MÉCANISMES DE FORMATION ET DE DESTRUCTION DE LA COUCHE D'OXYDE SUR UN ALLIAGE CHROMINOFORMEUR EN MILIEU HTR

Fabien Rouillard

▶ **To cite this version:**

Fabien Rouillard. MÉCANISMES DE FORMATION ET DE DESTRUCTION DE LA COUCHE D'OXYDE SUR UN ALLIAGE CHROMINOFORMEUR EN MILIEU HTR. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007. Français. NNT : . tel-00297246

HAL Id: tel-00297246

https://theses.hal.science/tel-00297246

Submitted on 15 Jul 2008

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

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

Ecole Nationale Supérieure des Mines
SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 448 SGM

THESE

présentée par

Fabien ROUILLARD

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

MÉCANISMES DE FORMATION ET DE DESTRUCTION DE LA COUCHE D'OXYDE SUR UN ALLIAGE CHROMINOFORMEUR EN MILIEU HTR

Soutenue à Gif sur Yvette le 19 octobre 2007

Membres du jury

Président :	
J. W. Quadakkers	Professeur/Forschungszentrum Jülich
Rapporteurs :	
D. Monceau	Directeur de recherche/CIRIMAT
A. Galerie	Professeur/INPG
Examinateurs :	
M. Pijolat	Professeur/ENSM-SE
P. Combrade	Expert corrosion/ACXCOR
G. Girardin	Ingénieur/Centre Technique AREVA
NP®	
Directeurs de thèse :	
K. Wolski	Chercheur/ENSM-SE
C. Cabet	Ingénieur de recherche/CEA

Au lieu de ce grand nombre de préceptes dont la logique est composée, je crus que j'aurais assez des quatre suivants, pourvu que je prisse une ferme et constante résolution de ne manquer pas une seule fois à les observer.

Le premier était de ne recevoir jamais aucune chose pour vraie que je ne la connusse évidemment être telle : c'est-à-dire d'éviter soigneusement la précipitation et la prévention, et de ne comprendre rien de plus en mes jugements que ce qui se présenterait si clairement et si distinctement à mon esprit que je n'eusse aucune occasion de le mettre en doute.

Le second, de diviser chacune des difficultés que j'examinerais en autant de parcelles qu'il se pourrait, et qu'il serait requis pour les mieux résoudre.

Le troisième, de conduire par ordre mes pensées, en commençant par les objets les plus simples et les plus aises à connaître, pour monter peu à peu comme par degrés jusques à la connaissance des plus composés : et supposant même de l'ordre entre ceux qui ne se précèdent point naturellement les uns les autres.

Et le dernier, de faire partout des dénombrements si entiers et des revues si générales que je fusse assuré de ne rien omettre.

***René Descartes** (1596-1650), **le Discours de la méthode** (1637)*

A mes parents qui m'ont permis de réaliser ce beau projet…

A Lucie qui m'a soutenu durant la rédaction de ce manuscrit…

REMERCIEMENTS

Qu'est ce qu'une thèse de doctorat ?
Un ouvrage que l'on rédige sur un sujet de recherche et que l'on défend devant un jury d'experts pour l'obtention du grade de docteur vous répondra le *Petit Robert*. Ce que n'indique pas la définition est que, plus qu'un simple diplôme, un bout de papier, elle représente une véritable aventure « humaine » ambitieuse, exigeante et tellement bénéfique. On y développe son esprit critique, sa capacité à imaginer, à créer, à écouter, à fédérer autour d'un même projet.
Pour toutes ces raisons, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont fait parti de cette aventure et sans qui elle n'aurait pu exister.

Je voudrais tout d'abord remercier les deux personnes qui ont co-encadré de près ce travail : Céline Cabet et Krzysztof Wolski. Très complémentaires, ils ont su créer un environnement de travail idéal pour l'épanouissement d'un doctorant : leur disponibilité, leur esprit critique et la liberté qu'ils m'ont offerte dans mes orientations scientifiques ont été pour moi une source de construction et de réussite personnelle. Je les en remercie profondément.
Ensuite, j'aimerais remercier Michèle Pijolat pour ses conseils avisés lors de nos entretiens qui, tout au long de la thèse, m'ont permis de progresser. Sa gentillesse, sa pédagogie et ses encouragements sont devenus pour moi une source d'inspiration pour des encadrements futurs. Je remercie également Pierre Combrade dont le savoir encyclopédique sur la corrosion m'a beaucoup aidé.
Contrairement à ce que *la doxa populi* pourrait supposer du travail de recherche, une réflexion a rarement lieu seul dans une tour d'ivoire. Elle émane de nombreuses discussions, de nombreuses confrontations dans un couloir ou à la salle café : les mécanismes sont analysés, décortiqués, modifiés. Je voudrais remercier à ce titre mes précieux « critiques scientifiques » : Loic, Laure, Clara, Stéphane, Yacoub, Marc et Frantz. Leurs jugements et leurs suggestions ont été d'une profonde aide dans mes travaux.
Etudier les phénomènes de corrosion suppose l'utilisation de nombreuses techniques d'analyse. Tel un petit Sherlock Holmes, je suis parti à la recherche de preuves. Mais qu'aurai-je pu trouver sans mes grands Watson ?
Tout d'abord, merci Michel pour ton expertise, ta disponibilité et tes bonnes idées. Notre film pourrait s'intituler *à la recherche du carbone*. J'ai hâte de te retrouver pour un nouveau tournage.

J’aimerais également remercier Patrick et Sylvie pour leur disponibilité et leur bonne humeur, my buddy Alex for his vitality and his great sense of humour et enfin Fred pour qui le photoélectron ni la bière n’ont de secret.
Merci à Stéphane, Thierry, Christine et Sylvie pour les analyses d’activité qui m’ont permis d’obtenir des résultats importants de ma thèse. Merci également à Vincent Delanne et Vincent Dauvois pour les précieuses analyses du carbone par LECO®.
Je voudrais saluer deux collaborations externes durant lesquelles j’ai rencontré deux chercheurs de grande qualité : Yves Wouters et Sébastien Chevalier. J’ai taché, autant que faire se peut, de m’inspirer de leur richesse scientifique et humaine. Je remercie également O. Heintz pour son soutien sur les analyses SIMS et M. C. Lafont pour son expertise en microscopie électronique à transmission.
Enfin, n’étant qu’un simple moussaillon du navire LECNA, j’aimerais remercier Anne Terlain de m’avoir accueilli à bord et dédier ce manuscrit à tout l’équipage. Leur bonne humeur et leur gentillesse ont fait que chaque mouvement de rame s’est fait avec le même engouement et le même plaisir. Une pensée particulière s’adresse à Brigitte et Sébastien avec lesquels j’ai beaucoup apprécié d’échanger aussi bien professionnellement que plus « personnellement ». Je remercie également tous les membres d’équipage du navire allié, le LECA, toujours disponible pour donner un « coup de main ».
Enfin, je voudrais exprimer mes plus sincères remerciements aux membres de mon jury. Je remercie tout d’abord Monsieur J. W. Quadakkers qui a accepté de venir présider cette assemblée malgré les difficultés de transport dues aux tensions sociales. Sa présence en tant que précurseur de la recherche en corrosion dans les Réacteurs à Haute Température il y a 20 ans a constitué pour un moi un très grand honneur et privilège. J’exprime également ma plus profonde gratitude à Monsieur Alain Galerie et Monsieur Daniel Monceau qui ont accepté de rapporter mon travail. Leurs critiques et leurs conseils suggérés dans le rapport mais surtout lors de nos nombreuses rencontres ont permis d’enrichir mon travail. Merci enfin à Gouenou Girardin d’avoir consacré du temps à la lecture et la critique de ce manuscrit.

A tous, maintenant, bonne lecture…

SOMMAIRE

Introduction

1. Contexte de l'étude et objectifs 3
   1.1. Les réacteurs de 4ème génération : un enjeu énergétique 3
   1.2. Le Very High Temperature Reactor (VHTR) 5
   1.3. L'échangeur de chaleur IHX 6
   1.4. Choix du matériau pour l'IHX 9
2. Objectifs et démarche entreprise pour la thèse 9

Chapitre I : Etat de l'art

1. Observations expérimentales : comportement en corrosion des alliages chrominoformeurs dans l'hélium impur à hautes températures 13
2. Les deux principaux modèles d'étude du comportement en corrosion dans l'hélium impur 14
   2.1. Diagramme ternaire TEA de Brenner 14
   2.2. Diagramme de stabilité modifié du chrome de Quadakkers 16
   2.3. Confrontation des deux modèles 20
3. Comportement des alliages chrominoformeurs sous atmosphères faiblement oxydantes à hautes températures 21
   3.1. Morphologie de la chromine sous H_2O/H_2 et CO_2/CO 21
   3.2. Réactivité de H_2O et cinétique d'oxydation sous H_2O/H_2 à haute température 22
   3.3. Réactivité de CO à haute température 24
   3.4. Mécanismes de formation de canaux nanométriques dans la couche d'oxyde 24
      3.4.1. Formation de nanocanaux par le mécanisme dissociatif de Gibbs et Hales 25
      3.4.2. Formation de nanocanaux liée au champ de contrainte interne à la couche d'oxyde 26
4. Etude de la réaction de destruction de la couche d'oxyde à la surface des alliages chrominoformeurs 26
   4.1. Nature de la réaction et mécanismes proposés 26
   4.2. Thermodynamique de la réaction : résultats bibliographiques sur l'IN617 30
      4.2.1. Travaux de Quadakkers 30
      4.2.2. Travaux de Warren 31
      4.2.3. Bilan sur les deux approches 33

Chapitre II : Matériaux et Techniques expérimentales

1. Introduction 37
2. Matériaux industriel et « modèles » 38
   2.1. Tableau de composition des alliages 38
   2.2. Le Haynes 230® 39
      2.2.1. Caractérisation de la microstructure à l'état de réception 39
      2.2.2. Caractérisation de la microstructure à l'état vieilli 40
   2.3. Les alliages « modèles » 41
      2.3.1. Synthèse des alliages 41
      2.3.2. Caractérisation de la microstructure 42

3. Dispositif expérimental 43
3.1. CORALLINE 43
3.2. CORINTH 44
4. Essais de corrosion 45
4.1. Essai « type » 45
4.2. Tableaux des essais réalisés pour le chapitre III et IV 47
5. Techniques d'analyse 50
5.1. Diffraction des Rayons X (DRX) 50
5.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 50
5.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET) 50
5.4. Spectrométrie à émission d'ions secondaires (SIMS) 50
5.5. Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL) 50
5.6. Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente (GDMS) 52
5.7. Photoélectrochimie 52
5.8. Méthode d'effusion dans des cellules de Knudsen couplée à un Spectromètre de Masse à Haute Température (SMHT) 53

Chapitre III : Etude du comportement en corrosion du Haynes 230® à 850 - 900°C sous hélium impur

1. Introduction 57
2. Essais et résultats expérimentaux 58
2.1. Essai d'oxydation He-ox-25a du Haynes 230® sous He impur à 900°C 58
2.1.1. Analyse en ligne par Chromatographie en Phase Gazeuse 58
2.1.2. Analyses ex-situ des échantillons : observations et pesée 60
2.1.3. Analyses microscopiques de la surface 60
2.1.4. Analyse par Diffraction des Rayons X 64
2.1.5. Analyse par Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL) 64
2.1.6. Analyse par Microscopie Electronique en Transmission 69
2.1.7. Epaisseur de la couche d'oxyde 70
2.2. Influence de la teneur en vapeur d'eau dans l'hélium impur sur la réactivité de CO 72
2.3. Influence des éléments mineurs du Haynes 230® sur la réactivité de CO 74
2.4. Essais d'oxydation du Haynes 230® et des alliages modèles sous He impur avec $^{13}C^{18}O$ 75
2.4.1. Essai d'oxydation du Haynes 230® sous He impur avec $^{13}C^{18}O$ 75
2.4.2. Essai d'oxydation séquencée des alliages modèles et du Haynes 230® sous He-H_2O/H_2 puis He-$^{13}C^{18}O$ à 850°C 78
2.4.2.1. 1ère séquence : oxydation sous He-H_2O/H_2 à 850°C 79
2.4.2.1.1. Alliage Ni-22Cr-14W-0,1C 79
2.4.2.1.2. Alliage Ni-22Cr-14W-0.1C-0.5Mn 80
2.4.2.1.3. Haynes 230® 81
2.4.2.1.4. Epaisseurs des couches d'oxyde 82
2.4.2.2. 2ème séquence : exposition sous He-$^{13}C^{18}O/H_2$ à 850°C 83
2.4.2.2.1. Alliage Ni-22Cr-14W-0,1C 83
2.4.2.2.2. Alliage Ni-22Cr-14W-0,1C-0,5Mn 87
2.4.2.2.3. Haynes 230® 88
2.4.3. Etude photoélectrochimique des couches d'oxydes formées sur les alliages Ni-22Cr-14W-0,1C, Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C et Haynes 230® 91
3. Discussion générale 92
3.1. Nature et structure de la couche d'oxyde formée sur le Haynes 230® 92
3.1.1. Partie externe de l'oxyde 93

3.1.2. Partie de l'oxyde proche de la surface initiale 94
3.1.3. Partie interne de l'oxyde et oxyde intergranulaire 94
3.1.4. Morphologie de l'interface Oxyde/Alliage 96
3.2. Formation de la couche d'oxyde sur le Haynes 230® 96
3.2.1. Réactivité de H_2O 97
3.2.1.1. Formation préférentielle de la partie externe de l'oxyde 97
3.2.1.2. Formation de whiskers à la surface externe de l'oxyde 100
3.2.1.3. Défauts hydrogène dans la couche d'oxyde 101
3.2.1.4. Contribution de H_2O à la formation de la partie interne de l'oxyde 102
3.2.2. Réactivité de CO : participation à la formation de la partie interne de l'oxyde .. 103
3.2.2.1. Influence de l'activité en chrome sur la réactivité de CO 103
3.2.2.2. Influence des éléments mineurs sur la réactivité de CO 105
3.2.2.3. Transport de CO dans la couche 108
3.2.2.4. Cinétique de consommation de CO 117
3.3. Schéma réactionnel de formation de couche d'oxyde sur le Haynes 230® dans l'hélium impur 126
4. Bilan 128

Chapitre IV : Etude de la réaction de destruction de la couche d'oxyde sous hélium impur à hautes températures

1. Introduction 133
2. Essais et résultats expérimentaux 134
2.1. Essai de destruction de la couche d'oxyde du Haynes 230® sous atmosphère d'hélium impur 134
2.1.1. Essai sous He impur avec 50 µbar de CO à 980°C avec temps de maintien de 20 h 135
2.1.1.1. Analyse en ligne par Chromatographie en Phase Gazeuse 135
2.1.1.2. Gain de masse des échantillons 136
2.1.1.3. Analyses microscopiques de la surface 137
2.1.1.4. Analyse par Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL) 138
2.1.2. Essai sous He impur avec 50 µbar de CO à 980°C avec un temps de maintien de 184 h 140
2.1.2.1. Analyses microscopiques et DRX de la surface 140
2.1.2.2. Analyse par Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL) 142
2.1.3. Essais sous He impur avec 20 µbar de CO à 980°C avec un temps de maintien de 20 h 143
2.1.3.1. Analyse en ligne par Chromatographie en Phase Gazeuse 143
2.1.3.2. Analyse microscopiques de la surface 144
2.2. Essais de compréhension de la réaction 147
2.2.1. Comparaison entre l'état de surface à haute température sous He impur d'un alliage avec carbone Ni-22Cr-14W-0,1C et sans carbone Ni-22Cr-14W 147
2.2.1.1. Analyse en ligne par Chromatographie en Phase Gazeuse 147
2.2.1.2. Analyses microscopiques de la surface et des tranches des échantillons de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C 148
2.2.1.3. Analyses microscopiques de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W 150
2.2.1.4. Analyses par SDL des échantillons Ni-22Cr-14W-0,1C et Ni-22Cr-14W . 151
2.2.2. Essais de montée rapide du Haynes 230® à 980°C sous hélium pur avec et sans étape d'oxydation à 900°C 153
2.2.2.1. Analyse en ligne par Chromatographie en Phase Gazeuse 154

2.2.2.2. Analyses microscopiques de la surface après l'essai He-ox-29-des-Hepur-20 156
2.3. Evolution de T_A en fonction de P_{CO}, du matériau et de l'étape de préoxydation 159
2.3.1. Influence de P_{CO} 161
2.3.2. Influence de l'étape de préoxydation 162
2.3.3. Influence de la chimie du matériau 163
3. Discussion générale 163
3.1. Nature de la réaction de destruction de la couche d'oxyde 163
3.1.1. Evaporation de la couche d'oxyde 163
3.1.2. Une réaction de réduction de la couche d'oxyde par le carbone en solution dans l'alliage 165
3.2. Proposition d'un schéma réactionnel de la destruction de la couche d'oxyde 167
3.2.1. Détermination de la température de début de réaction T_A : approche thermodynamique 167
3.2.1.1. Démarche entreprise pour déterminer a_C^i 169
3.2.1.2. Comparaison entre les prédictions de T_A par le modèle et les valeurs expérimentales 171
3.2.2. Une réaction qui a lieu en fond de nanocanaux au point triple métal/oxyde/gaz 175
3.2.3. Morphologie de l'interface métal/oxyde 179
3.2.4. Une réaction solide/solide 181
3.2.5. Cinétique de destruction de la couche d'oxyde 182
4. Bilan 192

Conclusion générale 193

Références bibliographiques 201

Publications et présentations orales 209

Annexe A 213

Annexe B 221

Annexe C 225

Annexe D 231

Annexe E 241

Annexe F 263

Introduction

1. Contexte de l'étude et objectifs

1.1. Les réacteurs de 4ème génération : un enjeu énergétique

Quel avenir énergétique pour notre planète ? A l'horizon de 2050, il s'agira de répondre aux besoins, en termes de transport, d'électricité, de chauffage, d'activités industrielles et commerciales, de près de dix milliards d'individus, contre six milliards aujourd'hui… Un bond démographique qui s'accompagnera d'une croissance économique et, par conséquent, d'une inéluctable progression de la consommation d'énergie. Progression d'autant plus forte qu'elle devrait s'opérer dans les pays en voie de développement, où les besoins augmentent de 5% à 10% par an, contre 1 à 2% dans les pays industrialisés[1]. Ainsi la demande énergétique mondiale devrait doubler d'ici la moitié du XXIème siècle pour atteindre 20 Gtep[2] (voir figure 1).

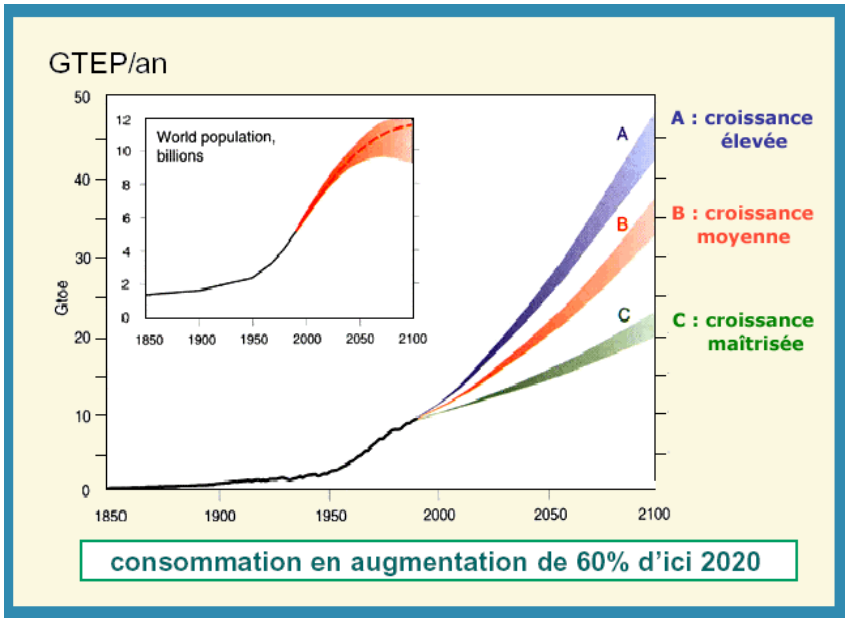


Figure 1 : Evolution de la consommation énergétique en fonction des années et prévisions.

Aujourd'hui, les besoins énergétiques, toutes utilisations considérées (électricité, transport, chauffage, etc…) sont couverts à 6,8% par le nucléaire, à 13,8% par les énergies renouvelables et à 79,5% par les énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel)[3]. Les réserves de pétrole et de gaz sont limitées à moyen et long terme, avec une disponibilité et un coût « géopolitiquement »

[1] source IEA (agence internationale de l'énergie), 2000
[2] 1 Gtep = un milliard de tonne équivalent pétrole (tep). Une tep correspond à la quantité d'énergie obtenue en brûlant une tonne de pétrole
[3] BP Statistical Review, 2001

dépendants. Mais surtout, leur consommation contribue au réchauffement climatique par l'émission massive de gaz à effet de serre (ndlr : cette considération émane d'un esprit purement « européen», il faudrait poser la question aux américains !). Ainsi, la « diversité énergétique » devrait progressivement s'instaurer dans les décennies à venir. Dans une optique de développement durable, les modes de production énergétique à envisager sont soumis à de fortes contraintes : économie des ressources, réduction des émissions des gaz à effet de serre et de la production de déchets. Des scénarios prospectifs établis par des organismes comme le Conseil mondial de l'énergie montrent que le nucléaire sera une composante essentielle des sources d'énergie du futur. Selon ces estimations, la satisfaction des besoins à l'horizon 2050 nécessiterait d'accroître d'un facteur 4 à 6 le parc nucléaire mondial actuel. Alors que l'énergie nucléaire ne contribue qu'à 17% de l'électricité dans le monde, elle y participe pour 76% en France.

Ce choix énergétique par la France a été réalisé dans les années 70-80. Cette option repose aujourd'hui sur un parc homogène de 58 réacteurs de deuxième génération, appartenant tous à la filière des réacteurs à eau pressurisée (REP). Si ce parc reste relativement jeune (≅20 ans), son évolution fait d'ores et déjà l'objet de scénario à moyen et long terme. Les REP domineront encore la production nucléaire dans la vingtaine d'années suivante, avec l'allongement de leur durée de vie à 40 ans voire 60 ans, puis seront remplacés au fur et à mesure par des réacteurs de 3e génération, comme l'EPR (Réacteur Européen à eau Pressurisée). Les réacteurs futurs de génération IV prendront le relais à l'horizon 2030-2050.

Le forum international Generation IV, lancé par le ministère américain de l'Energie au cours de l'année 2000, constitue un cadre de réflexion et de décision sur les systèmes nucléaires du futur regroupant une douzaine de pays. Il a été décidé que les filières de la 4ème génération devront répondre à un cahier des charges visant quatre objectifs principaux :

- Le développement durable, par la préservation des ressources naturelles, la protection de l'environnement et la limitation des charges laissées aux générations futures ;
- La compétitivité par rapport aux autres moyens de production d'énergie ;
- La sûreté et la fiabilité, avec un niveau d'exigence relevé par rapport à celui des centrales actuelles ;
- La résistance à la prolifération nucléaire (détournement des matières radioactives à des fins militaires).

De plus, ces réacteurs devront être ouverts à des applications autres que la production d'électricité (production d'hydrogène, dessalement de l'eau de mer). Le forum a alors sélectionné en 2002 six types de réacteurs déployables d'ici à 2030 [BER02] : le réacteur rapide à caloporteur sodium (SFR), le réacteur rapide à caloporteur plomb (LFR), le réacteur à très haute température (VHTR), le réacteur à neutrons rapides à caloporteur gaz (GFR), le réacteur à eau supercritique (SCWR) et le réacteur à sels fondus (MSR).

L'ampleur de l'exploration scientifique et technique est telle que les membres du Forum international Generation IV ont décidé de se répartir les voies de recherche selon leur expertise et leur intérêt parmi les six systèmes nucléaires présentés. Pour la France, le CEA concentre actuellement ses efforts sur les réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium **(SFR)** tout en développant une expertise sur des systèmes à haute température et à caloporteur gaz, les **VHTR (Very High Temperature Reactor)** et les **GFR (Gas Fast Reactor)** [DEF03].

1.2. Le Very High Temperature Reactor (VHTR)

Les réacteurs à caloporteur hélium ont déjà été étudiés par le passé, mais cette filière a été délaissée au profit des réacteurs REP [SIM91]. De nos jours, elle suscite un regain d'intérêt sur le plan mondial pour la mise en œuvre des VHTR. En effet, la technologie des réacteurs refroidis à l'hélium respecte les exigences du forum Generation IV. Avec des températures d'hélium en sortie de réacteur atteignant les 1000°C, il est possible d'atteindre des rendements énergétiques d'environ 48% contre 33% pour le REP actuel. Les avantages du VHTR proviennent de son combustible à base de céramique, sûr et efficace (particules enrobées de type TRISO[4]), du modérateur en graphite et du fluide caloporteur, l'hélium, qui a été choisi pour ses qualités d'échange thermique, sa neutralité chimique, sa transparence aux neutrons (pas d'activation) et la facilité de sa purification (par refroidissement).

La R&D du CEA sur le VHTR s'inscrit en support du projet ANTARES® lancé par AREVA NP® en 2003 [GAU04]. Ce programme concerne la construction d'un réacteur VHTR de puissance 600 MWt fonctionnant en cycle indirect (voir figure 2). Dans ce concept, l'hélium, à une pression de 50 bar, est porté à haute température (850°C-950°C) en traversant le cœur en graphite puis passe par un échangeur de chaleur (IHX) où il transfère son énergie thermique à un fluide secondaire (20% hélium – 80% azote dans le concept ANTARES®) qui sera par la suite utilisé pour la production d'hydrogène (cycle Iode-Soufre ou Electrolyse Haute Température),

[4] TRISO : trois couches de pyrocarbone séparées par une couche de SiC

d'électricité ou en tant que chaleur industrielle (dessalement de l'eau, chauffage urbain, raffinage…). La durée de vie attendue pour ce type de réacteur est d'environ 60 ans [GAU04].

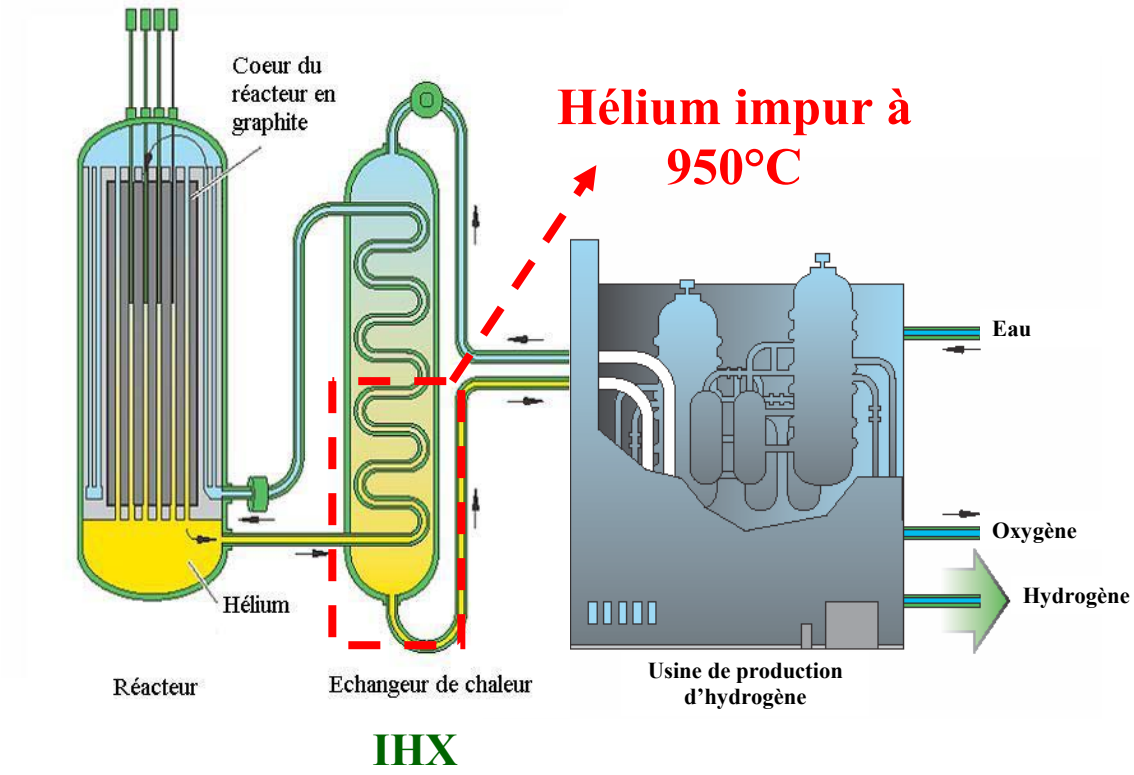


Figure 2 : Schéma d'un réacteur VHTR en cycle indirect couplé à une usine de production d'hydrogène selon le projet ANTARES®.

