Dans notre cas la porosité de la couche d'oxyde apparaît clairement dans l'essai d'oxydation à 1050 °C, alors ceci donne un caractère non-protecteur de la couche d'oxyde.

Les études montrent que le développement global d'oxyde est influencé par de multiples facteurs, le temps, la température, l'environnement (la pression partielle, le mélange de gaz, l'humidité) etc, et pour des températures inférieures à 600 °C la couche d'oxyde se compose principalement de la phase NiO et un peu de spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, par contre lorsqu'on augmente la températures entre 800 °C et 900 °C on observe la formation de trois phases NiO, spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui est le cas des essais effectuée dans l'étude présente.

❖ On conclu :

Au début de l'oxydation, dans le cas d'oxydation à 850°C, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde n'est pas parabolique, la cinétique d'oxydation croît très légèrement. Alors, l'évolution du gain de masse suit une loi croissante.

Dans le cas d'oxydation à 1050°C, l'évolution du gain de masse suit une loi croissante de type parabolique.

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

L'oxydation à haute température joue un rôle crucial dans beaucoup de domaines. Outre les centrales électriques, cette forme d'oxydation est très importante dans le domaine de l'aéronautique, construction naval, pétrochimique. L'oxydation à haute température se retrouve aussi bien dans les installations techniques pour l'industrie chimique et pétrochimique que dans les chaudières des phénomènes d'oxydation à haute température peuvent apparaître.

A l'issue de ce travail, on peut tirer les conclusions suivantes

- 1) La revue bibliographique montre que dès les premiers stades d'oxydation, le nombre et la forme des germes d'oxydes qui se développent en surface de ce type de matériau dépendent fortement de l'état de surface, du degré de pureté, de l'orientation cristalline du matériau et des conditions expérimentales.
- 2) Nous avons adopté plusieurs méthodes d'investigations pour la caractérisation de nos échantillons. On peut citer la microscopie optique, MEB et l'EDAX
- 3) les résultats expérimentaux obtenus à l'issue de ce travail peuvent être résumé comme suit :
  - a) Au début de l'oxydation, dans les deux cas d'oxydation à 850°C et 1050°C, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde n'est pas parabolique, la cinétique d'oxydation croît très légèrement à 850°C. Alors, l'évolution du gain de masse suit une loi croissante pour 1050°C. Ces courbes montrent clairement aussi que l'oxydation est un processus thermiquement activé.
  - b) L'analyse par microscopie électronique à balayage met en évidence les points suivants :
    - L'oxydation, c'est-à-dire la formation d'une couche d'oxyde en surface dès les premiers cycles d'oxydation du type  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
    - La présence de précipités aux joints des grains austénitiques. Cette précipitation a eu lieu après le traitement. Cette précipitation est caractérisée par la présence des carbures primaires du type MC
    - La présence de précipités au sein de la matrice austénitique, également de type secondaire  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et  $\text{M}_7\text{C}_3$ .
  - c) Enfin l'utilisation de l'EDAX, semble confirmer nos observations microscopiques les précipités seraient des carbures de type primaire TiC ou NbC et du type secondaire  $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$  et  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1] F.Abe, The effect of grain size on the corrosion behaviour of Inconel 600 in high-temperature steam. Corrosion Science, 1981.
- [2] R..PERALDI, Relations entre Cinétiques de Croissance des Couches d'oxyde et leurs Microstructures lors de l'oxydation à Haute Température du Nickel de Haute Pureté in Spécialité:Science et Génie des Matériaux 2000, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [3] M.G.Fontana, N.D.G., Corrosion Engineering. 1978, London: McGraw-Hill.
- [4] L.ANTONI, A. GALERIE, Corrosion sèche des métaux. Méthodes d'étude. Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, 2003.
- [5] P.Kofstad, High temperature Corrosion. 1988, London: Elsevier.
- [6] P.G.Shewman, Diffusion in Solids. 1963, New York: McGraw-Hill.
- [7] J. MOREAU, J. POULIGNIER – BENARD, L'Oxydation des Métaux, GAUTHIERVILLARS, Paris (1964).
- [8] G. BERANGER, J.C. COLSON et F. DABOSI, Corrosion des matériaux à haute température, les éditions de physique (1985).
- [9] J.HOCHMANN techniques de l'ingénieur Aciers et alliages réfractaires M 325 – 2.
- [10]M.COLOMBIE Matériaux\_métalliques\_-\_2eme\_edition Paris, 2001, 2008.

## LISTE DES FIGURES :

**Figure I.1 :** Courbes de vitesse d'oxydation.

**Figure I.2 :** Différents types de courbes d'oxydation en fonction du temps.

**Figure I.3 :** Résistance à l'oxydation à l'air des alliages Fe-Ni-Cr (0,4C-1,2Si) (figure extraite des Techniques de l'ingénieur).

**Figure I.4 :** Influence de la teneur en chrome des aciers sur leur résistance à l'oxydation dans l'air, à haute température.

**Figure I.5:** Observation au MEB en coupe transverse d'une couche d'oxyde formée sur un alliage de Ni-23Cr-0,45Mn après exposition pendant 72 heures à 1000°C sous Ar-20%O<sub>2</sub>.

**Figure I.6 :** Influence du nickel sur la résistance à l'oxydation à 1 000 °C des alliages ternaires fer-chrome-nickel, avec des teneurs en chrome variant de 11 à 31.

**Figure II.1 :** la morphologie de la couche d'oxyde déposée à la surface de l'échantillon dans son état de réception.

**Figure II.2 :** Micrographies optiques obtenues sur l'alliage Manaurite XM à l'état de réception (réactif oxalique 10%).

**Figure II.3 :** les micrographies obtenues après un traitement thermique de recuit de l'alliage Manaurite XM.

**Figure II.4:** épaisseur de la couche d'oxyde pour l'échantillon oxydé à 850 °C pendant 3h.

**Figure II.5:** épaisseur de la couche d'oxyde pour l'échantillon oxydé à 1050 °C pendant 9h.

**Figure II.6 :** spectre des éléments qui constituent la couche d'oxyde pour l'essai d'oxydation à 1050 °C pendant 3h.

**Figure II.7 :** image de la balance utilisée pour la pesée des échantillons.

**Figure II.8 :** Courbe de variation de masse de l'échantillon oxydé à 850 °C en fonction du temps de maintien (3h, 6h, 9h).

**Figure II.9:** Courbe de variation de masse de l'échantillon oxydé à 1050 °C en fonction du temps de maintien (3h, 6h, 9h).

**Figure II.10 :** Les tracés des courbes de variation de masse pour les 2 températures et les 3 temps de traitement.

## LISTE DES TABLEAUX :

**Tableau II.1 :** la composition chimique de l'alliage Manautite XM.

**Tableau II.2 :** les oxydes formés pour l'essai d'oxydation à 1050 °C, 3h.

**Tableau II.3 :** La variation de masse par unité de surface des échantillons oxydée à 850 °C et 1050°C.

**Tableau II.4 :** Les valeurs de  $k_p$  la constante parabolique d'oxydation pour l'essai à 850 °C.

**Tableau II.4 :** les valeurs de  $k_p$  la constante parabolique d'oxydation pour l'essai à 1050 °C.