1.3. L'échangeur de chaleur IHX

La capacité à développer des réacteurs refroidis à l'hélium est intimement liée au développement des matériaux. D'abord consacré à la mise au point de revêtements denses pour les noyaux du combustible, la problématique matériaux s'oriente aujourd'hui vers la recherche d'alliages pour la réalisation du circuit primaire et vers des structures de cœur qui doivent résister dans l'environnement spécifique des VHTR. Un des principaux défis du projet ANTARES® est le choix d'un matériau adapté pour l'échangeur thermique IHX. Les alliages (aciers) employés pour la fabrication des réacteurs expérimentaux et prototypes refroidis à l'hélium du passé ont globalement présenté une bonne tenue pendant la durée d'exploitation des installations (au plus quelques années). Cependant, la transition des réacteurs électrogènes, avec une température de sortie de l'hélium inférieure à 750°C, aux VHTR qui développent des températures beaucoup plus élevées (850-950°C) s'accompagne de modifications conséquentes de l'environnement des

matériaux de structure. Les alliages qualifiés par le passé ne sont plus adaptés aux conditions et aux durées de service des systèmes du futur.
Les nouveaux matériaux constituants l'IHX doivent à la fois :

- Avoir une microstructure stable et de bonnes propriétés mécaniques à haute température
- Etre de mise en forme aisée
- Etre soudables
- Ne pas contenir, si possible, d'éléments activables (Co…)

Enfin, un dernier critère, crucial, est la bonne tenue du matériau à l'environnement gazeux à haute température. L'hélium est inerte. Pourtant malgré les systèmes de confinement et de purification mis en place, il est impossible d'éviter toute contamination dans le circuit primaire du réacteur [CAB01]. La figure 3 présente différentes origines de pollution dans l'hélium. Les principales sources dans un VHTR devraient être les entrées d'air et la désorption (structure et combustible).

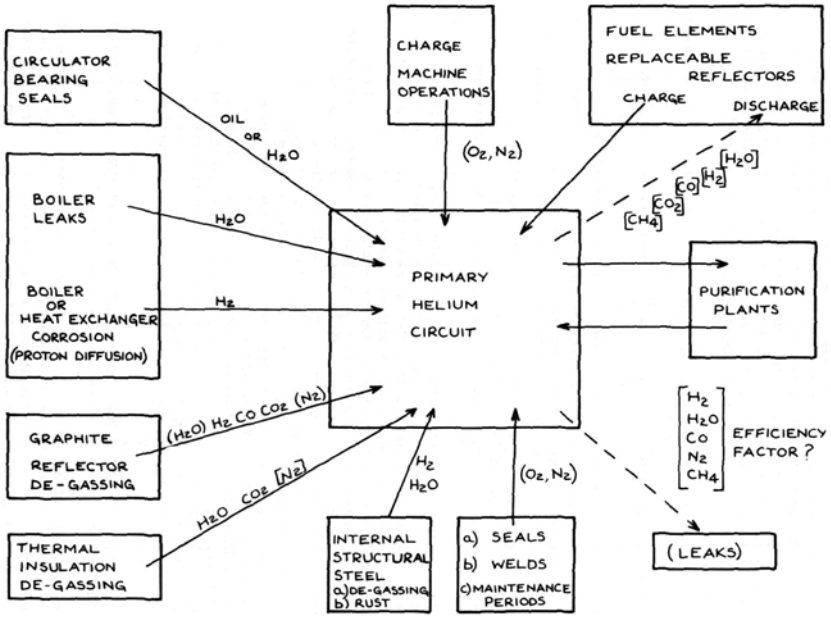


Figure 3 : Origine des impuretés présentes dans l'hélium du circuit primaire d'un réacteur refroidi à l'hélium [GRA76].

La composition des impuretés du caloporteur varie selon la conception et les paramètres de fonctionnement du réacteur. Les études réalisées par le passé sur des réacteurs expérimentaux indiquent que les impuretés majoritaires sont H_2, CO, CO_2, CH_4, N_2, H_2O, et que le niveau global de contamination demeure particulièrement faible (de l'ordre de la centaine de µbar).

A cause de la vitesse très élevée de l'hélium impur dans le système (≅ 50 m/s), le temps de résidence des molécules gazeuses dans le cœur du réacteur est très court. Par ailleurs, les faibles pressions partielles des espèces gazeuses (≅ 1-500 µbar) rendent les probabilités de collision des molécules très faibles. Ces deux raisons font que l'équilibre thermodynamique dans le gaz à la sortie du cœur n'est pas atteint [KRO81] et il est donc difficile de prévoir sa composition à partir des teneurs d'entrée des différentes impuretés. Pour reproduire l'atmosphère « classique » d'un réacteur à haute température, il est donc nécessaire de s'appuyer sur la composition de l'hélium mesurée dans les différents réacteurs ayant fonctionné dans les années 60-80 (voir tableau 1).

Nom du réacteur	Pays	H_2	H_2O	CO_2	CO	CH_4	N_2
Peach Bottom (1967-1974)	Etat-Unis	225	<12		12	15	12
AVR (1967-1988)	Allemagne	300	30	100	100		
DRAGON (1966-1975)	GB	20	1	<0,4	12	3	3

Tableau 1 : Teneurs en impuretés dans l'hélium de différents réacteurs expérimentaux HTR du passé en µbar [CAB01].

On peut noter l'absence d'oxygène, car à ces températures, il réagit très rapidement avec le cœur en graphite du réacteur pour former des oxydes de carbone (CO, CO_2).

Malgré leur très faible teneur, les espèces polluantes réagissent à haute température avec les matériaux du circuit primaire, et notamment ceux de l'échangeur de chaleur. Les réactions entre les matériaux métalliques et les impuretés de l'hélium caloporteur se manifestent sous plusieurs formes : présence de couches superficielles (oxyde/carbures de chrome), oxydation interne, carburation ou décarburation [CAB01]. Le transfert de carbone entre l'atmosphère et les structures métalliques est particulièrement préoccupant car il provoque des évolutions de propriétés physiques et mécaniques du matériau (voir tableau 2).

Processus de corrosion	Principales conséquences technologiques
Carburation	Fragilité et perte de ductilité aux températures basses et intermédiaires
Décarburation	Baisse de résistance au fluage à hautes températures
Oxydation interne	Fragilisation des zones superficielles
Evaporation et/ou écaillage	Présence de produits de corrosion dans le gaz en circulation (risque de contamination)

Tableau 2 : Principaux processus de corrosion dans l'environnement VHTR et conséquences technologiques potentielles.

1.4. Choix du matériau pour l'IHX

Pour l'échangeur thermique IHX, l'attention s'est principalement portée sur les alliages à base nickel. En effet, ils possèdent une résistance au fluage et une stabilité structurale supérieures à celles des aciers aux hautes températures. Pour la tenue à l'oxydation, les alliages Ni enrichis en chrome ont été choisis (Cr > 20% massique) car ils peuvent former une couche d'oxyde de chrome protecteur en surface. **Au CEA, le matériau envisagé et sujet de l'étude dans cette thèse est le Haynes 230®[5]**. Il a été choisi comme alternative au IN617[6] qui est le matériau de référence issu des programmes de développement des HTR en Allemagne dans les années 70 et 80 pour les composants hautes températures. Le comportement de ce dernier alliage dans l'hélium impur fait l'objet d'une thèse parallèle à celle-ci, réalisée au Centre Technique AREVA NP® par Jérôme Chapovaloff sous la direction de Krzysztof Wolski (ENSM-SE, Centre SMS) et Michèle Pijolat (ENSM-SE, Centre SPIN).

Le Haynes 230® a été retenu comme candidat pour l'application d'échangeur thermique car il possède des propriétés mécaniques à 850-1000°C égales voire meilleures que celles du IN617 [GUE03] [GUE04] [GUE05] et, contrairement au IN617, il ne contient pas de cobalt, élément activable. Les très bonnes propriétés mécaniques à hautes températures du Haynes 230® sont conférées par la présence de W en solution solide et par la formation de carbures secondaires de type $M_{23}C_6$ dans l'alliage [TAW 84]. Son comportement en environnement VHTR reste néanmoins à déterminer. La partie « tenue à la corrosion dans l'hélium impur » fait l'objet de cette thèse et la partie « propriétés de fluage et effet du vieillissement » est étudiée au CEA de Grenoble [GUE03] [GUE04] [GUE05].

2. Objectifs et démarche entreprise pour la thèse

Une des missions du Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse (LECNA), présent sur le centre CEA de Saclay, est d'étudier le comportement en corrosion du superalliage à base Ni, le Haynes 230®, à 850-1000°C sous hélium impur. Dans ce cadre, cette thèse est orientée vers la compréhension de la réactivité de surface de l'alliage à haute température. Il s'agit en particulier d'élucider les réactions des impuretés de l'hélium sur la surface métallique et de décrire les produits de corrosion. On cherche spécifiquement à discriminer le rôle des paramètres

[5] Haynes 230® (% massique) : Ni, 22%Cr, 14%W, 1,3%Mo, 1,4% Fe, 0,3%Al, 0,5%Mn, 0,4%Si, 0,2%Co, 0,1%C
[6] IN617 (% massique) : Ni, 22%Cr, 12,5%Co, 9%Mo, 1,5% Fe, 1,2%Al, 0,3%Ti, 0,07%C

environnementaux, tels la nature et les proportions relatives en gaz ou la température, en vue d'identifier les facteurs de premier ordre et de relier le mode de réactivité (oxydation, décarburation, carburation) aux conditions d'exposition.

Par le passé, de nombreuses études se sont attachées à décrire la corrosion d'alliages chrominoformeurs, principalement le IN617, en hélium impur à haute température. Des modèles ont notamment été développés pour rationaliser le comportement en fonction des caractéristiques de l'atmosphère. Deux comportements majeurs ont pu être extraits : une corrosion « passive » avec la formation lente d'une couche d'oxyde stable et une corrosion « active » avec la destruction de l'oxyde accompagnée d'une carburation ou décarburation du matériau. Dans notre travail, on désire tester la validité de ces approches pour décrire la réactivité du Haynes 230®.

Dans cette optique, nous exposerons donc, **dans un premier chapitre,** une étude bibliographique complète des différents travaux effectués dans ce domaine par le passé.

Puis nous nous intéresserons au comportement du Haynes 230® sous He impur à haute température.

Le chapitre II détaillera les matériaux, les installations expérimentales et les techniques d'analyses utilisées durant cette étude.

Ensuite dans **un troisième chapitre**, nous présenterons et discuterons les résultats sur la corrosion à 850-900°C du Haynes 230® sous He impur. Nous proposerons à ce stade une description globale et un modèle de formation de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage.

Enfin **le chapitre IV** présentera les résultats sur le comportement de l'alliage à plus hautes températures (950-1000°C) et on proposera un modèle de destruction de la couche d'oxyde. Ce modèle a pu être élaboré grâce à l'utilisation de techniques d'analyse fines du matériau.

L'ensemble de ces travaux doit, d'une part, constituer un guide pour le choix des conditions des essais de corrosion du Haynes 230® en soutien au programme de qualification de l'alliage pour l'application visée et, d'autre part, au-delà de l'aspect recherche, fournir de premières plages de spécifications des atmosphères des VHTR qui garantissent, autant que faire se peut, une bonne tenue à la corrosion du matériau.

Chapitre I

Etat de l'art

L'essentiel des résultats a été récolté entre les années 70 et 80 et a fait l'objet de publications de grande qualité par Brenner et al. [BRE82] [BRE83], Shindo et al. [SHI82] [SHI86] et Quadakkers et al. [QUA84] [QUA85a] [QUA85b]. Ces travaux ont servi de base à l'élaboration de modèles qui rationalisent le mode de corrosion des alliages chrominoformeurs en atmosphère HTR. La bibliographie distingue deux types de comportements essentiels pour la durée de vie du matériau: la formation d'une couche d'oxyde et sa destruction.

1. Observations expérimentales : comportement en corrosion des alliages chrominoformeurs dans l'hélium impur à hautes températures

De nombreuses études ont montré que suivant la composition de l'hélium impur, la température et la composition de l'alliage, les phénomènes de corrosion qui ont lieu à la surface puis à cœur de l'alliage varient [CAB01]. Trois principaux comportements en résultent : oxydation et/ou carburation et/ou décarburation. Les résultats ont été principalement obtenus sur les alliages commerciaux à base Ni et Fe-Ni tel que l'alliage 617 (IN617), l'alliage X[7] et XR[8], l'alliage 800H[9] et l'alliage 86[10] (Nimonic 86) [QUA85b] [QUA84] [BRE82] [LUP80] [HIR81] [GRA90] [SHI86]. Parmi les espèces indiquées dans le paragraphe 1.3 de l'Introduction, trois sont principalement réactives dans l'hélium impur: H_2O, CO et CH_4. Thermodynamiquement, le pouvoir oxydant du gaz devrait être imposé par le rapport $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ et le pouvoir carburant par le rapport $\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{\ 2}}$. Ces potentiels devraient nous permettre de prédire la formation des différentes phases à la surface de l'alliage. Cependant, les études du passé ont montré qu'une approche classique à partir des potentiels thermodynamiques en oxygène et en carbone de la phase gazeuse ne permet pas d'expliquer les phénomènes de corrosion observés sur les alliages : il est nécessaire de considérer des réactions indépendantes gaz-métal en surface du matériau. Deux auteurs ont proposé des approches pour rationaliser le comportement en corrosion d'alliages

[7] Hastelloy X (% massique) : Ni, 20,5-23% Cr, 17-20% Fe, 8-10% Mo, 0,5-2,5% Co, 0,05-0,15 %C
[8] Hastelloy XR (% massique) : Ni, 22% Cr, 18% Fe, 9% Mo, 0,9 %Mn, 0,3% Si, 0,07 %C
[9] IN800H (% massique) : Fe, 30-34% Ni, 19-22% Cr, 0,25-0,75% Al, 0,25-0,65% Ti, Si, Mn, 0,05-0,1% C
[10] Nimonic 86 (% massique) : Ni, 25% Cr, 10% Mo, 2% Fe, 0,05% C

chrominoformeurs à haute température sous hélium impur : Brenner [BRE82] et Quadakkers [QUA85a] [QUA85b].

2. Les deux principaux modèles d'étude du comportement en corrosion dans l'hélium impur

Afin de souligner la complexité que présente l'étude de la corrosion des alliages riches en Cr sous hélium impur à haute température, nous allons analyser, dans un premier temps, les deux principales approches proposées, l'une par Brenner en 1982 [BRE82] et l'autre par Quadakkers en 1985 [QUA85a] [QUA85b] ; les représentations graphiques associées répertorient les modes de corrosion possibles et les mettent en relation avec des domaines d'atmosphère. L'objectif de ces « modèles » est le même : disposer d'un outil qui désigne les compositions d'atmosphère sous lesquelles l'alliage adoptera un comportement « passif », c'est-à-dire la formation lente d'une couche d'oxyde en surface qui prémunira de la forte carburation ou décarburation du matériau. C'est évidemment ce comportement qui est recherché pour l'application en milieu VHTR. Il est à souligner que les deux modèles ne prennent en compte que le chrome et la formation de son oxyde et ses carbures car il est l'élément réactif le plus abondant dans l'alliage (Cr ≅ 20-25% massique).

2.1. Diagramme ternaire TEA de Brenner

Le modèle de Brenner est nommé « diagramme TEA » (Ternary Environmental Attack) et se présente sous la forme d'un diagramme ternaire (figure I.1). Ce modèle prend en compte à la fois la thermodynamique des réactions mises en jeu et leur limitation cinétique. Les principaux comportements en corrosion rencontrés dans un VTHR sont représentés et reliés à quatre réactions principales entre les espèces gazeuses et Cr auxquelles s'ajoute la réaction dite « microclimat »:

Oxydation : $3H_2O + 2Cr \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2$ (I.1)

Oxydation/Carburation : $6CO + 27Cr \rightarrow 2Cr_2O_3 + Cr_{23}C_6$ (I.2)

Carburation : $6CH_4 + 23Cr \rightarrow Cr_{23}C_6 + 12H_2$ (I.3)

Décarburation : $6H_2O + Cr_{23}C_6 \rightarrow 23Cr + 6CO + 6H_2$ (I.4)

Réaction « microclimat » (décarburation): $2Cr_2O_3 + Cr_{23}C_6 \xrightarrow{H_2,H_2O} 6CO + 27Cr$ (I.5)

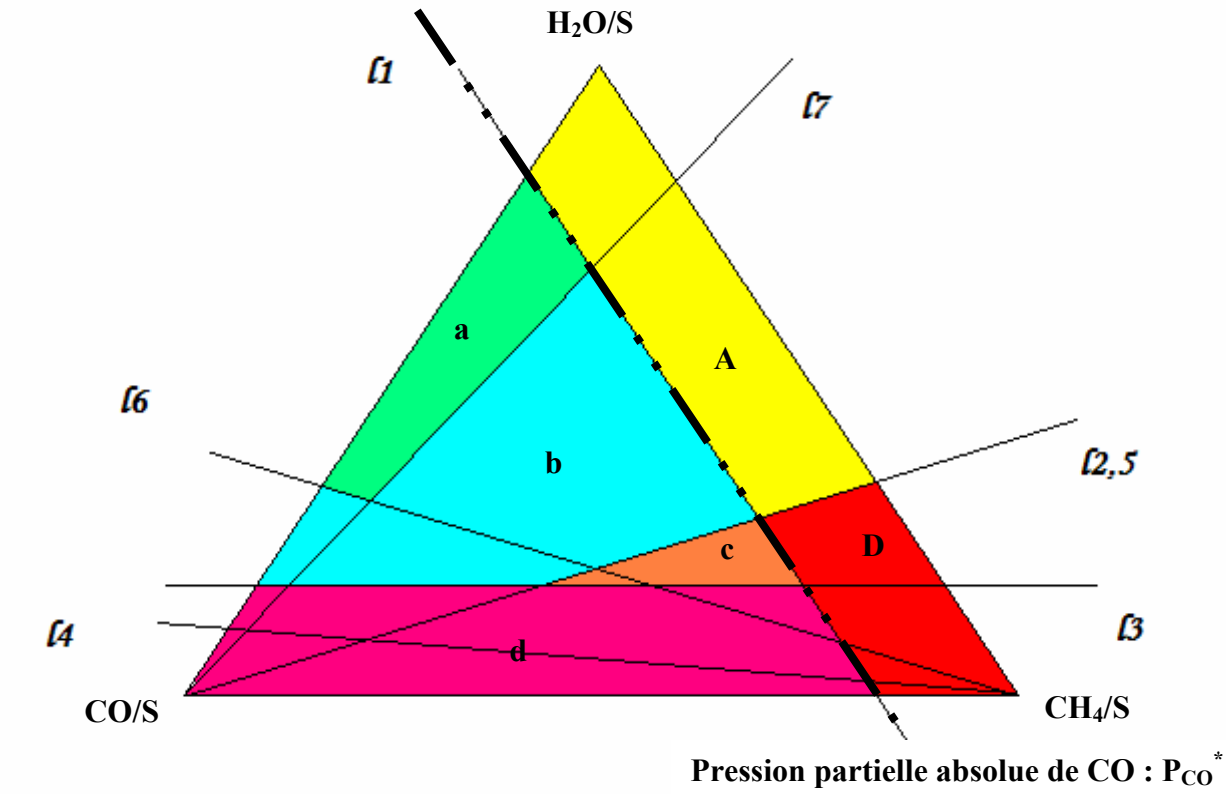


Figure I.1: Diagramme TEA de Brenner [BRE82] à T, P_{tot} et P_{H2} fixées.
Avec S = P_{CH4} + P_{CO} + P_{H2O} et $P_{CH4}/S + P_{CO}/S + P_{H2O}/S = 1$
Les différents domaines de corrosion repérés par des lettres sont exposés dans le tableau I.1.

Les frontières entre les six domaines sont définies par un réseau de lignes dans le diagramme en relation avec les pressions partielles et les rapports des pressions partielles des espèces, imposés par les réactions de (I.1) à (I.5).

Une des cinq réactions rencontrées dans l'hélium impur s'avère très limitante pour la pérennité de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage : il s'agit de la réaction (I.5) appelée « réaction microclimat » par Brenner. A température fixée, en dessous d'une certaine valeur P_{CO}^* (ou au dessus d'une température critique T_A à pression partielle P_{CO} fixée), la réaction (I.2) s'inverse. La réaction (I.5) correspond à la destruction de la couche d'oxyde de chrome par les carbures ou le carbone de l'alliage (voir paragraphe 4 pour le détail de la réaction).

Les zones de a à d correspondent à $P_{CO} > P_{CO}^*$. Les zones A et D correspondent à $P_{CO} < P_{CO}^*$. Le comportement en corrosion de chaque zone est présenté dans le tableau I.1.

Domaine	a et A	b	c	D et d
Comportement	Décarburation avec présence d'une couche d'oxyde poreux	Oxydation avec la croissance possible d'un oxyde de Cr dense accompagné d'une faible carburation	Couche mixte d'oxyde et de carbures en surface avec carburation interne	Carburation en surface et interne.

Tableau I.1: Description des zones de corrosion du diagramme TEA de la figure I.1

Le diagramme de Brenner introduit des équilibres thermodynamiques : Cr/Cr_2O_3 selon le rapport H_2O/H_2 à travers la ligne 3 et selon P_{CO} avec la ligne 1 (réaction « microclimat »). Par contre les autres lignes du diagramme sont déterminées par des considérations cinétiques des différentes réactions gaz/métal indépendantes (I.1) à (I.5). Pour cette raison, on ne peut pas positionner les lignes significatives du graphique (lignes 1 à 7) uniquement par le calcul et un programme expérimental est nécessaire selon la même méthodologie que pour la détermination d'un diagramme de phases ternaire. Le diagramme n'étant valable que pour une température donnée et une P_{H2} donnée, il faut ensuite reproduire le travail dans la fourchette de température et de P_{H2} considérées ce qui multiplie le nombre d'expériences à effectuer.

En bilan, d'après Brenner, les conditions suivantes doivent être réunies pour garantir la croissance de l'oxyde de Cr :

- Le rapport P_{H2O}/P_{H2} doit promouvoir l'oxydation du chrome.
- La pression partielle de CO dans l'environnement doit être supérieure à P_{CO}*, la pression partielle d'équilibre de CO imposée par l'équation (I.5).
- Il est nécessaire d'équilibrer les espèces porteuses de carbone CH_4 et CO et l'espèce décarburante/oxydante H_2O.

2.2. Diagramme de stabilité modifié du chrome de Quadakkers

Selon Quadakkers [QUA85a], le comportement en corrosion peut être décrit en définissant dans la phase gazeuse au voisinage de la surface métallique **un état stationnaire d'activité en carbone a_C^{stat} et de pression partielle d'oxygène P_{O2}^{stat}** imposé à la fois par des équilibres thermodynamiques de réactions gaz/métal faisant intervenir H_2O/H_2 et CO et par des

considérations cinétiques concernant la réactivité de CH_4 (craquage du méthane). Le comportement en corrosion de l'alliage à T (décarburation, carburation ou oxydation) est ensuite déduit à partir du diagramme de stabilité du chrome, seul élément oxydable (Cr_2O_3) et constituant majeur des carbures considérés ($Cr_{23}C_6$). Quadakkers se réfère à un état stationnaire dans la phase gaz car l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint (voir paragraphe 1). Si l'équilibre était établi, l'activité du carbone dans la phase gazeuse serait toujours supérieure à 1 (à cause de la présence de CH_4) et l'alliage chrominoformeur serait par conséquent toujours carburé ce qui ne correspond pas aux observations [QUA85a] [QUA85b] [LUP80].

D'après ses travaux sur le IN617, CH_4 ne joue un rôle dans la détermination de l'activité du carbone dans la phase gazeuse a_c^{stat} que si $\mathbf{P_{CH4}/P_{H2O} \geq 100}$ [QUA85b]. L'activité du carbone dans l'atmosphère est alors supérieure à 1 et l'atmosphère devient fortement carburante.

Pour les autres cas, a_c^{stat} est définie par l'équilibre thermodynamique de la réaction (I.6) :

$$[C] + H_2O = CO + H_2 \qquad \text{(I.6)}$$

avec les pressions partielles en vapeur d'eau, en monoxyde de carbone et en hydrogène égales à celles de l'atmosphère.

La pression partielle stationnaire d'oxygène dans l'hélium impur P_{O2}^{stat} est imposée par l'équilibre thermodynamique entre H_2O, H_2 et O_2 :

$$H_2O = \frac{1}{2}O_2 + H_2 \qquad \text{(I.7)}$$

Avec ces premières hypothèses, Quadakkers constate que le diagramme est toujours en défaut pour certaines compositions d'hélium. En effet, il observe une légère carburation de l'alliage pour des atmosphères présentant pourtant une activité en carbone a_c^{stat} inférieure à celle de formation des carbures de chromes $Cr_{23}C_6$. Pour inclure ce comportement dans le modèle, l'auteur propose de considérer P_{O2}^{stat} et a_c^{stat} à l'interface métal/oxyde et non dans le volume du gaz. Ces potentiels dépendent fortement de la morphologie de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage comme l'illustre la figure I.2. a_C^* est l'activité en carbone correspondant à la dissociation des carbures de chrome ($Cr_{23}C_6$ principalement dans les alliages Ni-Cr) et P_{O2}^* est la pression partielle d'oxygène de dissociation de Cr_2O_3.

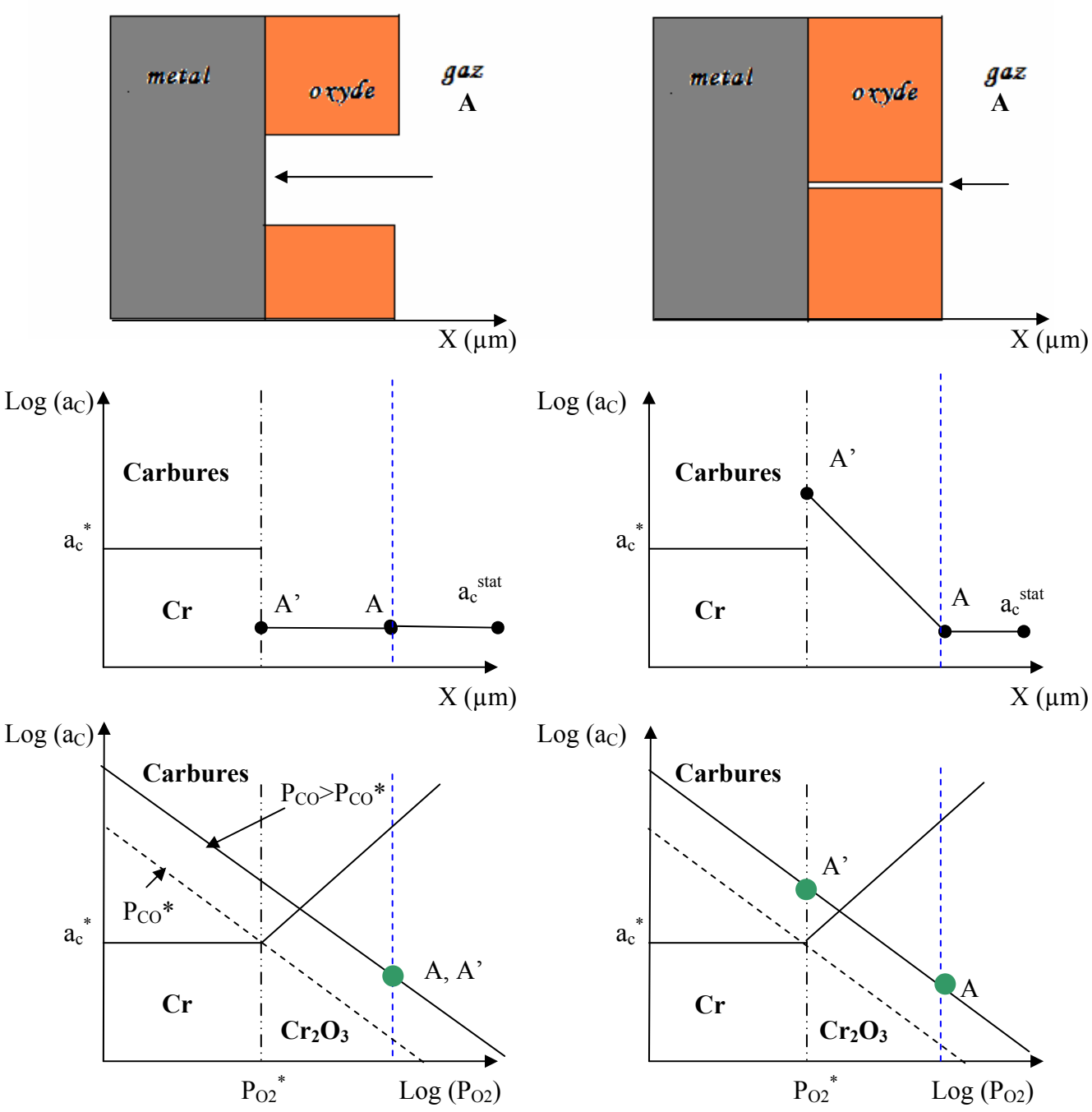


Figure I.2 : Représentations schématiques de l'influence de la morphologie de la couche d'oxyde de surface sur le potentiel d'oxygène et l'activité du carbone en surface.
Sur le scénario de gauche, les potentiels d'oxygène et de carbone caractéristiques de la phase gazeuse sont établis à la surface de l'alliage : l'atmosphère est décarburante car a_C^{stat} est inférieure à a_C*.
Sur le scénario de droite, les potentiels d'oxygène et de carbone à la surface de l'alliage sont différents de ceux du gaz à cause de la présence d'une couche d'oxyde : l'activité du carbone à la surface de l'alliage est supérieure à celle du gaz. Celle-ci est même supérieure à a_C* car $P_{CO}>P_{CO}^*$ donc l'atmosphère est carburante.

Sur la figure I.2, deux scenarii sont proposés pour une atmosphère A:

- à gauche, le potentiel d'oxygène de l'atmosphère (A) est conservé à la surface du métal (A'), les carbures de chrome présents dans l'alliage ne sont pas stables car $a_c^{stat} < a_c^*$. L'atmosphère A est alors oxydante ($P_{O2}^{stat} > P_{O2}^*$) et décarburante.

- Il est bien connu que la P_{O2} établie à la surface du métal peut s'écarter de l'atmosphère. Ce deuxième scénario, illustré sur la figure de droite, intervient dans le cas où l'oxyde de surface a atteint une épaisseur suffisante, comme suite à une préoxydation à une plus basse température, de telle façon que le gaz n'a plus facilement accès à l'interface métallique. Le transport de carbone peut selon Quadakkers se produire par l'intermédiaire de molécules gazeuses porteuses de carbone qui pénètrent à travers les pores et les fissures de la couche d'oxyde. Si l'on suppose maintenant que, en pénétrant dans les pores, le gaz est toujours en équilibre avec l'oxyde, la pression partielle d'oxygène établie à la surface du métal sera P_{O2}^*. D'après l'équilibre de la réaction (I.6), l'activité du carbone à l'interface métal/gaz est plus grande que celle de l'atmosphère A. Pour l'atmosphère de la figure I.2 de droite, l'activité à l'interface est plus grande que a_c^* et donc il y aura une carburation bien que a_c^{stat} dans le gaz soit inférieure à a_c^*.

Cette dérive du « point représentatif » d'un environnement sur le diagramme de stabilité du chrome de Quadakkers vers une atmosphère carburante a lieu pour toutes les atmosphères pour lesquelles la pression partielle de CO est plus grande qu'une valeur critique P_{CO}* qui représente la pression partielle de CO en équilibre avec le métal, l'oxyde et le carbone en solution dans l'alliage.

P_{CO}* est la pression d'équilibre de la réaction :

$$2Cr + 3CO = Cr_2O_3 + 3[C] \quad \text{(I.8)}$$

avec l'activité de [C] égale à a_c^*, a_{Cr} l'activité du chrome en solution dans l'alliage et l'activité de l'oxyde égale à 1.

Finalement, en calculant pour chaque atmosphère un potentiel d'oxygène stationnaire P_{O2}^{stat} et un potentiel de carbone stationnaire a_c^{stat} et en considérant la modification de ces potentiels par la présence d'une couche d'oxyde, il est possible de rendre compte des différents modes de corrosion de l'alliage rencontrés (voir figure I.3). Le régime de corrosion recherché est rencontré

uniquement pour des pressions partielles de CO dans l'hélium impur supérieures à une pression partielle critique P_{CO}*.

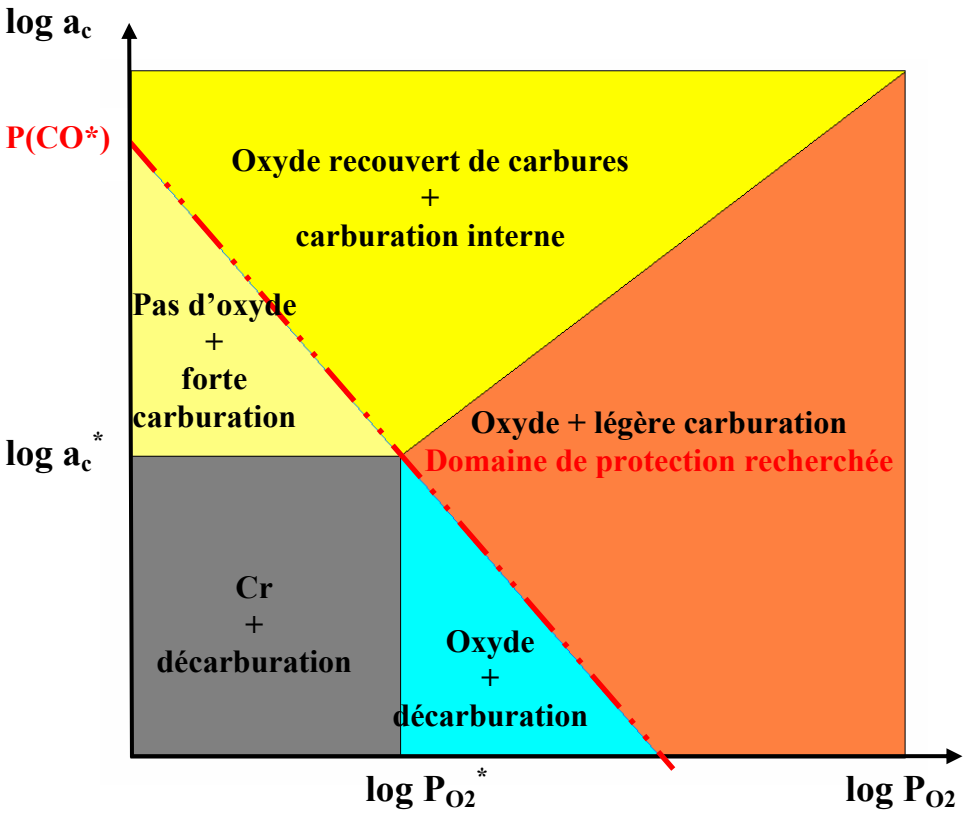


Figure I. 3 : Diagramme de stabilité du Cr défini par Quadakkers [QUA85a].

2.3. Confrontation des deux modèles

Les deux modèles présentés tentent de rationaliser, avec des hypothèses plus ou moins fortes, les différents modes de corrosion observés en environnement HTR (T, P, atmosphères) en fonction de la réactivité du Cr. Ils donnent une représentation « pratique » de la relation entre le comportement de l'alliage et les caractéristiques de l'atmosphère.

Les auteurs Brenner et Quadakkers insistent sur deux points principaux :

- **l'importance de former une couche d'oxyde stable et protectrice** pour assurer l'intégrité de l'alliage.
- **l'existence d'une réaction critique (I.5) susceptible d'interférer avec la formation de l'oxyde et d'induire une corrosion accélérée (carburation ou décarburation).**

Il semble ainsi pertinent d'approfondir, **dans un premier temps**, les mécanismes de formation des oxydes sur les alliages chrominoformeurs dans les atmosphères VHTR. En l'absence de

données spécifiques sur le cas de l'hélium impur avec quelques µbar de vapeur d'eau et de monoxyde de carbone, des études réalisées avec de plus fortes concentrations de H_2O et CO (de l'ordre du %) nous éclairent sur la réactivité des deux espèces.

Puis, nous nous intéresserons aux différentes études faites sur la réaction de destruction de la couche d'oxyde dans l'hélium impur notamment par Brenner [BRE82], Quadakkers [QUA85b], Warren [WAR86] et Christ [CHR87] afin de préciser dans quelles conditions celle-ci se produit et quelles sont ses possibles conséquences sur le matériau.

3. Comportement des alliages chrominoformeurs sous atmosphères faiblement oxydantes à hautes températures

De nombreux travaux ont été effectués sur la croissance de la chromine à haute température, en présence de H_2/H_2O et de CO/CO_2. Quadakkers et al. [QUA96] ainsi que Zheng et al. [ZHE94] ont constaté que la croissance et l'adhérence de la couche d'oxyde formée sur du Cr pur ou des alliages Fe-Cr était fortement dépendantes du type d'atmosphère oxydante utilisée et pouvait être largement influencées par la présence ou non de $O_2(g)$.

3.1. Morphologie de la chromine sous H_2O/H_2 et CO_2/CO

Alors que dans l'air la couche de chromine qui se développe à la surface des alliages Ni-Cr et Fe-Cr à hautes températures est plutôt plane avec de fins grains, il a été observé que sous des mélanges à faible pouvoir oxydant type H_2O/H_2 et CO_2/CO, celle-ci est couverte de whiskers (baguettes-moustaches) [ZHE94].

L'apparition de whiskers suggère que la dissociation des espèces gazeuses H_2O et CO_2 est catalysée à la pointe des whiskers. Une telle situation n'est possible que dans des atmosphères où O_2 est en faible teneur sinon l'oxygène moléculaire s'adsorbe sur toute la surface [HAN02]. La croissance des whiskers est favorisée par la diffusion rapide des cations (Cr^{3+} entre autres) le long de courts circuits tels que des dislocations vis [TAL73] [RAY84]. L'étape limitante peut alors devenir l'adsorption dissociative de H_2O à la surface de l'oxyde [BIR83].

Hansel et al. [HAN02] ont confirmé l'importance d'une diffusion rapide de Cr vers l'interface gaz/oxyde dans la formation de whiskers : pour un alliage de chrome dopé à l'yttrium, le flux de chrome est faible par rapport à celui de l'oxygène [PIN96] et ce matériau ne développe pas (ou peu) de whiskers.

3.2. Réactivité de H_2O et cinétique d'oxydation sous H_2O/H_2 à haute température

Dans les atmosphères ayant une faible pression partielle d'oxygène et de la vapeur d'eau (typiquement Ar-4%H_2-2%H_2O vers 900°C), les vitesses d'oxydation des chrominoformeurs sont en général plus rapides mais l'adhérence de la couche est meilleure que dans les ambiances ayant une forte pression partielle d'oxygène sans vapeur d'eau (typiquement Ar-20%O_2).
Hansel et al. [HAN02] ont exposé des alliages de Cr sous des gaz à faibles pouvoirs oxydants avec différents mélanges H_2O/H_2 à 900°C afin d'établir le mode de croissance de la couche d'oxyde de chrome. Les auteurs en ont conclu que H_2 et H_2O injectent des protons dans la chromine qui influent sur le mécanisme de formation de l'oxyde. Cette injection de protons dans l'oxyde a été également proposée par Holt et al. [HOL94] et Norby [NOR93] [NOR90]. Selon Hansel et al. [HAN02], les réactions possibles sont :

$$\frac{1}{2}H_2O(g) = H_i^{\circ} + \frac{1}{4}O_2(g) + e' \qquad \text{(I.9)}$$

et/ou :

$$\frac{1}{2}H_2(g) + h^{\circ} = H_i^{\circ} \qquad \text{(I.10)}$$

que l'on peut encore écrire à travers la formation d'une espèce « hydroxyle »:

$$\frac{1}{2}H_2(g) + O_O^x + h^{\circ} = OH_o^{\circ} \qquad \text{(I.11)}$$

En considérant la prédominance de lacunes de Cr dans l'oxyde (cas des forts potentiels d'oxygène [KOF88]) et la réaction (I.11), Hansel et al. [HAN02] parviennent à expliquer la majorité de leurs résultats expérimentaux. La croissance de l'oxyde serait donc contrôlée par la diffusion de lacunes de Cr et par la formation d'espèces « hydroxyles » OH°. Galerie et al. [GAL01] ont également postulé l'existence et la diffusion d'espèces OH° lors de l'oxydation sous vapeur d'eau d'alliages chrominoformeurs à hautes températures.
Mais ce mode de croissance n'explique pas une autre constatation expérimentale faite par Hansel et al. [HAN02]: la cinétique augmente quand P_{H2} augmente à P_{H2O} fixée. On considère maintenant que les défauts prédominants de l'oxyde sont des $Cr_i^{\circ\circ\circ}$ (cas des faibles potentiels

d'oxygène [KOF88]). Puisque H_2 et H_2O peuvent influencer la vitesse d'oxydation, ces espèces gazeuses doivent pénétrer dans la couche pour affecter la réaction de formation des défauts $Cr_i^{\circ\circ\circ}$ à l'interface métal-oxyde. Bien que le mode de transport dans la couche reste obscur, Zheng et al. [ZHE94] ont démontré expérimentalement que Cr_2O_3 formé à faibles pouvoirs oxydants pouvait être effectivement perméable aux gaz. Hansel et al. [HAN02] proposent donc que H_2 ou H_2O peuvent former une espèce chargée négativement H_i' en pénétrant dans la couche :

$$\frac{1}{2}H_2(g) + e' = H_i^{'} \qquad \text{(I.12)}$$

Avec l'hypothèse de défauts $Cr_i^{\circ\circ\circ}$ et H_i', on rend compte de la tendance : la cinétique s'accélère si on augmente P_{H2} à P_{H2O} fixée mais les autres dépendances ne sont plus respectées !

<u>En conclusion</u>, il n'y a pas de modèle de défauts ponctuels simple pour rendre compte de la croissance de Cr_2O_3 à hautes températures sous toute la gamme $H_2O(g)/H_2(g)$. On arrive à prévoir les tendances à faibles pouvoirs oxydants par une combinaison linéaire de diffusion de lacunes de Cr et de Cr interstitiels.

La coexistence de ces différents types de défauts reflète un équilibre intrinsèque de défauts de Frenkel :

$$\mathbf{Cr_{Cr}^{x} = Cr^{\circ\circ\circ} + V_{Cr}'''} \qquad \textbf{(I.13)}$$

et la dissolution d'hydrogène :

$$\mathbf{O_O^x + H_2(g) = OH_i^{\circ} + H_i'} \qquad \textbf{(I.14)}$$

Ainsi sous H_2/H_2O à haute température, on pourrait supposer que les molécules de $H_2(g)$, par leur petite taille, sont capables d'affecter les conditions d'équilibre à l'interface métal/oxyde en pénétrant la couche via des courts-circuits et en se dissolvant par la suite dans l'oxyde. H_2O, polaire et plus large, pénètrerait plus difficilement et réagirait préférentiellement à l'interface gaz/oxyde.

3.3. Réactivité de CO à haute température

Peu de travaux ont été effectués sur l'oxydation à haute température d'alliages par CO pur. Bien souvent les mélanges étudiés sont CO_2/CO [ZHE94] [YOU95] et l'espèce oxydante devient alors CO_2. Néanmoins Lupton [LUP80] a mené des essais dans un milieu HTR. Il a estimé par calculs thermodynamiques que la réaction entre Cr et CO n'est possible à 900°C que pour des fortes activités en chrome et conclut qu'elle ne peut avoir lieu qu'à l'interface métal/oxyde (là où l'activité en chrome est la plus grande).

L'avancement de la réaction serait donc dépendant à la fois de l'activité des éléments et de la possibilité d'accès des molécules de CO à l'interface.

Des expériences réalisées par Wolf et al. [WOL88] avec des traceurs aux ^{14}C ont montré que le carbone n'est pas soluble dans Cr_2O_3 – moins de 10ppb. Un transport du carbone par diffusion atomique est donc exclu dans l'oxyde et le transport doit se faire sous forme moléculaire via des imperfections physiques. Lupton propose que le monoxyde de carbone passe par des fissures et Young et al. [YOU95] [ZHE94] élargissent les possibilités de voie de transport en suggérant que CO traverse aux joints de grains de l'oxyde. En fait, un problème subsiste pour justifier du transport par phase gazeuse des espèces à l'interface métal/oxyde : les défauts physiques supposés des couches sont très rarement détectables. Si on postule que le transport est moléculaire, il suffit que l'oxyde possède des tunnels de 3 Angstroms de large dont l'existence reste très difficile à établir même si on a déjà observé des pores de 5-10 Angstroms de diamètre dans du silicium oxydé à 1000°C [GIB80]. Malgré l'absence de preuve directe de leur présence dans la chromine, des auteurs se sont interrogés sur les mécanismes de formation de nanocanaux durant la croissance de la couche d'oxyde. Deux modèles sont exposés dans la partie suivante.

3.4. Mécanismes de formation de canaux nanométriques dans la couche d'oxyde

Deux principaux mécanismes peuvent expliquer la formation des canaux nanométriques:

- Un mécanisme dissociatif développé pour la première fois par Bruckman et al. [BRU65] puis modifié par Gibbs [GIB73] [GIB77]
- Un **mécanisme de fissuration** (sous l'effet du champ de contraintes dans la couche) développé principalement par Kofstad, Atkinson et Robertson [KOF85] [ATK88] [ROB88]

3.4.1. Formation de nanocanaux par le mécanisme dissociatif de Gibbs et Hales

Ce mécanisme a été élaboré pour expliquer la formation de couche duplex [GIB77]. Il intervient uniquement pour les oxydes à croissance majoritairement cationique. La diffusion de cations le long des joints de grains de l'oxyde crée un flux contraire de lacunes vers la surface de l'alliage. Les lacunes peuvent se condenser puis atteindre l'interface oxyde/métal pour former des cavités sous les joints de grains dans le métal. La vitesse d'oxydation diminue au niveau du pore. L'oxyde au-dessus du pore va ensuite se dissocier afin d'équilibrer le potentiel chimique d'oxygène entre l'oxyde et l'intérieur de la cavité. Un nouvel oxyde se forme alors dans le pore par transfert de l'oxygène fourni durant la dissociation de l'oxyde externe. A cause de la dissociation de l'oxyde, un excès de cations se crée dans le joint de grains entraînant par la suite leur diffusion à travers la couche. Les lignes équipotentielles de l'oxygène évoluent dans la couche selon le schéma figure I.4. Par répétition de ce phénomène, un nanocanal se forme. Lorsqu'il atteint l'interface externe, les espèces oxydantes ont un accès direct à l'interface métal/oxyde et peuvent former de l'oxyde dans les cavités.

Le canal atteint au final un diamètre d'équilibre qui varie à travers la couche afin d'obtenir , à chaque profondeur de la couche, un équilibre des potentiels chimiques de l'oxygène entre l'intérieur du canal et la paroi des grains d'oxyde entourant le canal. Le mécanisme global est résumé figure I.4.

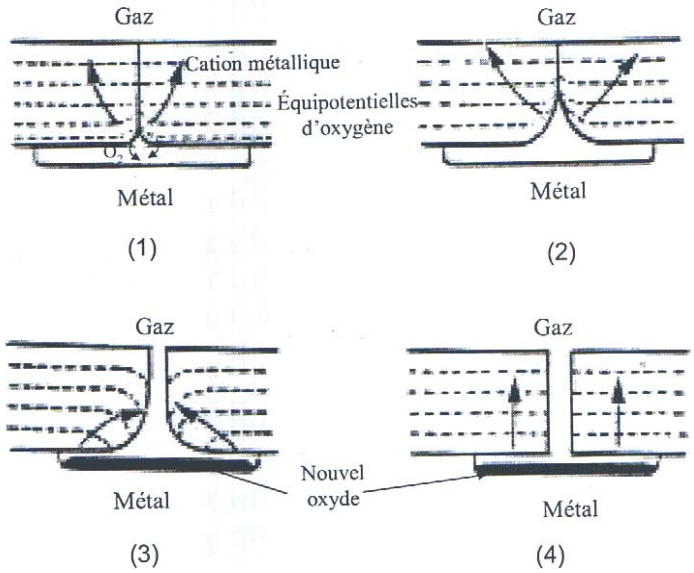


Figure I.4 : Illustration du mécanisme de Gibbs et Hales [GIBB77] : (1) Un pore s'ouvre sous un joint de grains de la couche d'oxyde par condensation des lacunes et dissociation de l'oxyde. (2) Un pore trop petit grossit par dissociation continue de l'oxyde. (3) Un pore trop gros se referme en réagissant avec les cations. (4) La taille d'équilibre des pores s'établit.

3.4.2. Formation de nanocanaux liée au champ de contrainte interne à la couche d'oxyde

Durant la croissance de n'importe quelle couche d'oxyde, l'augmentation du volume accompagnant l'oxydation génère des contraintes latérales de compression et des déformations longitudinales. Dans les oxydes polycristallins, de telles déformations ne peuvent pas être accommodées par des glissements de dislocations car trop peu de systèmes de glissement sont susceptibles d'être actifs aux températures d'oxydation considérées [STR70]. L'unique mécanisme pour soulager les déformations reste donc le fluage, c'est à dire le glissement des grains les uns par rapport aux autres ou la diffusion de lacunes le long des joints de grains et dans le volume du grain. Selon Kofstad [KOF85], le fluage crée des porosités et des fissures parce que les déformations liées à une diffusion de matière ne sont pas homogènes dans la couche - les coefficients de diffusion évoluant au sein de la couche. Le mécanisme est présenté figure I.5.

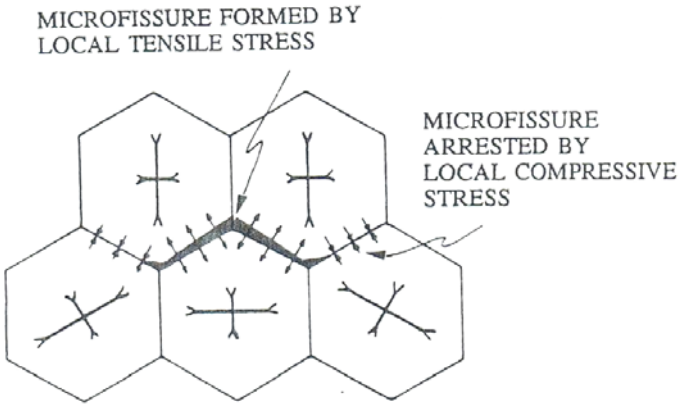


Figure I.5 : Dessin schématique présentant la formation de microfissures dues à des contraintes de tension et de compression locales [KOF85].

4. Etude de la réaction de destruction de la couche d'oxyde à la surface des alliages chrominoformeurs

4.1. Nature de la réaction et mécanismes proposés

Plusieurs auteurs, Brenner [BRE82] [BRE83], Quadakkers [QUA84] [QUA85a] [QUA85b], Warren [WAR86] et Christ [CHR87] ont observé que lorsqu'un alliage à base nickel riche en Cr

- le IN617 - présentant une couche d'oxyde superficielle, est chauffé au dessus d'une température critique T_A, un dégagement de monoxyde de carbone important se produit. La figure I.6 reproduit l'évolution de la quantité de CO dans l'hélium lors de la montée en température d'échantillons d'IN617. Après le palier de 20 h à 850°C, l'alliage est supposé oxydé. On distingue un dégagement de CO lors de la chauffe de 850 à 950°C, vers 920°C environ.

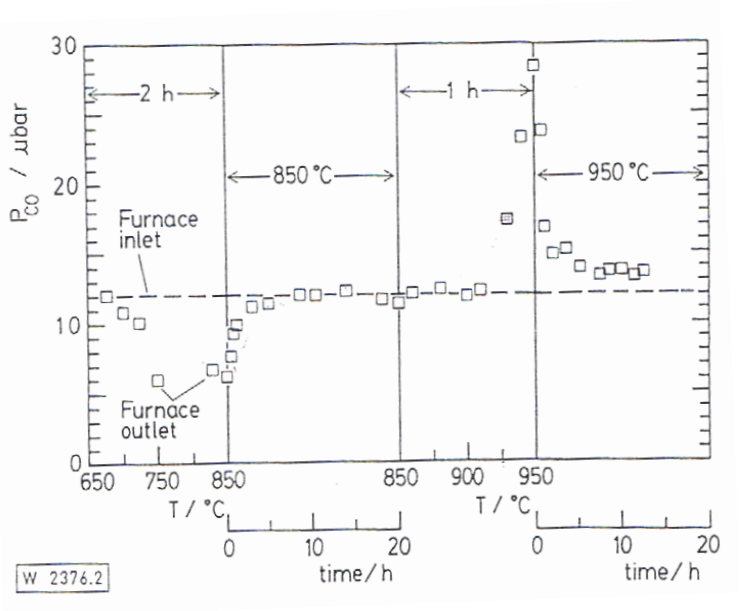


Figure I.6 : Evolution de P_{CO} en fonction du temps lors de la chauffe du IN617 sous He impur contenant 1,5µbar H_2O – 15 µbar CO – 20 µbar CH_4 - 500 µbar H_2 [QUA85b]. L'analyse est faite par Chromatographie en Phase Gazeuse.

Comme nous l'avons décrit dans le paragraphe 2.1, Brenner [BRE82] a proposé qu'au dessus de T_A, la réaction (I.5) a lieu :

$$2Cr_2O_3 + Cr_{23}C_6 \xrightarrow{H_2,H_2O} 6CO + 27Cr \qquad \text{(I.5)}$$

Par ailleurs selon Brenner, la réaction est trop rapide pour résulter de l'interaction entre deux solides : dès que le carbone et l'oxyde commencent à réagir, le contact entre les deux solides est rompu et la réaction devrait s'arrêter. Brenner postule donc que la réaction a lieu à travers une phase gazeuse dans une région localisée, immédiatement adjacente aux deux solides appelée « point triple » et que celle-ci est catalysée par deux espèces gazeuses H_2O et H_2.

De plus, comme le précise Warren [WAR86], le carbone « élémentaire » en solution reste la forme à travers laquelle tout transfert de carbone se passe dans l'alliage donc il est plus

convenable d'écrire les réactions avec l'entité $C_{Solution}$. Les deux réactions partielles solide/gaz impliquées s'écrivent ainsi:

$$Cr_2O_3 + 3H_2 = 3H_2O + 2Cr \quad \text{(I.15)}$$

$$C_{Solution} + H_2O = CO + H_2 \quad \text{(I.16)}$$

$$Cr_2O_3 + 3C_{Solution} \xrightarrow{H_2, H_2O} 3CO + 2Cr \quad \text{(I.17)}$$

Parce que cette réaction implique une phase gazeuse très locale, probablement dans une zone dont la taille est au moins un ordre de grandeur inférieure à l'épaisseur de la couche d'oxyde, Brenner nomme cette réaction : « réaction microclimat » (« microclimate reaction » en anglais) [BRE82].

A l'échelle atomique, Warren [WAR86] imagine la succession d'événements suivante :

- L'eau est momentanément formée par réaction de H_2 avec l'oxyde à travers la réaction (I.15).
- Puis l'eau réagit de préférence avec le carbone en solution pour redonner de l'hydrogène suivant la réaction (I.16) car CO est plus stable que Cr_2O_3.
- Enfin l'hydrogène dégagé par la réaction (I.16) est ensuite disponible pour réduire de nouveau la chromine et produire de l'eau.

Christ [CHR87] a étudié l'influence de H_2 et H_2O sur la « réaction microclimat ». Pour cela, il a préoxydés des échantillons d'IN617 puis il les a traités sous $He/CO/CO_2$ à haute température. La réaction de destruction d'oxyde eut lieu malgré l'absence de H_2 dans le milieu. Il en a conclu que H_2 et H_2O ne participe pas au mécanisme réactionnel. Néanmoins, la fiabilité de ce résultat peut être légitimement remis en cause puisque les niveaux résiduels de H_2 et de H_2O dans l'hélium utilisé dans son essai ne sont pas précisés et pourraient être à l'origine du déroulement de la réaction.

Christ comme Brenner appuient leur analyse sur l'existence de points triples gaz/oxyde/alliage et de pores ou fissures permettant un accès permanent des différentes espèces gazeuses à l'interface

métal/oxyde. En effet, il observe, après la réaction, des excroissances métalliques à l'intérieur de l'oxyde en contact avec l'alliage. Pour expliquer ce phénomène, il propose le mécanisme de destruction de l'oxyde présenté figure I.7 :

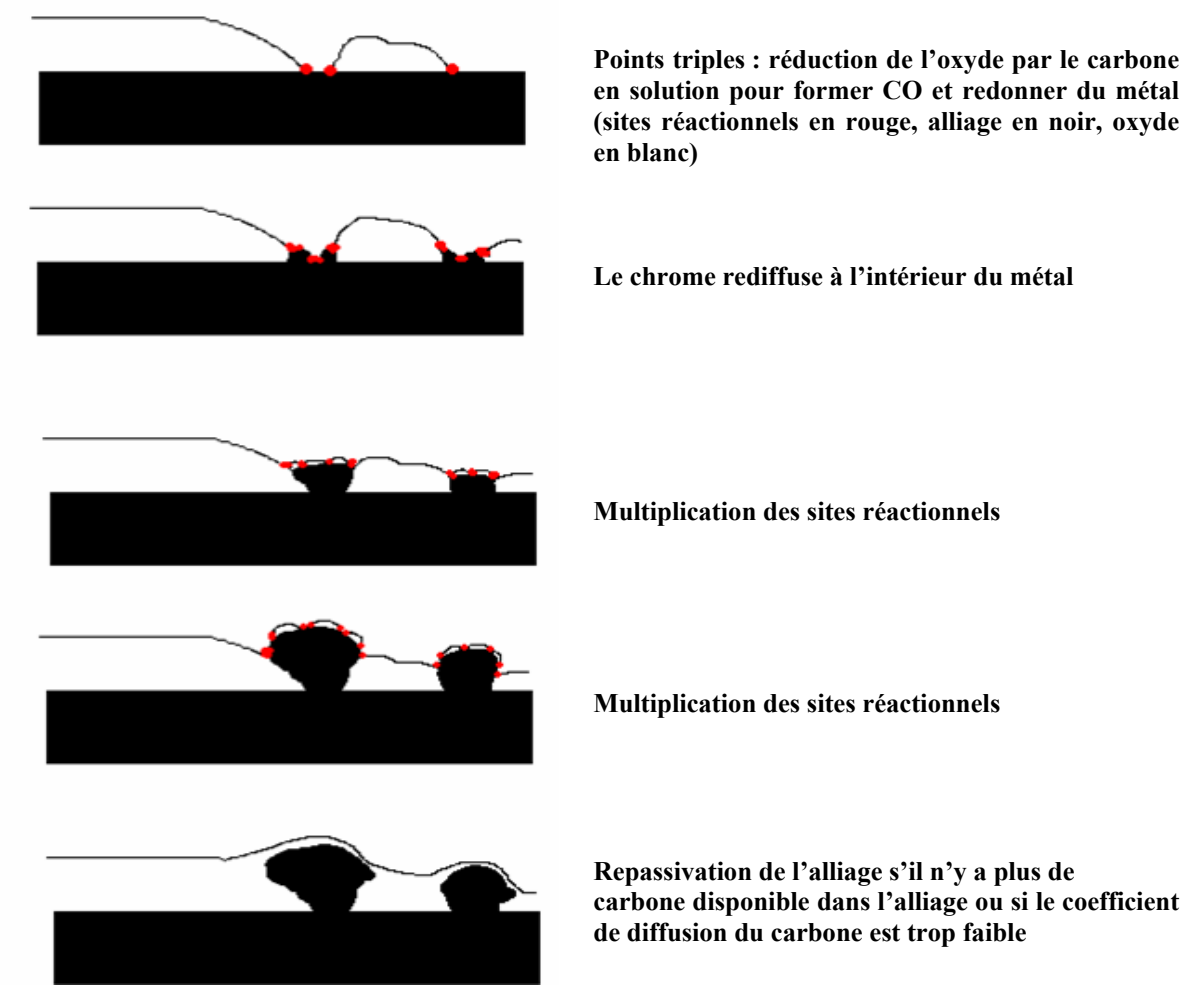


Figure I.7 : Mécanisme avancé par Christ pour la formation des protrubérances métalliques dans l'oxyde au cours de la « réaction microclimat » [CHR87].

Selon Christ [CHR87] et Warren [WAR86], pendant la destruction de l'oxyde, le métal reformé est libre de diffuser soit vers l'intérieur de l'alliage pour équilibrer la matrice sous-jacente qui aurait pu s'appauvrir, soit vers l'interface oxyde/gaz. C'est le rapport P_{CH4}/P_{H2O} dans l'hélium impur qui détermine si la réaction (I.5) est couplée à (I.1) (la surface continue à s'oxyder) ou à (I.3) (le substrat se carbure). Dans les deux cas, le caractère protecteur de la couche superficielle est perdu.

4.2. Thermodynamique de la réaction : résultats bibliographiques sur l'IN617

La réaction de destruction de la couche d'oxyde (I.5) a été particulièrement étudiée pour l'IN617, matériau prometteur pour les applications HTR. L'objectif des études était de déterminer la température de destruction de la couche d'oxyde (signalée par le début du dégagement de CO) en fonction des caractéristiques de l'atmosphère. Deux auteurs, Quadakkers [QUA85b] et Warren [WAR86] ont développé des approches thermodynamiques de la réaction (I.5).

4.2.1. Travaux de Quadakkers

Au cours de différents essais d'exposition du IN617 et d'autres alliages Ni-Cr à basse et haute température dans de l'hélium impur, Quadakkers [QUA85a] [QUA85b] a constaté une évolution de la température critique T_A en fonction de la pression partielle de monoxyde de carbone dans l'hélium. Il considère que la couche d'oxyde est purement de la chromine et que le carbone en solution et les carbures $Cr_{23}C_6$ sont en équilibre dans l'alliage. Il avance donc les deux équations réactionnelles suivantes à $T>T_A$:

$$Cr_2O_3 + 3C_{Solution} \rightarrow 3CO + 2Cr \qquad \text{(I.18)}$$

$$6C_{solution} + 23Cr = Cr_{23}C_6 \qquad \text{(I.19)}$$

En combinant l'expression des constantes d'équilibre K_{18} et K_{19} des réactions (I.18) et (I.19), on obtient la formule :

$$P_{CO} = \frac{K_{18}^{\frac{1}{3}}}{K_{19}^{\frac{1}{6}}(a_{Cr}^{\frac{27}{6}})} \qquad \text{(I.20)}$$

sous $P_{tot}=1$, avec l'activité de Cr_2O_3 prise égale à 1 et a_{Cr} l'activité du chrome en solution dans l'alliage.

En considérant que T_A est la température d'équilibre de la réaction (I.18), Quadakkers a tenté d'ajuster l'évolution de T_A en fonction de P_{CO} grâce à l'expression (I.20). En prenant les constantes réactionnelles à partir de [KUB79], la valeur de a_{Cr} qui permet de décrire au mieux le

comportement observé dans le domaine de température étudié (900-1000°C) est aux environs de 0,6-0,7 (voir figure I.8).

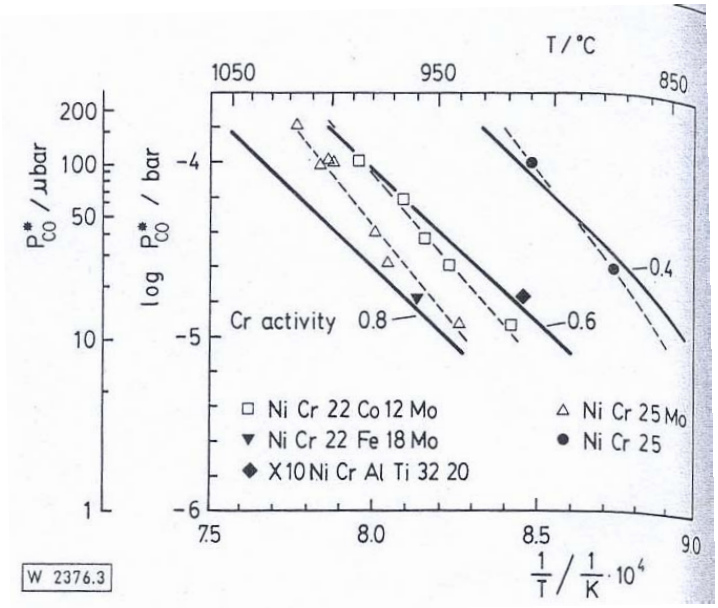


Figure I.8 : T_A expérimentales mesurées sous différentes P_{CO} pour divers alliages (points) et équilibre $Cr/Cr_2O_3/Cr_{23}C_6$ à plusieurs activités de Cr (lignes) [QUA85b]. Les alliages sont : Ni-22Cr-12Co-Mo (IN617), Ni-22Cr-18Fe-Mo (Hastelloy X), Ni-25Cr-Mo, Ni-25Cr (Nimonic 86) et X10NiCrAlTi3220 (l'alliage 800H).

Les valeurs expérimentales de l'activité du chrome dans l'alliage Ni-22Cr-12Co-Mo (IN617) et Ni-22Cr-18Fe-Mo (Hastelloy X) ont été obtenues par cellule de Knudsen couplée à un spectromètre de masse à haute température (SMHT) [HIL79] : la valeur trouvée à 950°C est d'environ 0,34. Il existe donc un décalage entre l'activité réelle en chrome dans l'alliage et l'activité apparente en chrome déduite de l'expression (I.20). Quadakkers explique cet écart par la présence dans le IN617 de carbures riches en Mo du type M_6C plus stables que les carbures $Cr_{23}C_6$ ce qui a pour conséquence directe de diminuer l'activité du carbone dans l'alliage et donc d'augmenter l'activité en Cr apparente calculée à partir de (I.20).

Pour une même P_{CO} dans l'hélium, il a également observé une variation de la température T_A en fonction de la teneur en chrome dans l'alliage. Cette variation suit parfaitement la tendance de l'expression (I.20) : la pression partielle d'équilibre de CO est inversement proportionnelle à la teneur en chrome dans l'alliage.

4.2.2. Travaux de Warren

Warren [WAR86] a également étudié la destruction de la couche d'oxyde sous He impur sur l'IN617. Il a testé l'influence de différents paramètres comme P_{CO} dans l'hélium, le

vieillissement thermique du matériau et l'étape de pré-oxydation de l'alliage à plus basse température sur la température critique T_A.

La figure I.9 présente les températures critiques obtenues par analyse de gaz sous différents mélanges d'hélium impur avec 20µbar CH_4, 450µbar H_2, 1µbar H_2O et des teneurs variables en CO pour des échantillons ayant subi différents traitements d'oxydation et de vieillissement :

- préoxydation à 900°C pendant 50-60h sous He-15µbar CO-20µbar CH_4-450µbar H_2-1µbar H_2O d'échantillons non vieillis (entre les deux lignes pointillées)
- préoxydation à 900°C pendant 50-60h sous He-15µbar CO-20µbar CH_4-450µbar H_2-1µbar H_2O d'échantillons vieillis à 950°C pendant plus de 3000h (ronds blancs avec le trait dirigé vers le haut à gauche)
- préoxydation à 900°C pendant 50-60h sous hélium riche en CO : He-70µbar CO-20µbar H_4-450µbar H_2-1µbar H_2O (ronds blancs avec le trait dirigé vers le haut à droite)

Les résultats de la figure I.8 pour le IN617 [QUA85b] y sont également portés (ronds noirs).

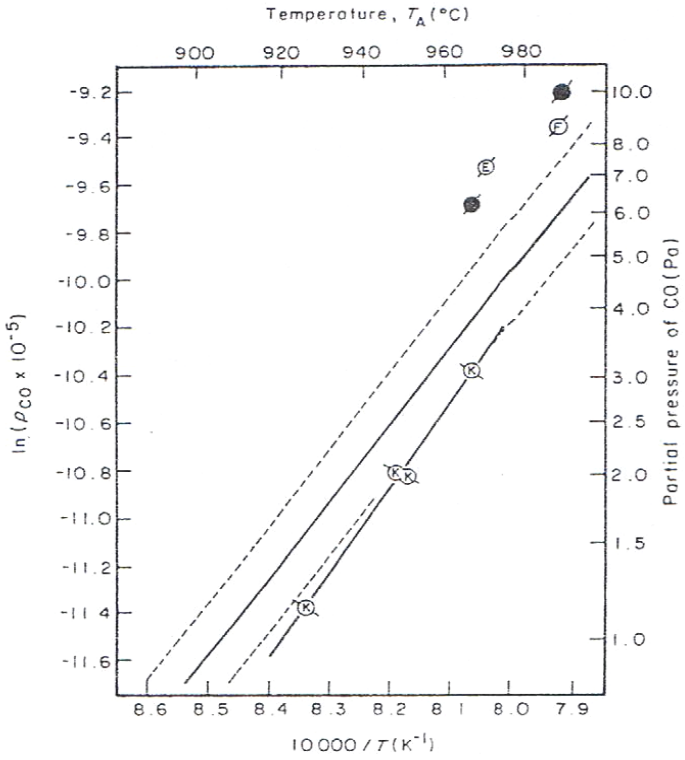


Figure I.9 : températures critiques T_A expérimentales en fonction du log de P_{CO} pour différentes atmosphères et pour le IN617 à l'état de réception ou vieilli. Le trait encadré de lignes en pointillés correspond à l'évolution moyenne de T_A pour des échantillons non vieillis ayant subi une préoxydation à 900°C sous He impur avec 15 µbar de CO.
Les ronds blancs (trait dirigé vers le haut à droite) correspondent aux T_A pour des échantillons préoxydés sous fort P_{CO} (70 µbar).
Les ronds blancs (trait dirigé vers le haut à gauche) correspondent aux T_A pour des échantillons vieillis à 950°C pendant 3000h ou plus.
Les ronds noirs correspondent aux T_A de la figure I.8 trouvées par Quadakkers [QUA85b]

A l'instar de Quadakkers, Warren pose que T_A est la température d'équilibre de la réaction (I.18) et il se réfère à la formule (I.20). Il suppose en outre que l'activité en chrome dans l'IN617 est égale à 0,77 d'après des résultats de Peignier sur des alliages Ni-Fe-Cr [PEI78] et prend pour K_{18} et K_{19} les valeurs de [KUB79]. Warren signale que l'évolution de la température T_A est finalement bien décrite, en première approximation, si l'on considère dans (I.20) l'activité en carbone de l'alliage revenu (« fully solution annealed »), c'est-à-dire non pas $a_{Csolution}$ à T_A comme le fait Quadakkers [QUA85a] [QUA85b] mais à la température de solvus des carbures $Cr_{23}C_6$ (1200°C environ).

Pour les échantillons vieillis à hautes températures (950°C, t>3000 h), les points T_A expérimentaux semblent se rapprocher des T_A théoriques du système en équilibre avec les carbures $Cr_{23}C_6$ à 950°C.

Enfin, les échantillons préoxydés sous He-70CO-20CH_4-450H_2-1H_2O (teneurs en µbar), se comporteraient plutôt comme un système en équilibre avec des carbures de stœchiométrie Cr_7C_3.

Nous montrerons par la suite que certaines hypothèses sont trop réductrices voire erronées. Cependant, cette approche a le mérite de pointer le rôle de l'activité en carbone sur la valeur de T_A.

4.2.3. Bilan sur les deux approches

Quadakkers et Warren tentent d'associer les valeurs de T_A trouvées expérimentalement à l'équilibre thermodynamique de la réaction (I.18). Pourtant, ils n'ont pu parvenir à une description satisfaisante par manque d'informations sur le système à considérer et sur les données thermodynamiques associées. Les grandeurs thermodynamiques concernant les alliages complexes font très souvent défaut. a_{Cr} et $a_{Csolution}$ apparaissent comme des facteurs déterminants pour la réaction (I.18). Ces deux paramètres sont liés. En effet, l'activité en chrome influe sur l'activité en carbone car le Cr participe aux carbures qui imposent $a_{Csolution}$ selon (I.19). a_{Cr} est mal connue. Pour preuve pour l'alliage IN617, Warren utilise une valeur de 0,77 [PEI78] alors que Quadakkers reprend la valeur mesurée par SMHT par Hilpert [HIL79], environ 0,34 à 950°C. Une étude approfondie et rigoureuse des données thermodynamiques des alliages est donc nécessaire.

Chapitre II

Matériaux et Techniques expérimentales

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrirons, dans un premier temps, la microstructure des matériaux soumis aux essais de corrosion : le Haynes 230® qui est l'objet principal de cette étude et les alliages « modèles » de composition simplifiée par rapport à la nuance commerciale qui ont été synthétisés pour lever des interrogations ponctuelles sur les phénomènes mis en jeu lors de la corrosion. Nous exposerons aussi l'évolution microstructurale du Haynes 230® au cours d'un maintien à haute température afin de distinguer les changements liés au vieillissement thermique et les effets propres à la corrosion.

Ensuite, nous présenterons les deux dispositifs pour essais de corrosion, CORALLINE et CORINTH, qui doivent répondre à des conditions sévères d'atmosphères (pas d'O_2 et une teneur en vapeur d'eau contrôlée de l'ordre du µbar). Nous détaillerons les conditions expérimentales (température, composition du gaz, débit, …) et nous insisterons sur les performances des boucles.

Enfin, de nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées au cours de la thèse pour caractériser la surface et le cœur des échantillons après essai. Le paragraphe 5 exposera le principe de fonctionnement de ces différentes techniques. Certaines sont classiques - Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Transmission (MET), Spectrométrie d'émission d'ions secondaires (SIMS) - et d'autres plus originales - Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL), Spectrométrie de masse à décharge luminescente (GDMS), cellules de Knudsen couplées à un Spectromètre de Masse à Haute Température (SMHT) -.

2. Matériaux industriel et « modèles »

2.1. Tableau de composition des alliages

% massique	Ni	Cr	W	Mn	Fe	Mo	Al	Si	Co	Ti	Cu	La	S	C
Haynes 230® (certificat de réception)	base	21,76	14,21	0,50	1,41	1,30	0,30	0,39	0,18	0,10	0,01	0,019	0,002	0,100
Haynes 230® (analyse ICP[11])	base	22	14,7	0,52	1, 31	1,30	0,38	nd[12]	0,2	0,09	0,02	0,005	nd[2]	0,105[13]
Ni-22Cr-14W-0,1C	base	22	14	/	/	/	/	/	/	/	/	/	<0,001[14]	0,103[13]
Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C	base	22	14	0,52[15]	/	/	/	/	/	/	/	/	<0,001[14]	0,101[13]
Ni-18Cr-14W-0,1C	base	18	14	/	/	/	/	/	/	/	/	/	<0,001[14]	0,103[13]
Ni-22Cr-14W	base	22	14	/	/	/	/	/	/	/	/	/	<0,001[14]	0,001[14]

Tableau II.1 : Composition en % massique du Haynes 230® et des alliages modèles.

Les analyses des éléments du Haynes 230 (excepté le carbone) ont été réalisées par **ICP-AES** après mise en solution par attaque acide. En raison du mode de mise en solution par l'acide fluorhydrique, le Si n'a pu être dosé car il se volatilise sous forme de fluorures de silicium. Ces analyses ont été réalisées au *CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/LRSI*.

Le carbone a été analysé par **LECO®.** Cette technique consiste en une fusion entre 1000°C et 2000°C selon les matériaux sous un courant d'O_2. Le gaz en sortie est analysé par spectromètre d'absorption dans l'infrarouge pour déterminer la quantité de CO_2 dégagée. On en déduit le pourcentage massique global contenu dans le matériau.

[11] Incertitude de mesure = 3%
[12] nd = non dosé
[13] Analyse par LECO® CS 444 LS effectuée au *CEA/DEN/DANS/DPC/SECR/LSRM*
[14] Analyse par LECO® CS 444 LS effectuée au *Centre SMS de l'Ecole des Mines de St Etienne*
[15] Analyse par Fluorescence X effectuée au *Centre SMS de l'Ecole des Mines de St Etienne*

2.2. Le Haynes 230®

Une analyse détaillée et complète par MET des carbures présents dans le Haynes 230® à l'état de réception et après vieillissement à différentes températures et différents temps est présentée en ***Annexe A***. Ici ne sont reportées que les principales conclusions de cette étude.

2.2.1. Caractérisation de la microstructure à l'état de réception

Le Haynes 230® a été fourni par Haynes International® sous forme d'une plaque de 1 cm d'épaisseur. Une remise en solution de la plaque pendant 10 min à 1230°C suivie d'une trempe à l'eau a été effectuée au CEA. La figure II.1 présente la microstructure de l'alliage révélée par acide oxalique. La taille des grains est d'environ 30 à 100 µm. De gros carbures riches en tungstène de type M_6C, de diamètre pouvant atteindre plus de 10 µm, sont présents à cœur des grains et aux joints de grains de l'alliage. Ces carbures qui se forment durant la solidification de l'alliage sont alignés probablement selon la direction de laminage [KLA01].

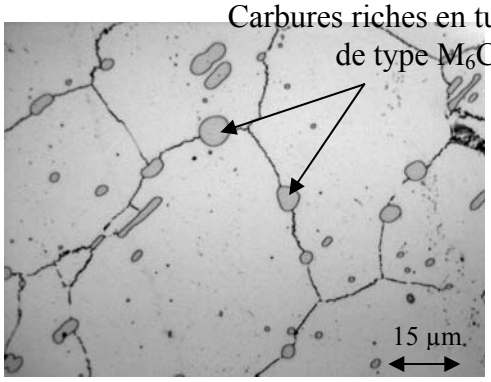


Figure II.1 : Microstructure du Haynes 230® à l'état de réception en microscopie optique.

La figure II.2 présente une image obtenue par MEB de l'alliage en contraste d'électrons rétrodiffusés. Elle met également en évidence les gros carbures riches en tungstène (en blanc).

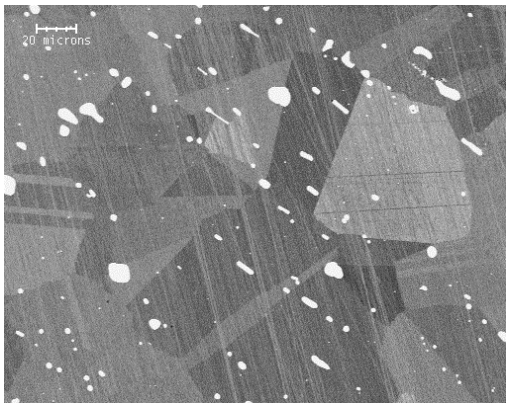


Figure II.2 : Image MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés du Haynes 230® mettant en évidence les gros carbures riches en tungstène.

L'observation des joints de grains par MET révèle la présence de petits carbures de type $M_{23}C_6$ (diffraction électronique). Ces carbures sont néanmoins en très faible quantité à l'état de réception.

La composition moyenne des éléments M des carbures M_6C et $M_{23}C_6$ est présentée dans le tableau II.2.

% atomique	Ni	Cr	W	Mo	Fe
M_6C	36	27	**30**	6	1
$M_{23}C_6$	14	**74**	8	4	/
matrice	68	27	3	1	2

Tableau II.2 : Composition atomique moyenne des carbures et de la matrice (sans le carbone) présents dans le Haynes 230®.

2.2.2. Caractérisation de la microstructure à l'état vieilli

Après vieillissement à 900°C pendant 25 h sous He impur (essai He-ox-25a, voir tableau II.ox des essais), on observe que de fins carbures riches en Cr et de structure $M_{23}C_6$ précipitent abondamment dans tout l'alliage :

- dans les joints de grains de l'alliage
- autour des gros carbures originels M_6C
- à cœur des grains

La précipitation de carbures $M_{23}C_6$ à haute température dans le Haynes 230® a également été observée après vieillissement sous vide à 850 et 950°C par le *DRT/LITEN/DTEN/S3ME* du CEA de Grenoble. Une étude détaillée de la nature, de la morphologie et des sites de précipitation des carbures est présentée dans l'***Annexe A.***

2.3. Les alliages « modèles »

Quatre alliages « modèles » de composition simplifiée par rapport à celle du Haynes 230® ont été synthétisés ***au centre SMS de l'Ecole des Mines de St Etienne*** : Ni-22Cr-14W-0,1C, Ni-22Cr-14W, Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C, Ni-18Cr-14W-0,1C. Leur composition est donnée dans le tableau II.1.

2.3.1. Synthèse des alliages

Les alliages ont été synthétisés en plusieurs étapes :

- **Fusion en nacelle froide par champ électromagnétique** d'un lingot de Ni-30Cr auquel on ajoute des billes de nickel pur et des barres de tungstène pour obtenir la composition voulue en nickel, chrome et tungstène. Une fois le mélange obtenu, on ajoute les autres éléments mineurs (C, Mn) pour obtenir la composition finale des alliages. A la sortie de cette étape, nous avons un alliage sous forme de lingot d'environ 1 kg.
- **Forgeage à 1260°C puis martelage rotatif** pour obtenir une barre de section 18 mm. Pour les nuances au carbone, une zone décarburée a été observée en surface de la barre.
- Pour cette raison, **usinage à froid** de ces barres pour diminuer la section à 15,3 mm et éliminer cette zone décarburée.
- Enfin, **traitement thermique** des barres d'alliages au carbures sous argon: *une première étape* à 1325-1350°C pour supprimer la microstructure dendritique et mettre tous les carbures en solution (il a été observé qu'il fallait une température > 1275°C) puis *une seconde étape* à 1100-1150°C pour refaire précipiter les carbures de manière homogène dans l'alliage. L'alliage est enfin trempé à l'eau. Les durées de chaque étape ont fait l'objet d'optimisation pour obtenir la bonne structure (précipitation homogène des carbures et tailles des grains pas trop élevées).

Le tableau II.3 présente les traitements thermiques effectués sur chacun des alliages.

Alliage « modèle »	Traitement thermique
Ni-22Cr-14W-0,1C	1350°C-10h puis 1100°C-14h
Ni-18Cr-14W-0,1C	1325°C-2h puis 1150°C-48h
Ni-22Cr-14W	aucun
Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C	Traitement thermique effectué, après la fusion, sur tout le lingot : 1350°C-22h, trempe à eau puis forgeage-martelage à 1260°C

Tableau II.3 : Traitement thermique effectué sur chacun des quatre alliages « modèles ».

2.3.2. Caractérisation de la microstructure

La figure II.3 présente la microstructure de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C.

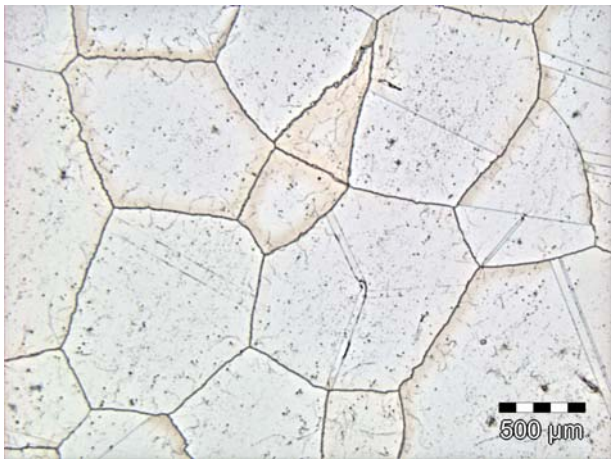


Figure II.3 : Microstructure de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C après le traitement thermique exposé dans le tableau II.3.

La microstructure est homogène. On observe néanmoins une taille de grains importante (de l'ordre du millimètre) et une forte précipitation intergranulaire des carbures. La nature des carbures a été révélée par DRX : il s'agit de $M_{23}C_6$ de paramètre de maille 10,74 Angstrom à comparer avec un paramètre de maille de 10,66 Angstrom pour les carbures de chrome $Cr_{23}C_6$. F. J. Franck et al. [FRA82] expliquent que l'incorporation de tungstène (et de molybdène) dans les carbures entraîne une expansion du paramètre de maille. Un calcul théorique du paramètre de maille de la structure $Cr_{21}(W,Mo)_2C_6$ donne une valeur approximativement de 10,75 Angstroms. Contrairement à l'alliage commercial Haynes 230®, aucun gros carbure de type M_6C riche en tungstène n'a été observé.

La microstructure est identique pour l'alliage Ni-18Cr-14W-0,1C. L'alliage Ni-22Cr-14W n'a pas été traité thermiquement mais présente aussi une microstructure à gros grains (sans carbure).

Pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C, un processus de synthèse « inversé » a été effectué afin de limiter le grossissement des grains de l'alliage. Il consiste à faire le traitement à 1350°C directement sur le lingot pour faire disparaître la structure dendritique. Les grains ont, à ce stade, grossi mais le forgeage-martelage consécutif permet une recristallisation de l'alliage.
La figure II.4 présente la microstructure finale de l'alliage.

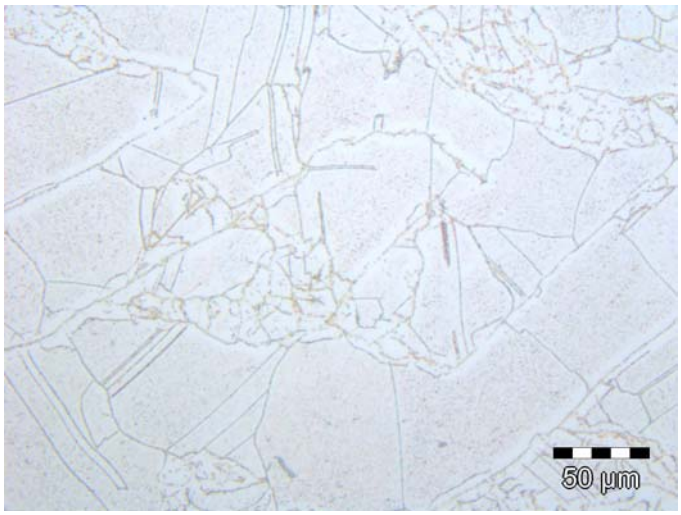


Figure II.4 : Microstructure de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C après le traitement thermique exposé dans le tableau II.3.

On observe, en effet, une taille de grains moins importante (50-100 µm) et une précipitation fine de carbures. Néanmoins, la recristallisation de l'alliage est partielle. Par ailleurs des zones dépourvues de carbures sont visibles à proximité des joints.

3. Dispositif expérimental

3.1. CORALLINE

Le dispositif expérimental CORALLINE ainsi qu'un schéma du montage sont présentés en ***Annexe B***. Il permet d'effectuer des essais de corrosion à haute température avec un contrôle de la composition du gaz en entrée et en sortie de four grâce à un Chromatographe en Phase Gazeuse (CPG) muni d'un détecteur à hélium dont la limite de détection est de 0,1ppm et la précision de 2% (de marque Orthodyne®).
Il s'agit d'assurer que les échantillons sont exposés à un milieu caractéristique du VHTR à savoir :

- Absence complète d'O_2 dans le mélange gazeux
- Une teneur faible en vapeur d'eau (de l'ordre du ppm)
- Des concentrations en impuretés CO, CH_4 et H_2 du ppm à la centaine de ppm.

La composition des gaz doit être constante au cours de l'essai. Ces conditions sont difficiles à réaliser dans des dispositifs expérimentaux « classiques » qui connaissent dans la plupart des cas des « microfuites » au niveau du raccord des différents tuyaux et de la perméation de gaz à travers les tuyaux. Ces fuites n'ont en général pas d'incidence car elles sont de l'ordre du ppm dans une phase gazeuse de composition minimale de l'ordre du %. Pour le milieu VHTR, par contre, elles ont des conséquences importantes puisque les impurétés dans l'hélium sont également de l'ordre du ppm. Pour ces raisons, sur CORALLINE, tous les tuyaux sont électropolis et les joints utilisés sont en nickel ce qui assure une étanchéité parfaite. L'ouverture et la fermeture des réacteurs en quartz est minimisée pour éviter toute entrée d'air et de pollution. Des bouteilles de mélanges d'hélium de composition voulue en CO, CH_4 et H_2 sont fournis par MESSER®. Les teneurs en impuretés circulant dans les fours sont contrôlées par Chromatographie en Phase Gazeuse.
La teneur en vapeur d'eau dans la phase gazeuse est mesurée en entrée de four par un hygromètre capacitif Panametrics® : la précision du point de rosée est donnée à ± 3°C et la limite de détection est de -110°C. Cette teneur n'est pas contrôlée et dépend de la vapeur d'eau résiduelle dans les bouteilles et désorbée par les tuyaux du circuit. La teneur en vapeur d'eau mesurée est probablement inférieure à la valeur réelle dans le gaz de part la précision de l'appareil de mesure et la possibilité d'entrée de vapeur d'eau dans le four lors de l'ouverture des réacteurs.
Cette installation est utilisée pour tous les essais d'oxydation d'échantillons de Haynes 230® à 900°C et à 980°C sous He impur sauf pour les essais en deux étapes avec les espèces marquées $^{13}C^{18}O$ (voir tableau des essais II.ox et II.des).

3.2. CORINTH

Une photo de cette installation est présentée en ***Annexe B***. Cette installation est très complète pour des essais de corrosion sous gaz à haute température. Contrairement à CORALLINE, elle permet d'injecter un mélange gazeux de la composition de notre choix grâce à un système de dilution par débitmètre massique de bouteilles contenant chacune une impureté dans un flux principale d'hélium pur. Les teneurs en impuretés du mélange peuvent être mesurées en entrée et

en sortie de four par un Chromatographe en Phase Gazeuse muni d'un détecteur à hélium (de marque Orthodyne® également).

Un des principaux atouts de ce dispositif est que, contrairement à CORALLINE, il est possible de moduler la teneur en eau dans le mélange gazeux. Cette option est rendue possible par une dilution, dans le flux gazeux principal, d'hélium enrichi en eau par un bain thermostaté couvrant la gamme de température [80°C,-20°C]. Il est également possible d'envoyer un gaz « très sec » grâce à la présence d'un cryostat refroidissant à -110°C.

La quantité de vapeur d'eau présente dans le mélange est mesurée très précisément en sortie et en entrée de four par un hygromètre à miroir de modèle S4000TRS de chez Michell Instruments®. La précision est de 0,1°C et la limite de détection de -100°C.

Cette installation a été montée et optimisée durant cette thèse. Elle a été principalement utilisée pour les essais d'oxydation en deux étapes : la première étape étant sous He-H_2O/H_2 et la seconde sous He-$^{13}C^{18}O/H_2$ très sec (voir tableau des essais II.ox).

4. Essais de corrosion

4.1. Essais « types »

Les essais sont réalisés à pression atmosphérique. Avant le démarrage de l'essai, les fours sont balayés par de l'hélium pur pendant plusieurs jours jusqu'à ce que la teneur en O_2 dans le gaz soit inférieure à 0,1µbar et que la teneur en vapeur d'eau soit inférieure à 10 ppm.

L'essai « type » d'oxydation des alliages est présenté sur la figure II.5. Les essais sont présentés dans le tableau II.ox.

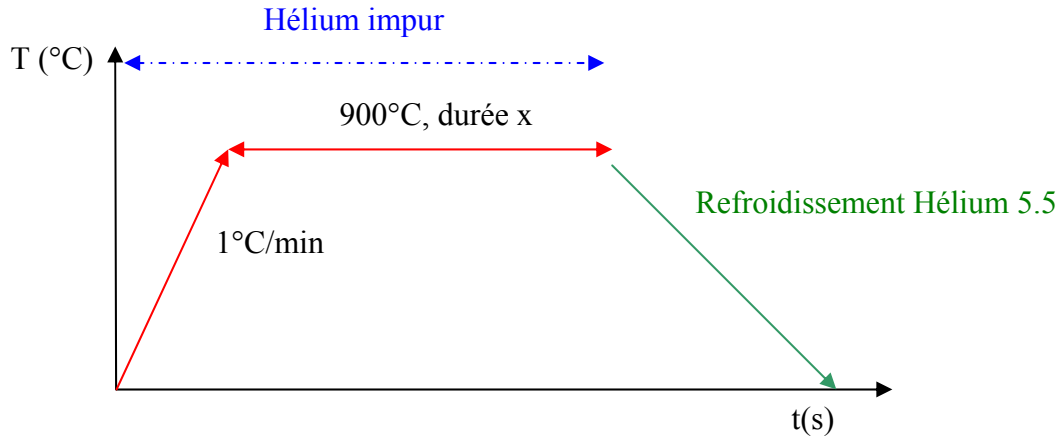


Figure II.5 : Essai « type » d'oxydation des alliages

Les échantillons sont montés en température à 900°C sous He impur à 1°C/min puis maintenus pendant une durée variable dépendant de l'essai. Pour la majorité des essais, cette durée est de 25 h. Puis, ils sont refroidis sous He impur à la vitesse naturelle de descente en température du four (environ 7,5°C/min).

L'essai « type » de destruction de la couche d'oxyde à la surface des alliages est présenté sur la figure II.6. Les essais sont présentés dans le tableau II.des.

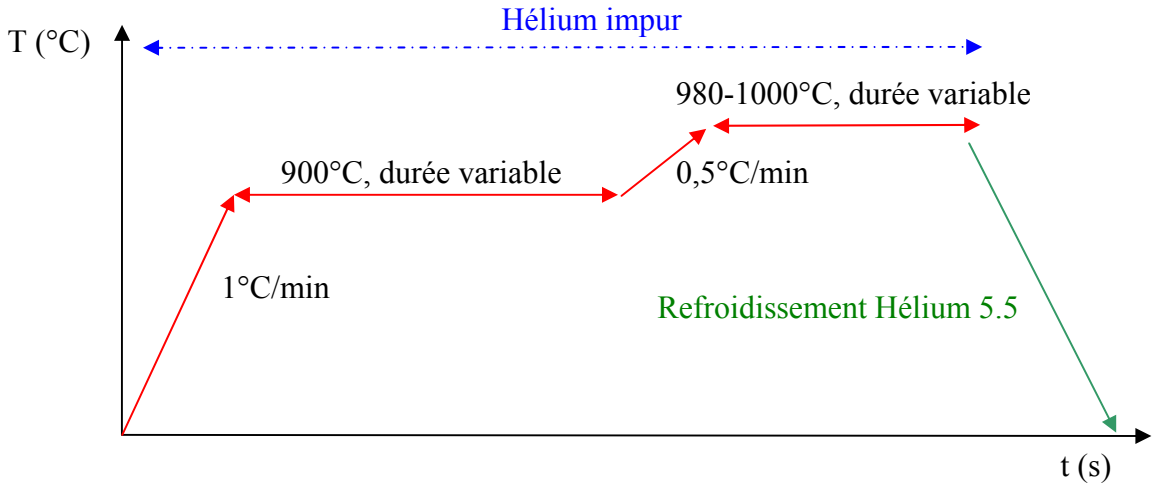


Figure II.6 : Essai « type » de destruction de couche d'oxyde à la surface des alliages.

Après le maintien à 900°C, les échantillons sont portés à 980°C ou 1000°C à une vitesse de 0,5°C/min puis ils sont maintenus pendant un temps variable (majoritairement 20 h). Ils sont enfin refroidis selon le même protocole que durant les essais d'oxydation.

Les échantillons utilisés dans les différents essais de corrosion sont des coupons rectangulaires de 25 mm de long, 15 mm de large et 1,8 mm d'épaisseur. Ils sont polis progressivement par SiC ou Al_2O_3 jusqu'à l'état de surface « miroir » qui est obtenu au moyen de suspensions de diamant à 1 µm. Ensuite, ils sont nettoyés, dégraissés en mélange acétone-alcool dans un bain à ultrasons, séchés puis finalement pesés.

Dans ces essais, deux échantillons d'alliage Haynes 230® ou « modèle » sont suspendus sur une nacelle en quartz (selon la disposition présentée sur la figure II.5) puis placés dans le réacteur.

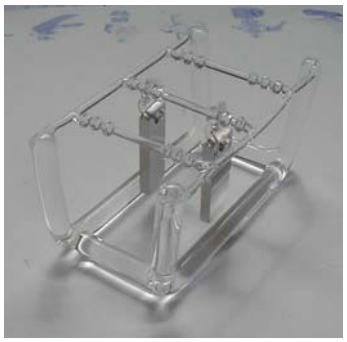


Figure II.5 : Echantillons suspendu sur une nacelle en quartz.

Positionner deux échantillons dans le réacteur permet à la fois de tester la reproductibilité des résultats et d'augmenter la surface réactionnelle avec les espèces gazeuses ce qui rend plus facilement mesurable le phénomène par CPG.

Par ailleurs, les placer selon cette configuration, l'un à côté de l'autre, permet d'éviter tout effet d'« écrantage » vis-à-vis du mélange gazeux (le flux de gaz arrivant de la gauche en bas vers la droite en haut sur la figure II.5).

Le débit gazeux d'hélium impur utilisé dans les essais est de 10L/h (sauf cas contraire) ce qui implique que le flux gazeux dans le réacteur est en régime laminaire (voir ***Annexe C*** pour détail du calcul).

Enfin, comme pour tout essai de corrosion, il convient de s'assurer que la vitesse de réaction des espèces gazeuses n'est pas limitée par leur appauvrissement dans le mélange. Cette précaution est d'autant plus importante ici que l'atmosphère VHTR contient de très faibles teneurs en impuretés (du ppm à la dizaine de ppm) et que donc les espèces gazeuses peuvent se retrouver en défaut. Le calcul, présenté en ***Annexe C***, montre que la quantité d'espèces totale ayant circulé durant la durée totale des essais est plus importante que la quantité des espèces ayant réagi. Ce calcul reste global et ne suffit pas à montrer que le transport des espèces gazeuses vers la surface n'est pas limitant à tout instant : il ne prend en compte ni la variation de vitesse de réaction au cours de l'essai ni le fait que dans un régime laminaire la diffusion vers l'interface peut être trop lente pour que la teneur en réactif à l'interface métal/gaz soit identique à celle du gaz loin des interfaces. Néanmoins, il garantit que, même s'il existe un temps transitoire en début d'essai où le flux peut être limitant dans le processus réactionnel, à plus long terme, il ne contrôle plus la vitesse de formation de la couche d'oxyde.

4.2. Tableaux des essais réalisés pour les chapitre III et IV

Tableau II,ox : Essais réalisés lors de l'étude du comportement à 850-900°C du Haynes 230® et des alliages « modèles » sous He impur (exposés dans le chapitre III).

Essais d'oxydation Chapitre III	*Etape 1*							*Etape 2*							Matériaux	Débit (l/h)
	Atmosphère (µbar)				*Température (°C)*	*Durée (h)*	*Conditions de montée en température*	*Atmosphère (µbar)*				*Température (°C)*	*Durée (h)*	*Conditions de descente en température*		
Nom de l'essai	***CO***	***CH_4***	***H_2***	***H_2O***				***CO***	***CH_4***	***H_2***	***H_2O***					
He-ox-25a	49±1	21±0,4	195±4	4	900	25	Sous mélange (1°C/min)	/	/	/	/	/	/	Sous He pur	Haynes 230®	10
He-ox-25b	49±1	21±0,4	195±4	1,6	900	25	Sous mélange (1°C/min)	/	/	/	/	/	/	Sous He pur	Haynes 230®	10
He-ox-25c	49±1	21±0,4	195±4	1,8	900	25	Sous mélange (1°C/min)	/	/	/	/	/	/	Sous He pur	Haynes 230®	10
He-ox-6	22±0,4	18,9±0,4	196±4	1,5	900	6	Sous hélium pur (7,5°C/min)	/	/	/	/	/	/	Sous He pur	Haynes 230®	15
He-ox-25d	49±1	20,5±0,4	196±4	1,5	900	25	Sous mélange (1°C/min)	/	/	/	/	/	/	Sous He pur	Ni-22Cr-14W-0,1C	10
He-ox-25e	51±1	19,7±0,4	197±4	1,5	900	25	Sous hélium pur (7,5°C/min)	/	/	/	/	/	/	Sous He pur	Ni-22Cr-14W-0,1C	10
He-ox-25f ($^{13}C^{18}O$)	55±1,1	/	200±4	1	900	25	Sous mélange (1°C/min)	/	/	/	/	/	/	Sous He pur	Haynes 230®	50 (CH)[16]
He-ox-25g	22±0,4	18,9±0,4	196±4	1	900	25	Sous mélange (1°C/min)	/	/	/	/	/	/	Sous He pur	Haynes 230®	10
He-oxseq-850-48-1	/	/	2000±40	80-100	850	48	Sous hélium pur (7,5°C/min)	/	/	/	/	/	/	Sous He pur	Haynes 230® + alliages modèles	50 (CH)
He-oxseq-850-48-12 ($^{13}C^{18}O$)	/	/	2000±40	80-100	850	48	Sous hélium pur (7,5°C/min)	50±1	/	2000±40	<0,1	850	48	Sous He pur	Haynes 230® + alliages modèles	50 (CH)
He-ox-14000H_2O/H_2-6	/	/	10130	14000	900	6	Sous hélium pur (7,5°C/min)	/	/	/	/	/	/	Sous He pur	Haynes 230®	10
He-ox-14000H_2O/H_2-70	/	/	10130	14000	900	70	Sous hélium pur (7,5°C/min)	/	/	/	/	/	/	Sous He pur	Haynes 230®	10
He-ox-43000H_2O/H_2-25	/	/	10130	43000	900	25	Sous hélium pur (7,5°C/min)	/	/	/	/	/	/	Sous He pur	Haynes 230®	15

[16] Boucle expérimentale CORINTH

Tableau II.des : Essais réalisés lors de l'étude de la destruction de la couche d'oxyde sur Haynes 230® et les alliages « modèles » sous He impur (exposés dans le chapitre IV).

Essais de destruction de couche d'oxyde Chapitre IV	*Etape 1*							*Etape 2*							*Matériaux*	*Débit (l/h)*
	Atmosphère(µbar)				*Température (°C)*	*Durée (h)*	*Conditions de montée en température*	*Atmosphère (µbar)*				*Température (°C)*	*Durée (h)*	*Conditions de montée en température*		
Nom de l'essai	*CO*	*CH_4*	*H_2*	*H_2O*				*CO*	*CH_4*	*H_2*	*H_2O*					
He-ox-25b-des-20a	49±1	21±0,4	195±4	1,6	900	25	Sous mélange (1°C/min)	49±1	21±0,4	195±4	1,6	980	20	Sous mélange (0,5°C/min)	Haynes 230®	10
He-ox-25-des-20b	22±0,4	/	196±4	1	900	25	Sous mélange (1°C/min)	22±0,4	/	196±4	1	1000	20	Sous mélange (0,5°C/min)	Haynes 230®	10
He-ox-25-des-6	22±0,4	19,2±0,4	200±4	0,4	900	25	Sous mélange (1°C/min)	22±0,4	19,2±0,4	200±4	0,4	980	6	Sous mélange (0,5°C/min)	Haynes 230®	10
He-ox-25-des-20c	22,4±0,4	19,2±0,4	198±4	0,8	900	25	Sous mélange (1°C/min)	22,4±0,4	21,1±0,4	198±4	0,8	980	20	Sous mélange (0,5°C/min)	Haynes 230®	10
He-ox-25-des-184	54,4±1	/	189±4	0,6	900	25	Sous mélange (1°C/min)	54,4±1	/	189±4	0,6	980	170	Sous mélange (0,5°C/min)	Haynes 230®	10
He-ox-25-des-20e	6,1±0,1	20±0,4	205±4	5	900	25	Sous mélange (1°C/min)	6,1±0,1	20±0,4	205±4	5	980	20	Sous mélange (0,5°C/min)	Haynes 230®	10
He-ox-25g	21±0,4	18±0,4	196±4	0,5	900	25	Sous mélange (1°C/min)	/	/	/	/	/	/	/	Ni-22Cr-14W-0.1C	10
He-ox-25g-des-3 (a et b)	21±0,4	18±0,4	196±4	5	900	25	Sous mélange (1°C/min)	21±0,4	18±0,4	196±4	5	1050	3	Sous mélange (0,5°C/min)	Ni-22Cr-14W-0.1C (a) et Ni-22Cr-14W (b)	10
Hepur-20	/	/	/	4-5 µbar	980	20	Sous He pur (12°C/min)	/	/	/	/	/	/	/	Haynes 230®	10
He-ox-29-des-Hepur-20	21±0,4	18±0,4	196±4	≅ 10µbar	900	29	Sous mélange (1°C/min)	/	/	/	/	980	20	Sous He pur	Haynes 230®	10
Ar- H_2/H_2O-ox-25-des-20	Ar – 1%H_2/33500µbarH_2O				900	25	Sous mélange (1°C/min)	6,1±0,1	20±0,4	205±4	2,5	980	20	Sous He pur	Haynes 230®	10

5. Techniques d'analyse

5.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les analyses DRX ont été réalisées au *CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/LRSI* avec la collaboration de A. Chénière sur un modèle X'Pert MPD de chez Panalytical avec un rayonnement K-α du Cobalt. Il est possible d'effectuer des analyses en mode $\theta/2\theta$ et en mode rasant.

5.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les images MEB des échantillons ont été effectuées sur un LEO 1525 muni d'un canon à émission de champ au *CEA/DEN/DANS/DMN/SRMP* avec la collaboration de P. Bonaillie.

5.3. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les analyses MET ont été réalisées à *l'Université Paul Sabatier de Toulouse* sur un JEOL 2010 muni d'un détecteur EDS avec la collaboration de M. C. Lafont.

5.4. Spectrométrie d'émission d'ions secondaires (SIMS)

Les analyses SIMS ont été effectuées sur un modèle Cameca Riber MIQ256 à *l'Institut Carnot de Bourgogne* avec la collaboration de O. Heintz et S. Chevalier. Un faisceau d'ions primaires Ar^+ d'intensité 10 nA sont accélérés sous une tension de 10 kV et bombarde une surface d'échantillon de 95*132 μm^2 sous un angle d'incidence 45°. Le spectre obtenu représente l'évolution du nombre de coups associé à chaque masse analysée en fonction de la durée d'exposition au faisceau, proportionnelle à la profondeur abrasée.

5.5. Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)

Les analyses ont été effectuées au *CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/LRSI* sur un modèle de Jobin-Yvon® JY50S-GDS avec la collaboration de M. Tabarant. Mal connue et, il me semble, trop peu utilisée par notre famille scientifique, nous allons rappeler brièvement son fonctionnement.

La SDL permet l'analyse de pratiquement tous les éléments de la classification périodique, y compris l'oxygène et l'hydrogène, provenant de matériaux conducteurs ou isolants. Cette méthode s'avère très performante lorsqu'elle est appliquée à l'analyse de matériaux métalliques, que ce soit pour des analyses quantitatives à cœur ou pour la détermination de profils de concentration des éléments présents à la surface des matériaux, qu'ils soient majoritaires ou sous forme de traces (ppm). En effet, il est aujourd'hui possible en prenant toutes les précautions nécessaires quant à la démarche à suivre de quantifier les profils de concentration, aussi bien sur l'échelle des profondeurs (phénomènes de pulvérisation), que sur l'échelle des concentrations (phénomènes liés à l'émission lumineuse dans le plasma).

Cette méthode permet d'éroder la surface de l'échantillon de façon uniforme et plane selon le phénomène de pulvérisation cathodique. Le principe de pulvérisation cathodique consiste en l'application d'une différence de potentiel entre l'anode de la lampe et la surface de l'échantillon (cathode) sous une pression d'argon contrôlée. Les ions positifs générés par le plasma ainsi formé bombardent l'échantillon, lui arrachent des atomes qui se trouvent alors excités dans ce même plasma, puis émettent de la lumière lorsqu'ils reviennent à leur état initial. Cette lumière est caractéristique de la nature de l'élément, elle est en relation linéaire avec la concentration de ce dernier [TEC93] (aller sur le site www.glow-discharge.com pour plus d'informations).

Cette technique a été très largement utilisée au cours de cette thèse car elle permet notamment d'obtenir des **profils de carbone** quantifiés à la surface des échantillons avec une très bonne sensibilité (environ 30 ppm) et sur une profondeur allant de quelques nanomètres à 150 µm (voire plus).

L'anode utilisée fait 6 mm de diamètre (ce qui peut être une contrainte pour les échantillons car il faut une surface importante). Avant chaque analyse, un étalonnage de l'appareil est effectué grâce à 5-6 alliages « étalons » de composition proche de nos alliages. L'étalonnage final est effectué sur un échantillon de Haynes 230® n'ayant pas subi d'essai et dont on connaît parfaitement la composition (par analyse ICP-AES et LECO®). Ce travail permet d'obtenir une relation entre l'intensité lumineuse d'un élément et sa concentration dans l'alliage. La tension V et l'intensité I sont optimisées afin d'avoir un cratère le plus plan possible et d'éviter une forme « bananée » : les paramètres retenues sont V = 700 V et I = 40 mA. Un exemple de cratère obtenu est donné sur la figure II.6. La vitesse d'érosion dans le Haynes 230® est d'environ 7 µm /min et celle dans la couche d'oxyde est 3 fois moins importante (≅ 2,3 µm).

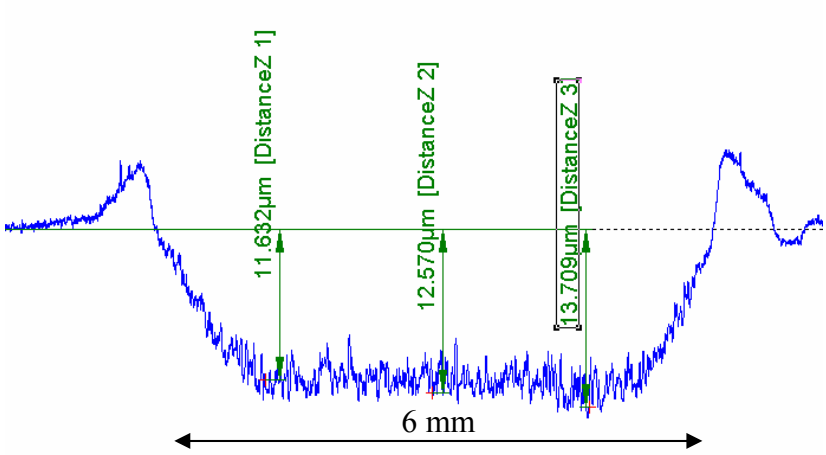


Figure II.6 : Cratère obtenu sur un échantillon de Haynes 230® après 3 min de pulvérisation avec I = 40 mA et V = 0.7 kV

5.6. Spectrométrie de Masse à Décharge Luminescente (GDMS)

Les analyses GDMS ont été réalisées *CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/LRSI* sur un appareil VG9000 de chez VG Instrument avec la collaboration de M. Tabarant.
Le principe de la technique est proche de la SDL : on effectue une pulvérisation cathodique de l'échantillon et on crée un plasma. L'analyseur n'est plus un spectromètre optique mais un spectromètre de masse. Les avantages par rapport à la SDL sont :

- Une meilleure sensibilité (ppb)
- Un balayage en masse sur tous les ions et cluster émis
- Et surtout, une information isotopique

C'est pour cette dernière caractéristique que la technique a été utilisée dans le travail de thèse, notamment pour différencier le ^{13}C du ^{12}C.

5.7. Photoélectrochimie

Les analyses photoélectrochimiques des couches d'oxydes formées à la surface des échantillons ont été effectuées *au laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP) de Grenoble* avec la collaboration de Y. Wouters. Cette technique permet de connaître le mode de semi-conduction de la couche d'oxyde.
Un rappel du fonctionnement de la technique est donné dans ***l'Annexe E***.

5.8. Méthode d'effusion dans des cellules de Knudsen couplée à un Spectromètre de Masse à Haute Température (SMHT)

Les analyses par SMHT permettent de mesurer l'activité des éléments dans les alliages. L'élément étudié dans cette thèse est le chrome. Elles ont été effectuées au *CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/LM2T* avec la collaboration de S. Gossé, T. Alpettaz, C. Guéneau et S. Chatain sur un appareil muni de quatre cellules de Knudsen en parallèle et d'un spectromètre de masse quadripolaire Nermag R10-10®.

Le fonctionnement de la technique et les résultats sont décrits en ***Annexe F***.

Chapitre III

Etude du comportement en corrosion du Haynes 230® à 850°C - 900°C sous hélium impur

1. Introduction

Ce chapitre présente l'étude du comportement en corrosion du Haynes 230® sous hélium impur à température intermédiaire, c'est-à-dire jusqu'à 900°C. Les différents essais avec leurs conditions expérimentales sont décrits dans le tableau II.ox du chapitre II.

L'objectif de cette étude est de :

- Caractériser la couche d'oxyde formée sur le Haynes 230® à 900°C sous hélium impur.
- Elucider le rôle des espèces oxydantes CO et $H_2O(g)$ dans le processus d'oxydation.
- Préciser l'effet des éléments d'alliage sur la nature et la morphologie de la couche.

Ces éléments doivent nous permettre de proposer en fin de chapitre un modèle de formation de la couche d'oxyde sur le Haynes 230® dans une atmosphère « typique» du VHTR.
Nous aborderons en premier lieu le comportement de l'alliage à 900°C sous He impur. En couplant plusieurs techniques de caractérisation de surface, nous établirons la nature et la structure de la couche d'oxyde. Puis, pour préciser le rôle éventuel de chacune des espèces oxydantes H_2O et CO sur la morphologie et la nature des oxydes de surface, nous présenterons des essais sous hélium impur avec différentes teneurs en vapeur d'eau et des traitements complémentaires de l'alliage sous un mélange Ar-H_2-H_2O à 900°C. Nous examinerons, ensuite, l'influence des éléments d'alliage notamment les mineurs comme l'aluminium, le silicium et le manganèse, à l'aide d'expériences sur l'alliage « modèle » Ni-22Cr-14W-0,1C et d'exposition du Haynes 230® sous de l'hélium impur avec $^{13}C^{18}O(g)$. Enfin, nous détaillerons des essais d'oxydation effectués en deux étapes à 850°C sur le Haynes 230® et les alliages « modèles » : sous He-H_2O/H_2 premièrement puis sous He-$^{13}C^{18}O(g)$/H_2. Ces essais permettront d'apporter des éléments de réponse sur le mode de transport des espèces oxydantes, plus particulièrement CO, et sur les défauts présents dans la couche d'oxyde surfacique.

2. Essais et résultats expérimentaux

2.1. Essai d'oxydation He-ox-25a[17] du Haynes 230® sous He impur à 900°C

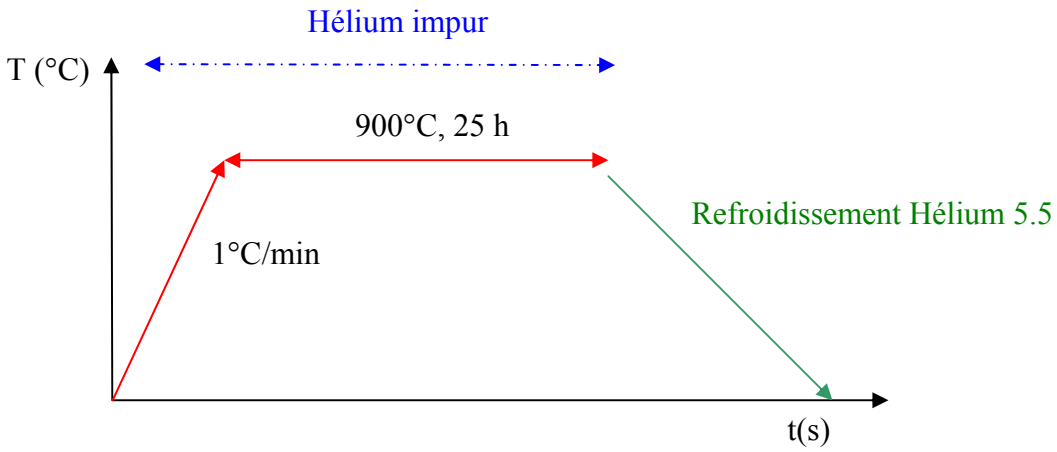


Figure III.1 : Programme de température de l'essai He-ox-25a[17].

Deux échantillons de Haynes 230® subissent l'essai He-ox-25a (voir tableau II.ox chapitre II) dont le programme thermique est rappelé figure III.1. Après que le four a refroidi sous hélium pur à une vitesse de 7,5°C/min, les deux échantillons sont retirés du réacteur puis caractérisés.

2.1.1. Analyse en ligne par Chromatographie en Phase Gazeuse

Durant la montée en température sous le mélange, on constate, par analyse chromatographique en phase gazeuse, une consommation de CO commençant aux alentours de 750°C et augmentant jusqu'à 900°C.

[17] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 49, CH_4 : 21, H_2 : 195, H_2O : 4

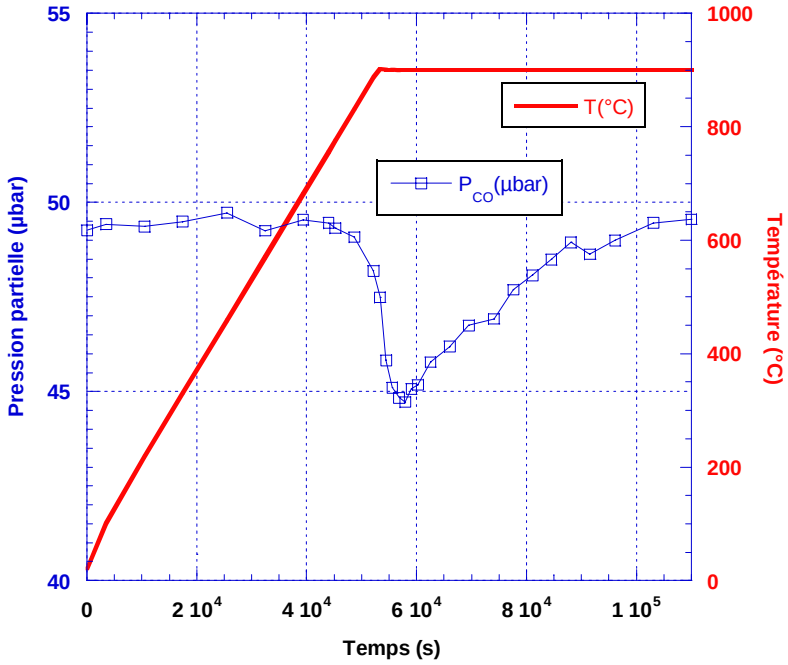


Figure III.2 : Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse du CO à la sortie du four et programme thermique en fonction du temps durant l'essai He-ox-25a.

La vitesse de consommation atteint alors son maximum puis décroît progressivement vers zéro durant le maintien en température à 900°C pendant 25 h (voir figure III.2). La teneur en CH_4 en sortie de four, montrée figure III.3, ne varie pas au cours de la montée en température puis commence à diminuer très légèrement aux alentours de 900°C. Cette consommation de méthane est associée à une production d'hydrogène.

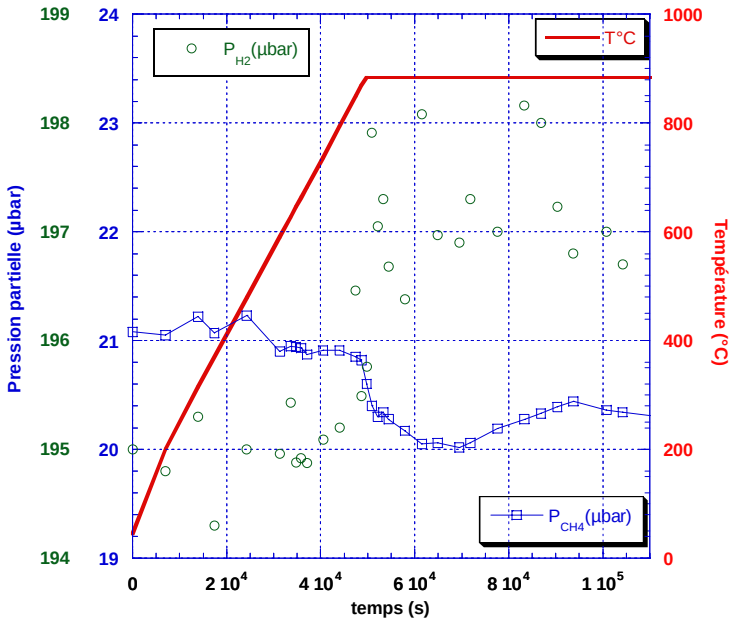


Figure III.3 : Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse de H_2 et CH_4 à la sortie du four et programme thermique en fonction du temps durant l'essai He-ox-25a.

Malgré les perturbations rencontrées sur le signal de H_2 lors de l'analyse, il semble que la consommation de CH_4 et la production de H_2 se produisent simultanément. De plus, le dégagement de H_2 (approximativement 2 µbar) correspond à sensiblement deux fois la consommation de CH_4 (environ 1 µbar). Ces deux évolutions de CH_4 et H_2 peuvent être attribuées au craquage du méthane à la surface des échantillons par la réaction :

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \qquad \text{(III.1)}$$

2.1.2. Analyses ex-situ des échantillons : observations et pesée

Les échantillons présentent une couche superficielle de corrosion vert-gris et ont une prise de masse moyenne de +0,120 mg/cm^2 ± 0,001 mg/cm^2. Aucune trace d'écaillage de la couche n'a été observée dans le four ou sur la surface de l'échantillon.

2.1.3. Analyses microscopiques de la surface

Une photo par MEB d'une coupe transversale de l'échantillon, présentée sur la figure III.4, met en évidence la formation d'une couche de corrosion uniforme avec des pénétrations intergranulaires et la formation de carbures aux joints de grains dans tout le volume de l'alliage. Les pénétrations dans les joints de grains peuvent atteindre une profondeur d'environ 10 µm et se révèlent être par analyse EDS de l'oxyde d'aluminium.

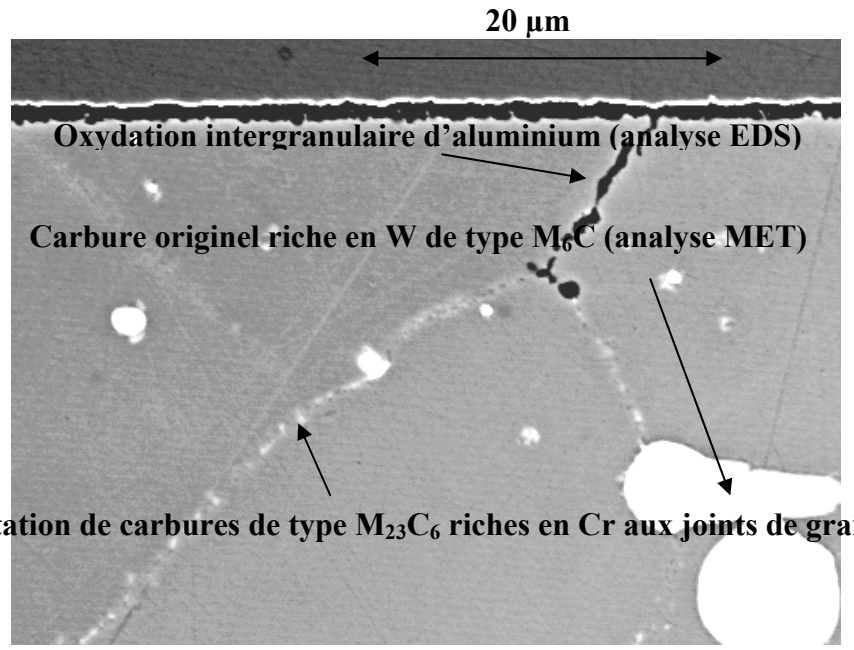


Figure III.4 : Image par MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse de Haynes 230® après l'essai He-ox-25a. Un dépôt d'or et de nickel a été effectué au dessus de la couche pour obtenir un meilleur contraste de la couche et garantir l'observation de l'intégralité de la couche.

Un profil de la couche par microsonde de Castaing (figure III.5) révèle plus en détail la constitution de la couche d'oxyde. Celle-ci comprend majoritairement du chrome avec un enrichissement en manganèse en surface et un enrichissement en aluminium et silicium proche de l'interface métal-oxyde. La subsurface est appauvrie en chrome sur environ 3 µm.

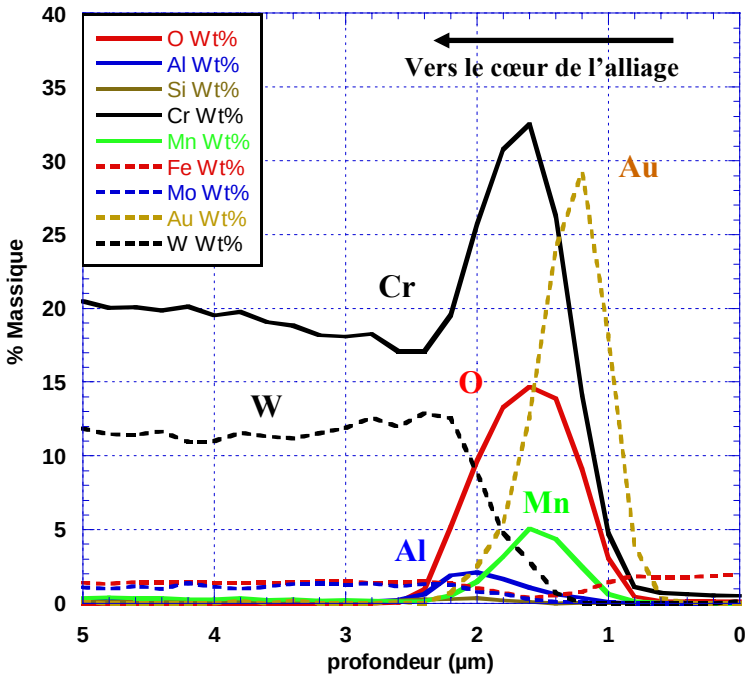


Figure III.5 : Profil d'une section transverse de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25a par microsonde de Castaing.

La figure III.5 représente une coupe transverse de la surface de l'échantillon prise en contraste d'électrons rétrodiffusés par microscopie électronique à balayage muni d'un canon à émission de champ.

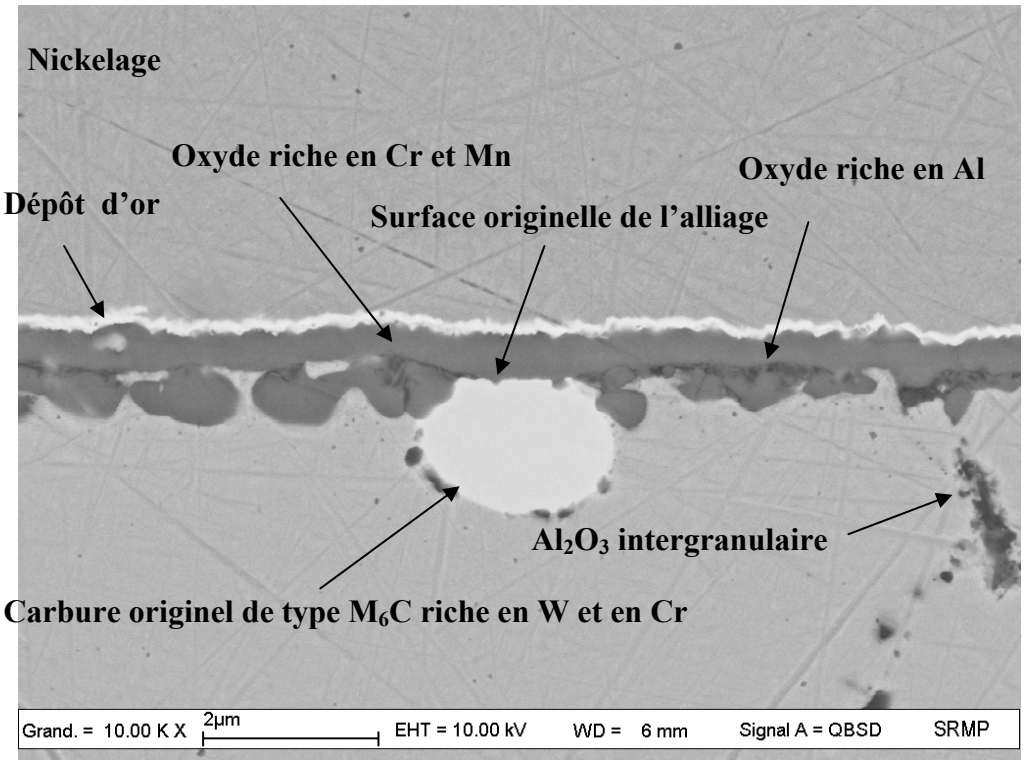


Figure III.6 : Image MEB-FEG d'une coupe transverse de la surface du Haynes 230® en contraste d'électrons rétrodiffusés obtenu après l'essai He-ox-25a.

A partir de cette image, on peut constater que la couche d'oxyde a une épaisseur d'un peu moins de 1 µm. Un carbure M_6C, tranché lors de la découpe de l'échantillon, est présent au niveau de la couche d'oxyde et permet, ainsi, d'identifier la surface originelle. La présence d'aluminium marque aussi la surface initiale. En effet, il a été mis en évidence que de l'oxyde d'aluminium se forme dans les temps initiaux à la surface de l'alliage. L'analyse XPS de la surface d'échantillons de Haynes 230® portés à 950°C (1°C/min) sous hélium pur avec des teneurs résiduelles en oxygène et en vapeur d'eau (quelques ppm) a identifié une couche d'oxyde d'épaisseur supérieure à 10 nm fortement enrichie en aluminium et silicium oxydés (Al^{3+} et Si^{4+}). Les résultats de l'examen par XPS sont présentés dans le tableau III.1 et la figure III.7. L'étude détaillée est présentée en ***Annexe D***.

La figure III.6 montre que la couche d'oxyde comprend une partie externe compacte et régulière au dessus de la surface originelle, et une partie interne très perturbée avec des nodules.

	Ni (% atom.)	Cr (% atom.)	W (% atom.)	Al (% atom.)	Si (% atom.)	Mn (% atom.)
Echantillon de référence	62,6	26,6	10,8	non décelé	non décelé	non décelé
Echantillon oxydé	1,0	29,5	0,8	43,2	22,7	2,8

Tableau III.1 : Teneurs (en % atomique) des éléments présents en extrême surface du Haynes 230® après montée sous He pur avec oxygène et vapeur d'eau résiduelle (quelques ppm) à 950°C.

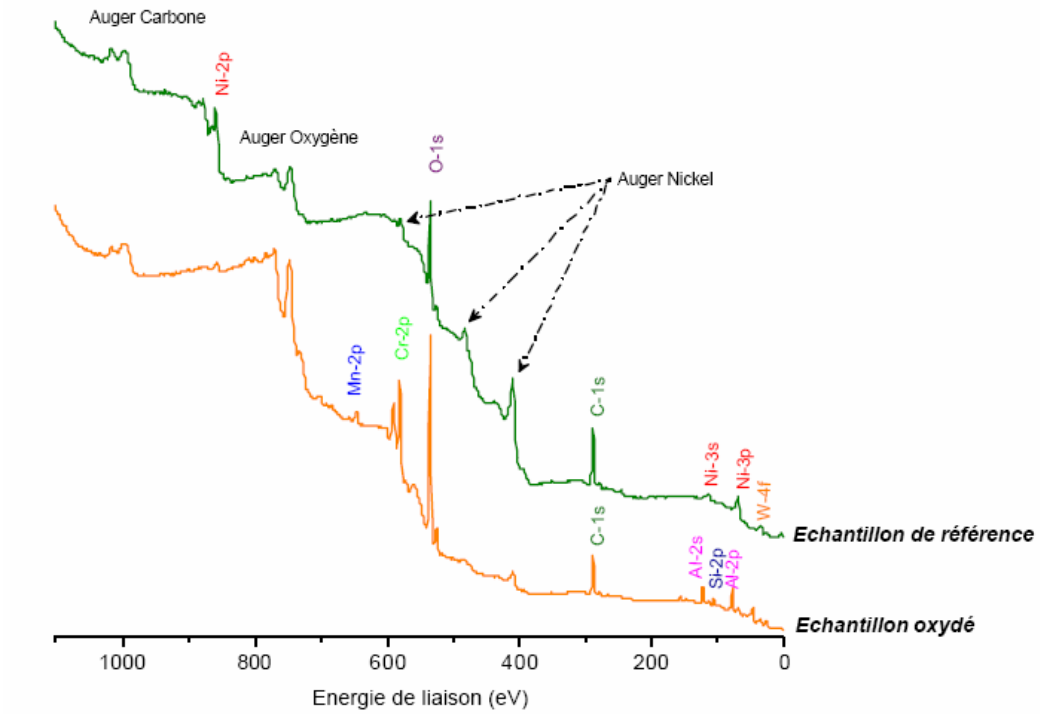


Figure III.7 : Comparaison des spectres généraux par XPS de l'alliage Haynes 230® à l'état initial et après montée à 950°C sous He pur avec oxygène et vapeur d'eau résiduelle (quelques ppm).

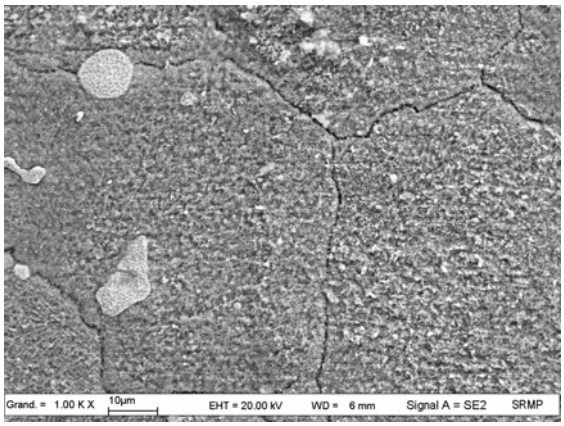


Figure III.8 : Image MEB-FEG de la surface après l'essai He-ox-25a en contraste d'électrons secondaires. Les joints de grains de l'alliage sont apparents en noir.

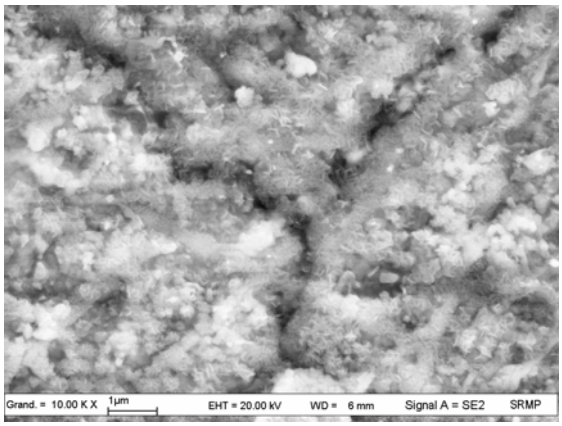


Figure III.9 : Image zoomée MEB-FEG de la surface après l'essai He-ox-25a en contraste d'électrons secondaires : point triple de joints de grains de l'alliage sous-jacent.

Les figures III.8 et III.9 montrent la surface de l'échantillon à deux grandissements différents en contraste d'électrons secondaires pour privilégier la topographie.
L'oxyde formé en surface présente un aspect de « pelouse » avec de fins whiskers.

2.1.4. Analyse par Diffraction des Rayons X

Une analyse de la surface de l'échantillon a été effectuée par Diffraction des Rayons X à incidence rasante avec un angle d'incidence de 1°. Le diffractogramme montré figure III.10 dévoile la présence de deux phases majoritaires $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ et Cr_2O_3 (référence JCPDS 01-071-0982 et 00-006-0504 respectivement).

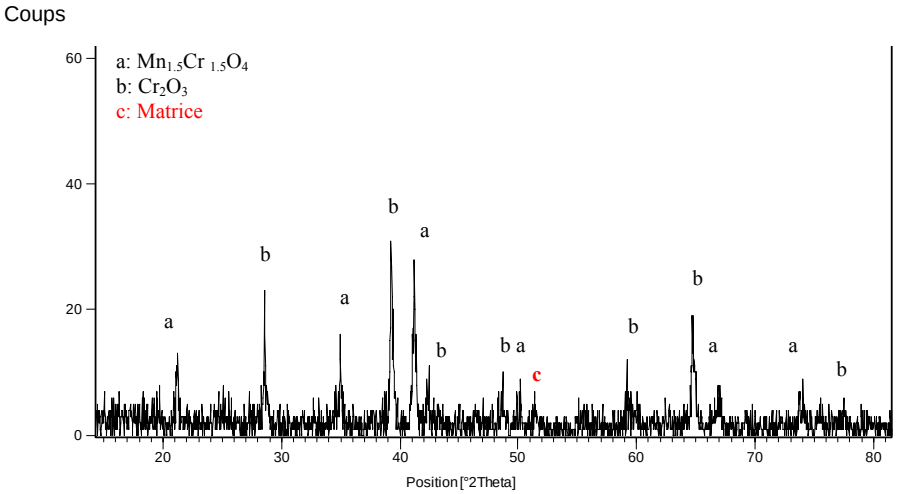


Figure III.10 : Diffractogramme de la surface du Haynes 230® en incidence rasante (1°) après l'essai He-ox-25a.

Un pic de la matrice est visible vers 51° ce qui confirme que la totalité de la couche a été caractérisée. En couplant ces données avec l'analyse WDS de la figure III.5 qui indique un enrichissement en Mn vers l'extérieur de l'oxyde, on peut suggérer que la phase spinelle est plutôt dans la partie supérieure de l'oxyde et la chromine dans la partie inférieure, proche de l'interface métal-oxyde.

2.1.5. Analyse par Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)

La figure III.11 représente le profil obtenu par SDL des éléments présents à la surface d'un échantillon de Haynes 230® après l'essai He-ox-25a. Afin de tenir compte de l'éventuelle irrégularité d'érosion et de la non planéité des phases érodées, les interfaces entre les différentes phases de l'alliage sont déterminées par les points d'inflexion du profil de chaque élément.

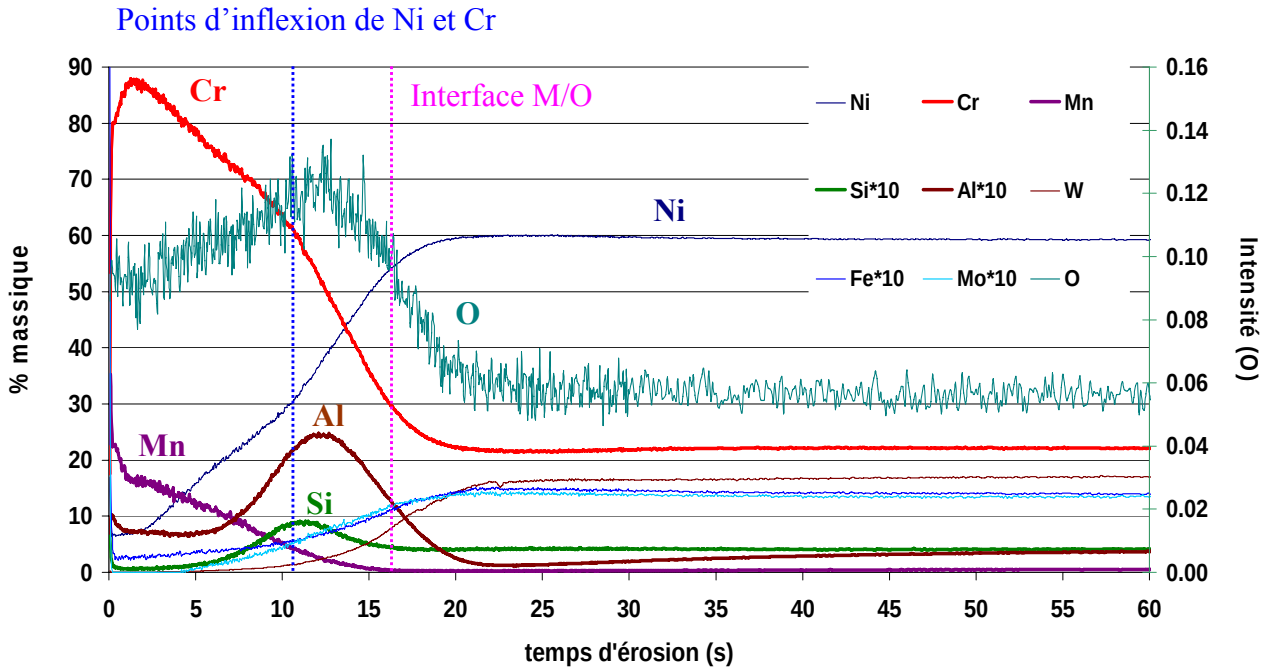


Figure III.11 : Profil de concentration en surface du Haynes 230® par SDL après l'essai He-ox-25a. La quantification n'est pas faite sur l'oxygène.

L'allure du profil révèle une surface oxydée, riche en chrome, avec un enrichissement en manganèse à l'extérieur puis un enrichissement en Si et Al dans sa partie interne. L'interface métal/oxyde correspond au point d'inflexion du profil de l'oxygène. Il se superpose exactement au point d'inflexion du profil du tungstène (ligne en pointillées rose). Le point d'inflexion du profil de Cr est aligné avec celui du Ni (ligne bleue pointillée). Le décalage des points d'inflexion du Ni, mais également du Fe et du Mo vers la gauche de celui de l'oxygène marque certainement la légère diffusion des cations dans la couche d'oxyde. La surface initiale de l'alliage peut être bornée par les deux points d'inflexion du Ni et du W, l'un diffusant légèrement dans l'oxyde et l'autre ne participant pas à la couche. Comme on peut le constater, le maximum du pic d'aluminium se retrouve entre ces deux lignes ce qui confirme la présence d'oxyde d'aluminium aux alentours de la surface initiale. La même observation est faite sur le silicium. Sous la couche d'oxyde, la matrice ne semble que très légèrement appauvrie en Cr, avec une teneur de 21,5% contre 22% environ à coeur. Cette valeur n'est vraisemblablement pas représentative de la teneur locale car l'interface métal/oxyde est très perturbée comme le montre la figure III.6. En effet, la valeur de 21,5% doit plutôt résulter d'une moyenne sur tout le cratère entre des zones de la matrice appauvries en Cr et l'oxyde enrichi en chrome.

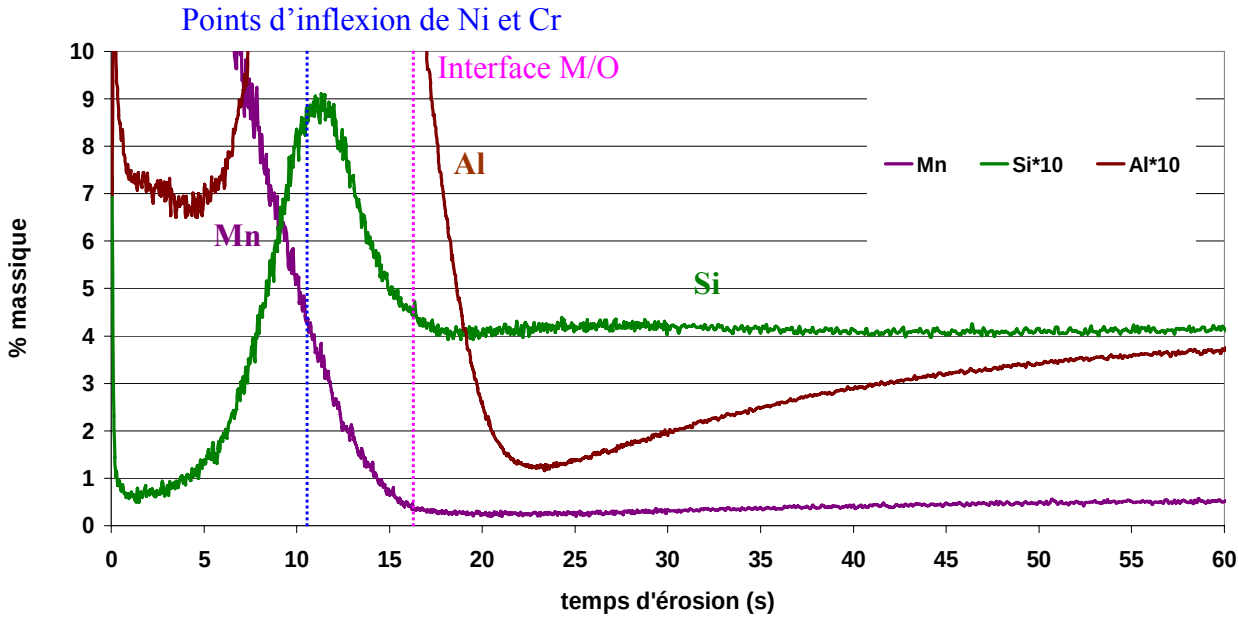


Figure III.12 : Profil zoomé de la surface du Haynes 230® par SDL après l'essai He-ox-25a.

Sur la figure III.12, on peut constater que l'aluminium et le manganèse, quant à eux, présentent en subsurface un fort appauvrissement. Ce phénomène n'est pas observé pour le silicium qui présente un profil plat.

L'intérêt de la technique SDL réside surtout dans la possibilité de suivre la teneur en carbone en surface et subsurface de l'alliage. La figure III.13 montre un léger profil dans la couche d'oxyde et un enrichissement en carbone de la matrice sous jacente à l'oxyde. Cet enrichissement en carbone dans la couche d'oxyde est néanmoins à considérer avec prudence car l'interface métal/oxyde est fortement accidenté (voir figure III.6).

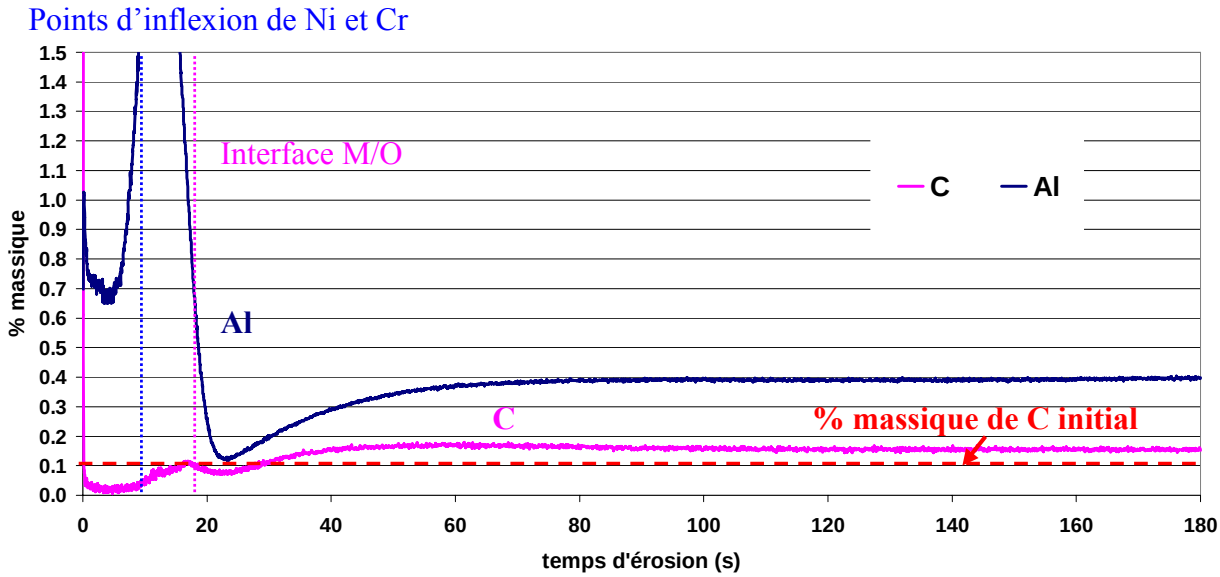


Figure III.13 : Profil de la surface du Haynes 230® par SDL après l'essai He-ox-25a : en rose le carbone.

En considérant une vitesse d'érosion d'environ 7 µm/min (cf chapitre II - SDL), on peut estimer que l'alliage est enrichi en carbone sur une profondeur supérieure à 25 µm. Quelques carbures de type $M_{23}C_6$ riches en Cr sont visibles au MEB-FEG en subsurface, principalement aux joints de grains de l'alliage. Il est néanmoins difficile de savoir si leur formation est la conséquence directe de l'enrichissement en carbone puisque leur présence est également due au vieillissement thermique de l'alliage à 900°C (Annexe A). Il nous est apparu intéressant d'estimer, grâce au profil SDL, l'excès de carbone dissous dans l'alliage et de le comparer à la consommation de CO calculée grâce à l'analyse CPG. Cela nous permettrait de valider que le carbone présent sous la couche provient réellement de la réaction des éléments d'alliage avec les espèces carbonées de la phase gazeuse. Sur la figure III.13, il n'est pas possible d'évaluer la quantité de C transférée pendant l'essai car le carbone a diffusé plus loin que la profondeur de matière érodée par la SDL. Nous avons donc réalisé un nouvel essai nommé He-ox-6[18] (voir conditions dans le tableau II.ox exposé dans le chapitre II) d'une durée plus courte pour limiter la distance de pénétration du carbone. Les figures III.15 et III.14 montrent respectivement l'analyse de CO par CPG et le profil de carbone dans l'alliage par SDL.

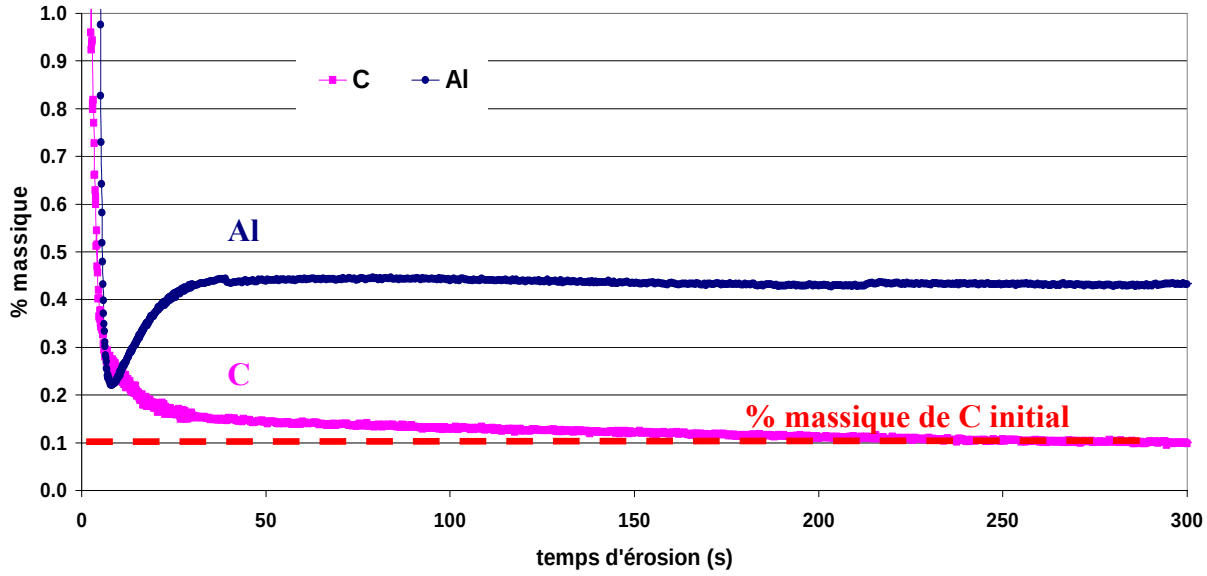


Figure III.14 : Profil de la surface du Haynes 230® par SDL après l'essai He-ox-6[18] : en rose le carbone.

[18] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 22, CH_4 : 18,9, H_2 : 196, H_2O : 1,5 et 6 h à 900°C

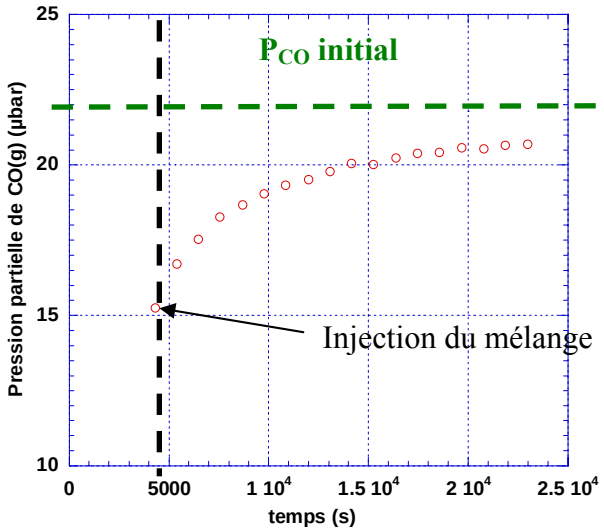


Figure III.15 : Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse de CO à la sortie du four en fonction du temps durant l'essai He-ox-6[18].

Evaluation de l'excès de carbone dans le Haynes 230® sous la couche d'oxyde d'après le profil SDL :

La vitesse d'érosion dans la matrice est de 7 µm/min et %C à cœur de la matrice = 0,105%

$N_C^{SDL} = \frac{I^{SDL} \times S \times \rho}{M_C}$ *avec* I^{SDL} *= intégrale du pic de carbone d'après le profil SDL (%,cm)*

S = surface de l'échantillon (cm^2)

ρ = *masse volumique du Haynes 230®* (g/cm^3)

*En prenant S = 7,2*cm^2, ρ = *8,84* g/cm^3 *et* $I^{SDL} = 8{,}396\ 10^{-5}$ *%.cm et* $M_C = 12$ *g/mol, on trouve :*

$$N_C^{SDL} = 4{,}45\ 10^{-6}\ mol$$

Evaluation de la quantité de CO consommée d'après le profil CPG :

$N_{CO}^{GPC} = \frac{I^{GPC} \times 10^{-6} \times D}{2 \times V_m \times 3600}$ *avec* I^{GPC} *= intégrale de la consommation de CO d'après le profil GPC (ppm.s)*

D = débit d'hélium (l/h)

V_m = *volume molaire d'une mol de gaz à 25°C (l/mol)*

En prenant $V_m = 24$ *l/mol , D = 15 l/h et* $I^{GPC} = 48597$ *ppm.s, on trouve :*

$$N_{CO}^{GPC} = 4{,}2\ 10^{-6}\ mol$$

$$\underline{Donc\ N_C^{SDL} = N_{CO}^{GPC}\ à \pm 6\%}$$

Cadre III.1

Le calcul de la quantité de CO qui a réagi est en bon accord avec la quantité de carbone transférée sous la couche d'oxyde dans l'alliage. Ainsi le carbone provenant de la réaction de CO avec les éléments d'alliage se retrouve transféré par la suite dans la matrice. Une petite quantité du carbone retrouvé également sous la couche d'oxyde provient certainement du craquage du méthane mais celle-ci est faible par rapport au carbone transféré par CO.

2.1.6. Analyse par Microscopie Electronique en Transmission

L'analyse d'une lame mince de la surface de l'échantillon par MET permet de caractériser plus finement la couche d'oxyde et confirme les observations faites précédemment par les autres techniques d'analyse. Sur la figure III.16, on observe, en effet, deux parties bien distinctes de l'oxyde, l'une plus probablement en croissance externe au dessus de la surface originelle matérialisée par un film discontinu d'oxyde d'aluminium et l'autre interne sous forme de nodules.

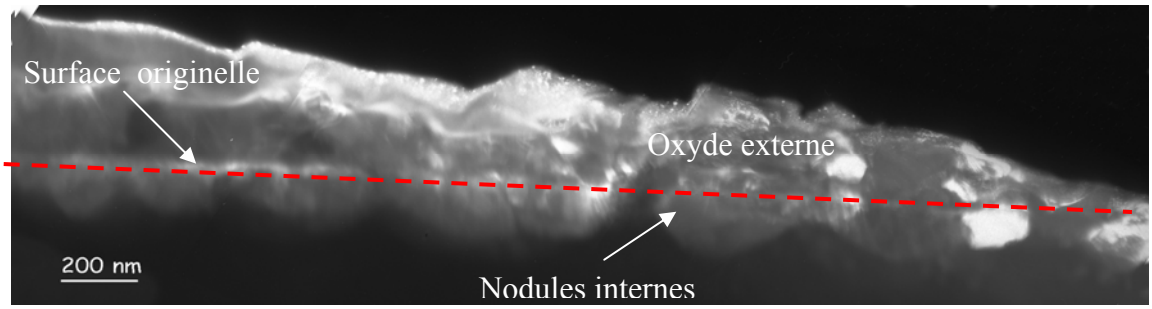


Figure III.16 : Image MET de la couche d'oxyde formée sur le Haynes 230® après l'essai He-ox-25a.

La partie interne s'étend sur une profondeur moyenne de 300 nm et la partie externe a une épaisseur moyenne de 550 nm. Les cristallites d'oxyde dans la couche externe mesurent entre 20 et 100 nm.

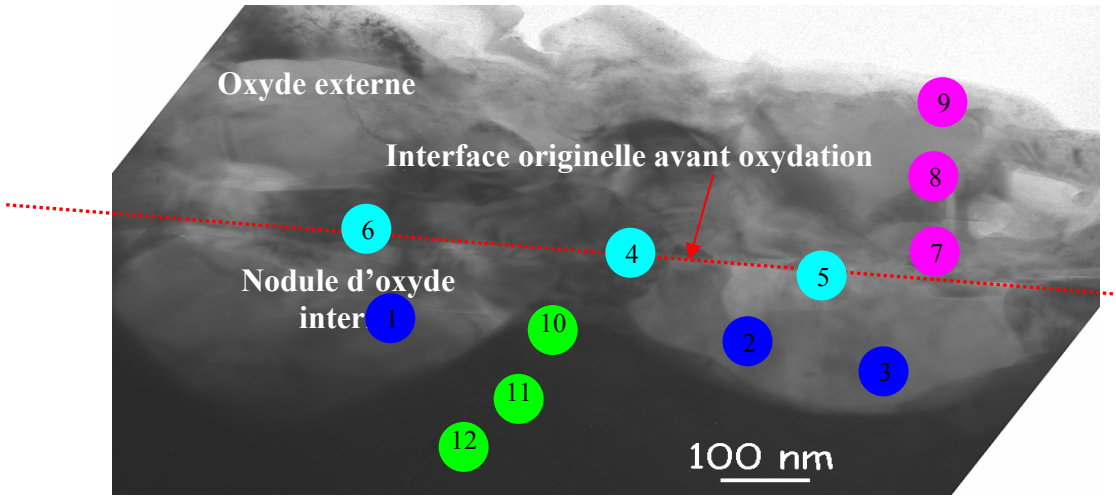


Figure III.17 : Image MET de la couche d'oxyde formée sur le Haynes 230® après l'essai He-ox-25a. Les points d'analyse sont reportés dans le tableau III.2.

Zone analysée	Cr %at/mas	Al % at/mas	Si %at/mas	Ni % at/mas	Mn %a/mas	O % at/mas
1	37/63	4,2/3,8	/	1,5/2,9	/	57/30
2	43/68	4,1/3,4	/	2,1/3,8	/	51/25
3	31/57	4,8/4,6	/	1,6/3,4	/	62/35
4	40/63	10,3/8,5	0,6/0,5	2,0/3,6		47/23
5	27/ 50	7,6/7,1	8,1/8	1,7 /3,6	/	55 /31
6	18,2/37	17,3/18,3	3,7/4	1,6/3,6	/	59/37
7	34/60	/	/	3,0/6,0	/	63/34
8	28/44	/	/	4,0/8,0	10,0/17,0	57/28
9	29/48	/	/	2,5/4,5	10,6/18,2	57/29
Zone analysée	Cr %at/mas	W % at/mas	Ni %at/mas	Mo % at/mas		
10	19/15	4/14	75/68	1,2/1,8		
11	20/16	5/14	73/68	0,7/1,0		
12	22/18	4/12	72/68	1,0/1,6		

Tableau III.2 : Analyse EDS des points de la figure III.17.

L'oxyde le plus externe (points 8 et 9) est constitué de cristaux riches en manganèse et chrome avec un peu de nickel. Au niveau de l'interface oxyde interne/oxyde externe (points 4, 5 et 6) apparaissent des cristaux riches en chrome, en aluminium et silicium. Enfin l'oxyde interne (points 1, 2 et 3) contient beaucoup de chrome, d'aluminium et un peu de nickel.

2.1.7. Epaisseur de la couche d'oxyde

Grâce aux différentes techniques d'analyse utilisées à la fois in-situ comme la CPG et ex-situ comme le MEB et la gravimétrie, il est possible de quantifier l'épaisseur de la couche d'oxyde

formée. On considère en première approximation que l'essentiel de la couche d'oxyde est fait de Cr_2O_3 de densité 5,2 g/cm^3 (l'approximation est faible puisque la phase spinelle $MnCr_2O_4$ a une densité proche de celle de la chromine : 4,9 g/cm^3). La prise de masse des échantillons est due à un apport d'oxygène et de carbone par les espèces gazeuses comme l'a montré l'analyse SDL. Le détail des calculs est présenté dans le cadre II.2 :

Calcul de l'épaisseur partielle de la couche d'oxyde produite par la réaction avec CO à partir de l'analyse CPG:

$N_{CO}^{GPC} = \dfrac{I^{GPC} \times 10^{-6} \times D}{2 \times V_m \times 3600}$ *avec les données présentées dans le cadre III.1*

et $e_{oxyde}^{GPC} = \dfrac{\frac{1}{3} V_{Cr2O3} \times N_{CO}^{GPC}}{S}$ *avec* V_{Cr2O3} *= volume molaire de* $Cr_2O_3 = 29{,}1 cm^3$

Calcul de l'épaisseur totale de la couche d'oxyde à partir de la gravimétrie:

$e_{Cr2O3}^{Gravimétrie} = \dfrac{(m_f - m_i - m_{carbone}) \times M_{Cr2O3}}{3M_O \times \rho_{Cr2O3} \times S}$ *avec* m_f *= masse finale de l'échantillon (g)*

m_i *= masse initiale de l'échantillon (g)*

$m_{carbone}$ *= masse due à l'apport de carbone par CO*

ρ_{Cr2O3} *= masse volumique de* Cr_2O_3 *(g/cm*^{3}*) = 5,2 g/cm*^{3}

M_O *= masse molaire de l'oxygène (g/mol) = 16 g/mol*

M_{Cr2O3} *= Masse molaire de* Cr_2O_3 *(g/mol) = 152 g/mol*

Cadre III.2

Le tableau III.3 présente les résultats des calculs.

Par analyse CPG : Epaisseur de la couche d'oxyde faite par CO (nm)	Par analyse MEB : Epaisseur moyenne de la couche d'oxyde (nm)	Par analyse gravimétrique : Epaisseur de la couche d'oxyde (nm)	% de la couche faite par CO
110	**600**	**585**	**~ 20 %**

Tableau III.3 : Epaisseur estimée par CPG, observation MEB et pesée de la couche d'oxyde formée sur le Haynes 230® après l'essai He-ox-25a.

La dernière colonne du tableau montre que CO ne peut être la seule espèce responsable de l'oxydation de l'alliage. Ainsi H_2O, l'autre espèce oxydante présente dans le milieu participe majoritairement à la formation de la couche d'oxyde.

2.2. Influence de la teneur en vapeur d'eau dans l'hélium impur sur la réactivité de CO

Nous avons effectué l'essai He-ox-25b[19] avec $P(H_2O)$ = 1,6 µbar et l'essai He-ox-25c[20] avec une $P(H_2O)$ environ identique égale à 1,8 µbar. La figure III.18 montre le suivi par analyse CPG de la pression partielle de CO pendant l'essai He-ox-25b, He-ox-25a et He-ox-25c.

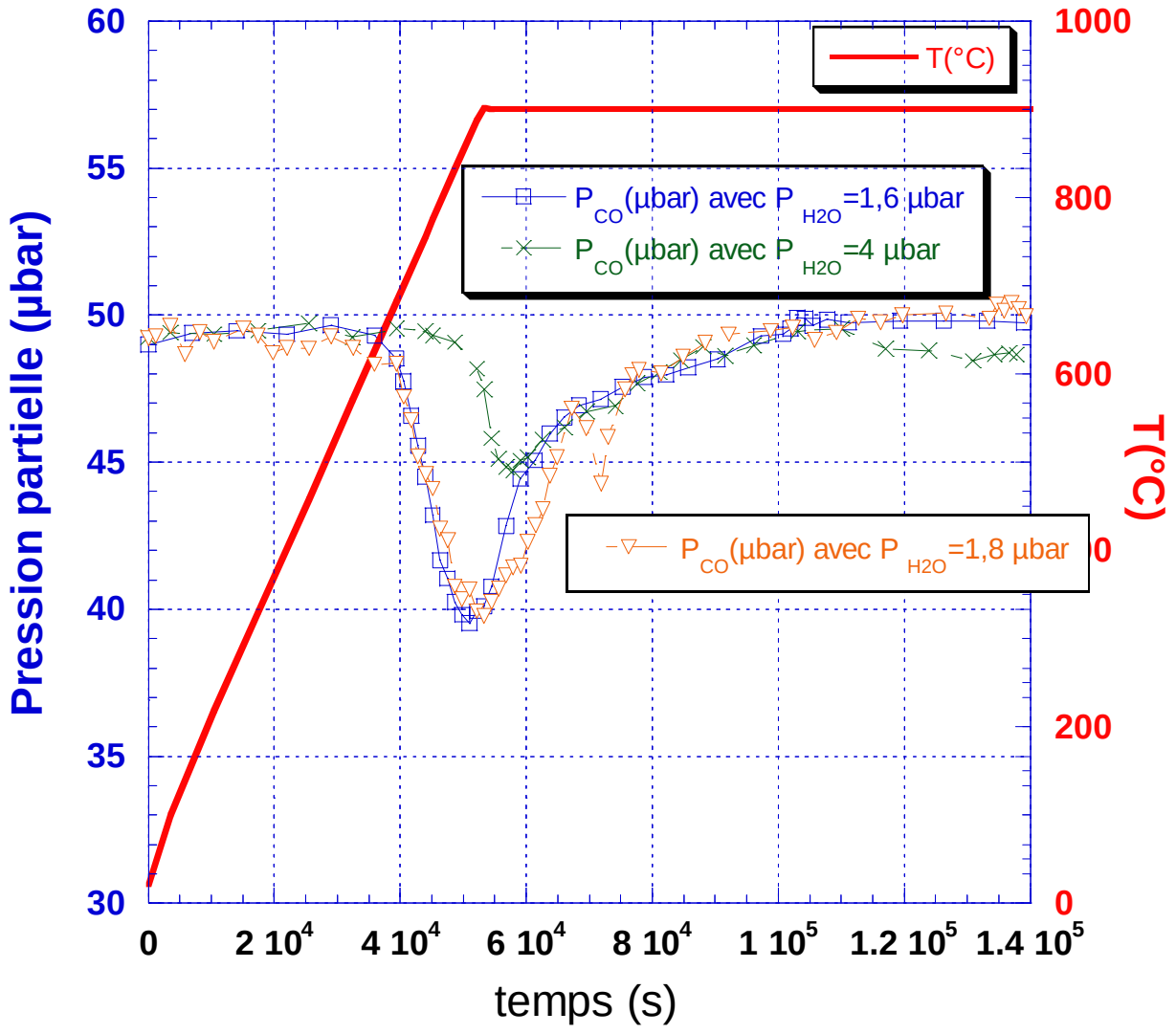


Figure III.18 : Analyse CPG de CO durant les essais He-ox-25a (P_{H2O}=4 µbar), He-ox-25b (P_{H2O}=1,6 µbar), He-ox-25c (P_{H2O}=1,8 µbar) et programme thermique en fonction du temps.

[19] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 49, CH_4 : 21, H_2 : 195, H_2O : 1,6
[20] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 49, CH_4 : 21, H_2 : 195, H_2O : 1,8

On constate que lorsque la teneur en H_2O est plus faible, la consommation en CO est supérieure. La comparaison des résultats des essais He-ox-25a et He-ox25c présentés sur la figure III.18 montre la très bonne reproductibilité du phénomène.

Le tableau III.4 présente une comparaison des épaisseurs d'oxyde estimées par gravimétrie, analyse CPG et observation MEB.

Essai	Teneur en H_2O dans l'hélium (hygromètre capacitif)	Par analyse CPG : Epaisseur de la couche d'oxyde faite par CO (nm)	Par analyse MEB : Epaisseur moyenne de la couche d'oxyde (nm)	Par analyse gravimétrique : Epaisseur de la couche d'oxyde (nm)	% de la couche faite par CO
He-ox-25a	**4 µbar**	**110**	**600**	**585**	**~ 20 %**
He-ox-25b	**1,6 µbar**	**190**	**450**	**355**	**~ 55 %**

Tableau III.4 : Comparaison de la fraction de l'épaisseur de couche faite par CO dans les essais He-ox-25a et He-ox-25b.

Quand la teneur en vapeur d'eau augmente dans l'hélium, l'épaisseur totale de la couche formée augmente et la proportion de la couche d'oxyde faite par CO est plus faible ce qui signifie qu'il existe une compétition entre l'oxydation par CO et celle par H_2O. Les figures III.19 et III.20 présentent des photos MEB-FEG en coupe transversale des échantillons ayant subi les essais He-ox-25b et He-ox-25a.

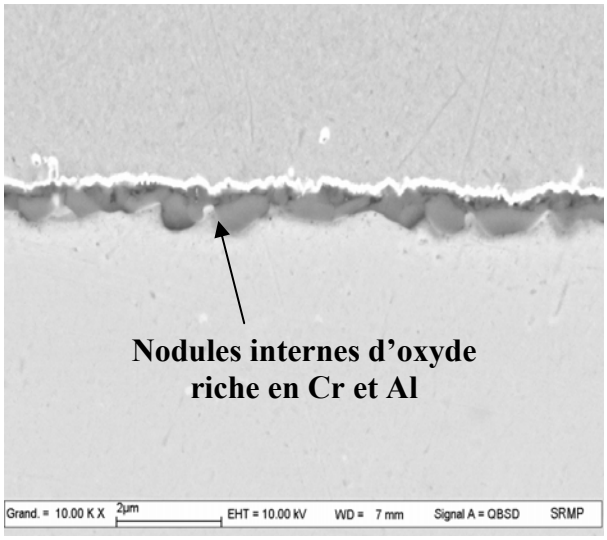


Figure III.19 : Image MEB-FEG d'une coupe transverse de la surface du Haynes 230 en contraste d'électrons rétrodiffusés après l'essai He-ox-25b.

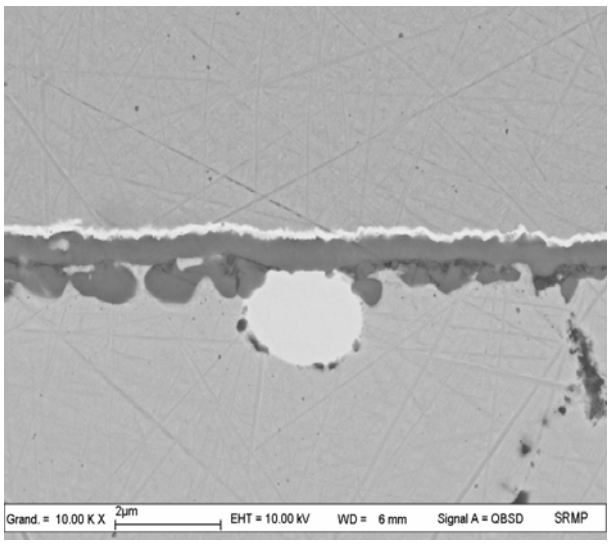


Figure III.20 : Image MEB-FEG d'une coupe transverse de la surface du Haynes 230 en contraste d'électrons rétrodiffusés après l'essai He-ox-25a.

Sur la figure III.20, les zones externe compacte et interne perturbée de la couche décrite au paragraphe 2.1.3 sont bien apparentes. Sur la figure III.19 qui correspond à une teneur en vapeur d'eau plus faible, la partie externe de l'oxyde est fortement réduite. La partie plus interne est, quant à elle, plus importante avec une interface métal-oxyde très accidentée.

2.3. Influence des éléments mineurs du Haynes 230 sur la réactivité de CO

La figure III.21 compare les résultats de l'analyse CPG du CO pour l'alliage « modèle » Ni-22Cr-14W-0,1C et pour le Haynes 230 après les essais sous He impur He-ox-25d[21] et He-ox-25b[22].

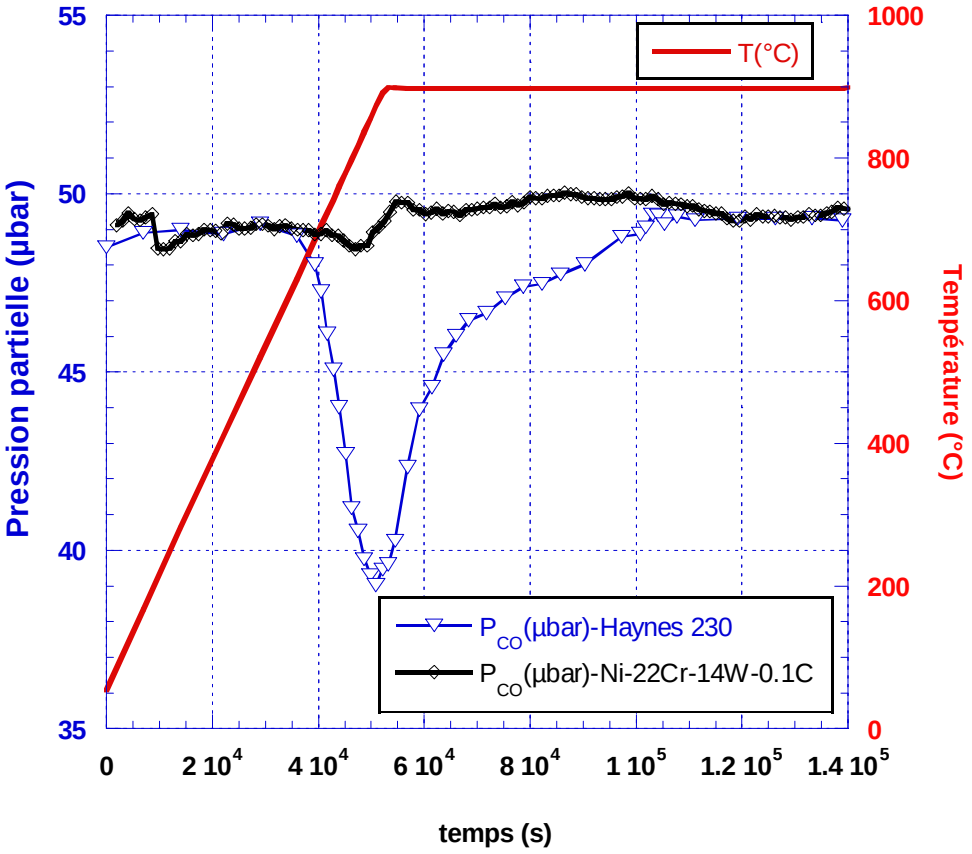


Figure III.21 : Analyse CPG de CO durant l'essai He-ox-25d[21] sur le Ni-22Cr-14W-0,1C et l'essai He-ox-25b[22] sur le Haynes 230® et programme thermique en fonction du temps.

Pour l'alliage sans éléments mineurs Ni-22Cr-14W-0,1C, la consommation de CO est peu significative par rapport à l'essai He-ox-25b sur le Haynes 230®. Un autre essai, He-ox-25e[23], a été réalisé pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C avec une montée rapide (7,5°C/min) à 900°C sous

[21] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 49, CH_4 : 20,5, H_2 : 196, H_2O : 1,5
[22] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 49, CH_4 : 21, H_2 : 195, H_2O : 1,6
[23] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 51, CH_4 : 19,7, H_2 : 197, H_2O : 1,5

He pur, puis un maintien à cette température sous He impur. L'analyse CPG de CO est montrée figure III.22.

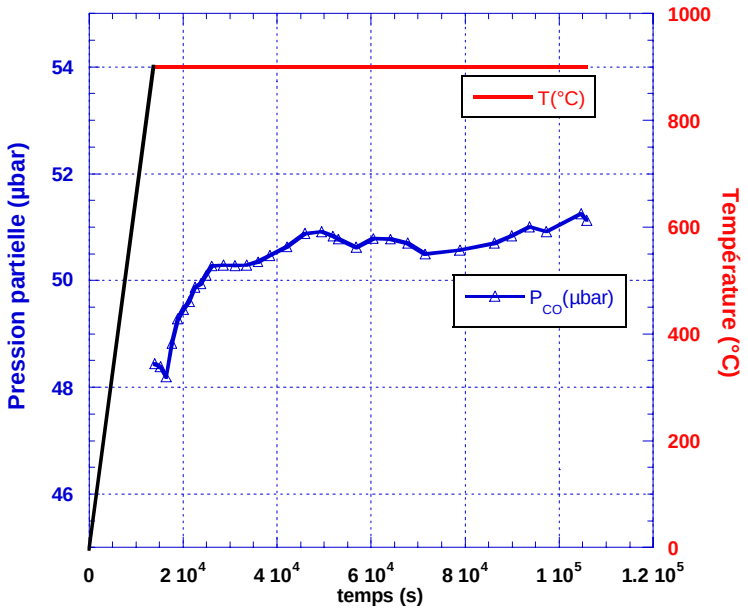


Figure III.22 : Analyse CPG de CO et programme thermique en fonction du temps durant l'essai He-ox-25e[23] sur le Ni-22Cr-14W-0,1C.

On remarque qu'avec la montée en température rapide sous gaz inerte, il y a une consommation de CO plus importante que lors de l'essai He-ox-25d. Néanmoins la consommation de CO est toujours plus faible que durant l'essai He-ox-25b sur le Haynes 230®.

2.4. Essais d'oxydation du Haynes 230® et des alliages modèles sous He impur avec $^{13}C^{18}O$

2.4.1. Essai d'oxydation du Haynes 230® sous He impur avec $^{13}C^{18}O$

Deux échantillons de Haynes 230® ont subi l'essai d'oxydation He-ox-25-f[24] dans l'installation CORINTH. La teneur en vapeur d'eau était d'environ 1 µbar. Elle a été mesurée par un hygromètre à miroir qui est plus précis que l'hygromètre capacitif ce qui garantie certainement que l'essai est beaucoup plus sec que les précédents réalisés dans CORALLINE. La particularité du mélange gazeux utilisé est qu'il contient du CO avec les éléments isotopiques ^{13}C et ^{18}O. L'analyse après traitement des échantillons par SIMS et GDMS permet ainsi de différencier dans la couche et l'alliage d'une part l'oxygène provenant de l'eau de celui issu du monoxyde de

[24] Composition de l'hélium (µbar) : $^{13}C^{18}O$: 55, H_2 : 200, H_2O : 1

carbone et d'autre part le carbone originel de l'alliage (ou de la pollution externe) du carbone transféré par CO.

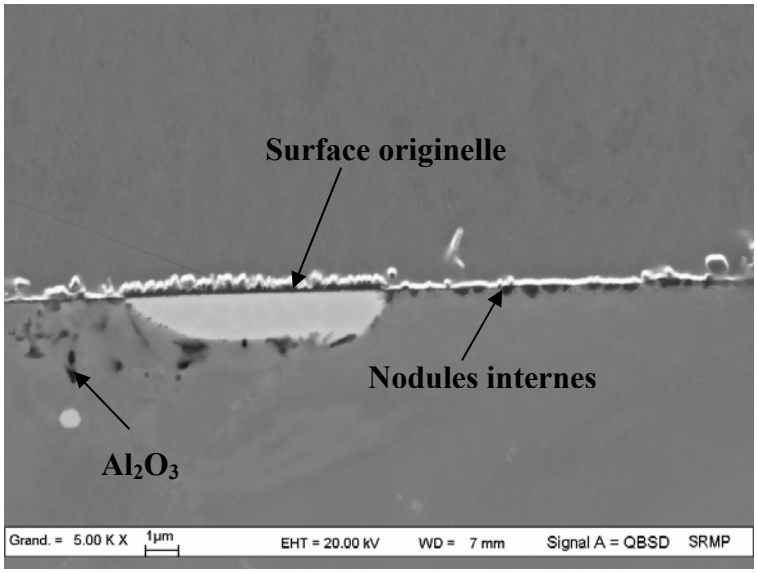


Figure III.23 : Coupe transversale au MEB FEG de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25f[24].

La figure III.23 présente une photo MEB-FEG d'une coupe transversale de la surface de l'échantillon. De nouveau, des nodules d'oxyde interne sont formés. De l'oxyde externe est présent principalement au dessus du carbure tronqué. Une analyse SIMS de la surface de l'échantillon a été effectuée. A partir de l'épaisseur de la couche d'oxyde vue au MEB et grâce à la profondeur du cratère trouvée par profilomètre, la vitesse d'érosion dans le Haynes 230® a été estimée à environ 1 nm/s dans la couche d'oxyde et à environ 2,5 nm/s dans la matrice sous-jacente. La figure III.24 montre le profil SIMS de la surface de l'échantillon en échelle logarithmique.

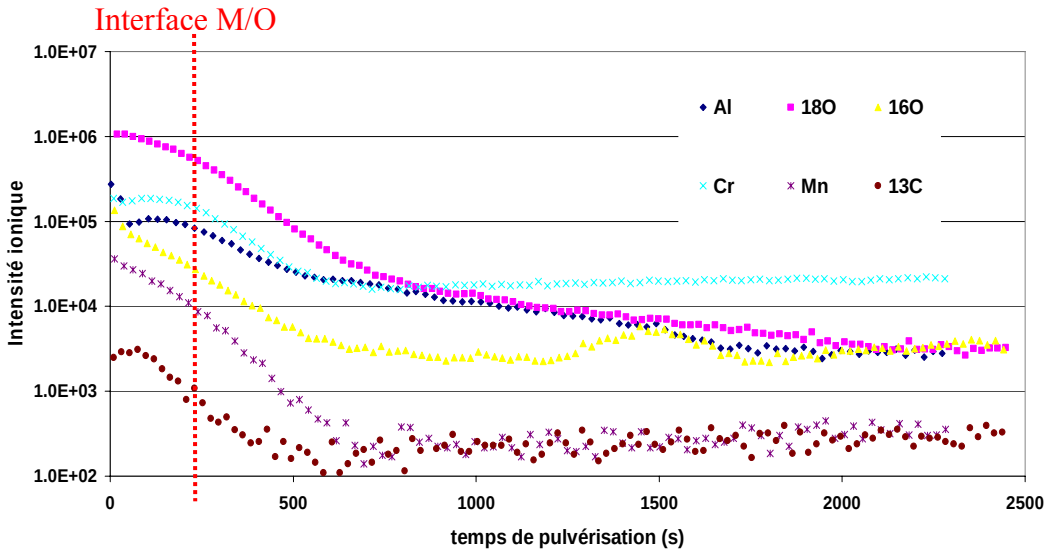


Figure III.24 : Profil SIMS de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25f[24] en échelle logarithmique.

La couche est essentiellement constituée d'oxydes de Cr, Mn et Al. Le Mn est plus présent en extérieur et semble associé à l'oxygène ^{16}O. Néanmoins l'essentiel de la couche d'oxyde est constitué de ^{18}O. Alors que le signal de Cr est stable à partir de 500 s de pulvérisation environ, le signal d'Al suit un profil de diffusion sous la couche et, fait remarquable, se trouve associé au signal de ^{18}O qui pénètre profondément dans la matrice. On peut constater sur la photo MEB figure III.23 que l'oxyde d'aluminium formé sous la couche d'oxyde correspond à de l'oxydation interne inter et intragranulaire. Un profil de ^{13}C est également visible dans la couche d'oxyde qui présente sensiblement la même allure que le profil de ^{18}O. Dans l'alliage, les deux profils s'éloignent progressivement. Sur la figure III.25, on observe très clairement que la majorité de la couche est formée par ^{18}O.

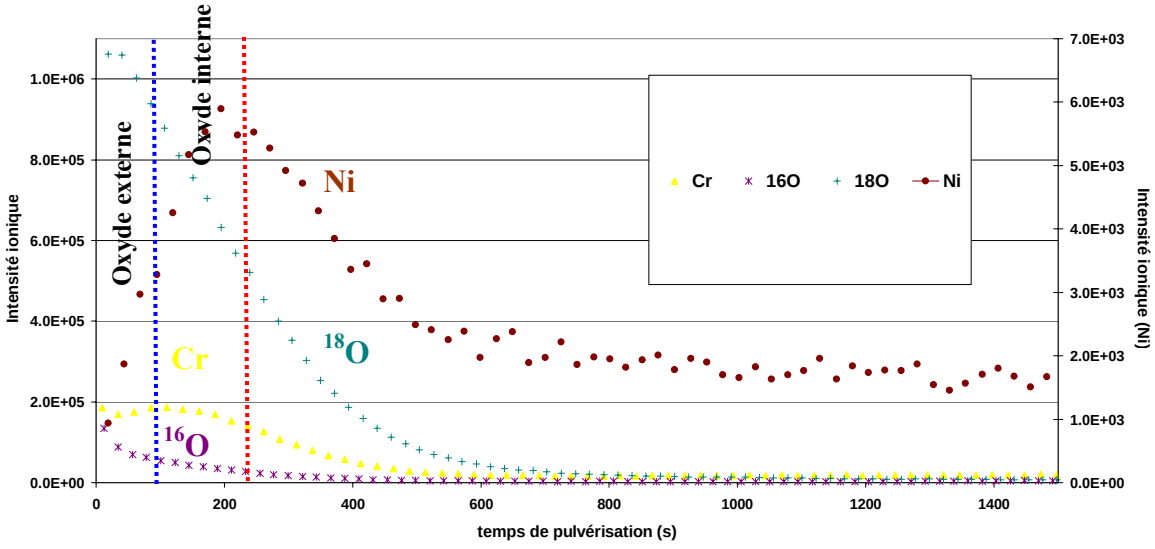


Figure III.25 : Profil SIMS de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25f.

Sur la figure III.25, l'interface entre l'oxyde et l'alliage est difficile à déterminer étant donnée la présence de nodules internes comme on peut le voir sur la figure III.23. On a néanmoins pu situer deux interfaces au niveau des points d'inflexion du ^{18}O et du nickel qui limitent une partie interne et externe de l'oxyde. A partir du profil SIMS, la couche d'oxyde interne correspond à environ 2/3 de son épaisseur.

En regardant plus précisément les éléments constitutifs de la couche d'oxyde, sur la figure III.26, on note aussi la présence d'hydrogène. Fait remarquable, le rapport $H/(^{16}O+^{18}O)$ est constant sur toute la couche d'oxyde.

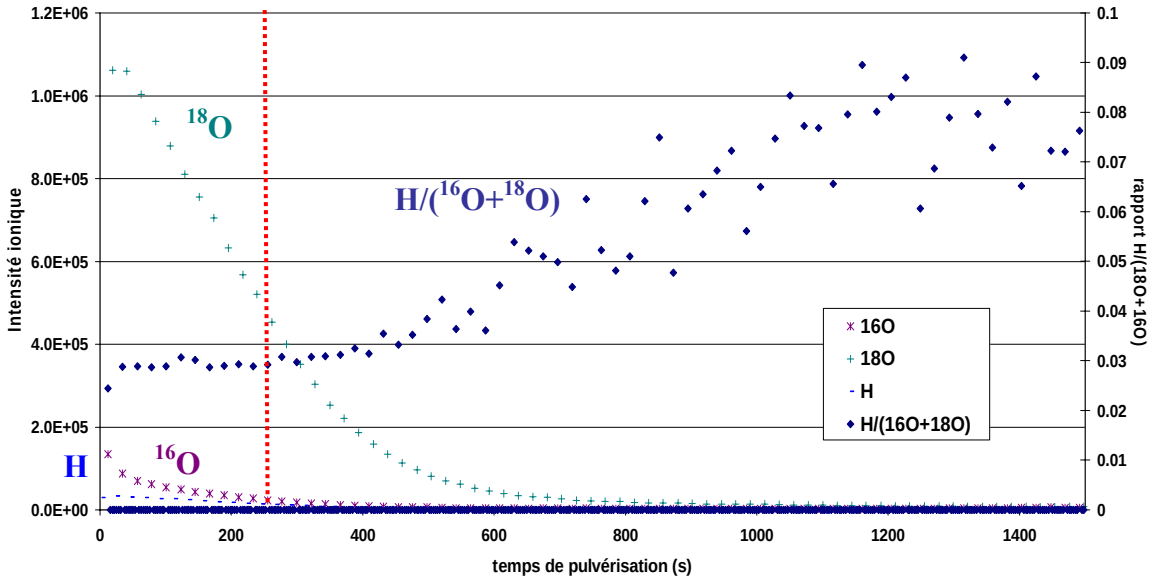


Figure III.26 : Profil SIMS des éléments H, ^{16}O, ^{18}O, Cr et rapport $H/(^{16}O+^{18}O)$ à la surface du Haynes 230® après He-ox-25f.

2.4.2. Essai d'oxydation séquencée des alliages modèles et du Haynes 230® sous He-H_2O/H_2 puis He-$^{13}C^{18}O$ à 850°C

L'essai effectué dans l'installation CORINTH est constitué de deux étapes principales. Les échantillons des différents alliages subissent tout d'abord une étape d'oxydation sous He-H_2O/H_2 pendant 48 h à 850°C (essai He-oxseq-850-48-1[25]) puis une étape d'exposition sous He-$^{13}C^{18}O/H_2$ pendant 48h à 850°C (essai He-oxseq-850-48-12[26]). Les échantillons sont analysés à la fin de chaque étape.

[25] Composition de l'hélium (µbar) : H_2 : 2000, H_2O : 80-100
[26] Composition de l'hélium (µbar) : H_2 : 2000, $^{13}C^{18}O$: 50, H_20<0,1

2.4.2.1.1ère séquence : oxydation sous He-H_2O/H_2 à 850°C

Les prises de masse des deux échantillons de Haynes 230® en avant et arrière du flux d'hélium sont égales à l'incertitude de mesure près (10µg) ce qui valide qu'il n'y a pas eu de modification significative du comportement de corrosion le long de la section d'essai, liée à des évolutions de la composition du gaz. On peut donc comparer les surfaces des échantillons quelle qu'ait été leur position dans le flux d'hélium.

2.4.2.1.1. Alliage Ni-22Cr-14W-0,1C

Les figures III.27 et III.28 présentent à différents grandissements la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0.1C.

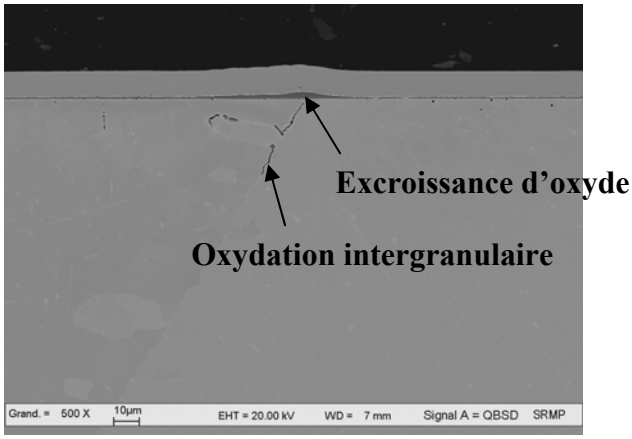


Figure III.27 : Image MEB-FEG d'une coupe transverse de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C en contraste d'électrons rétrodiffusés après l'essai He-oxseq-850-48-1.

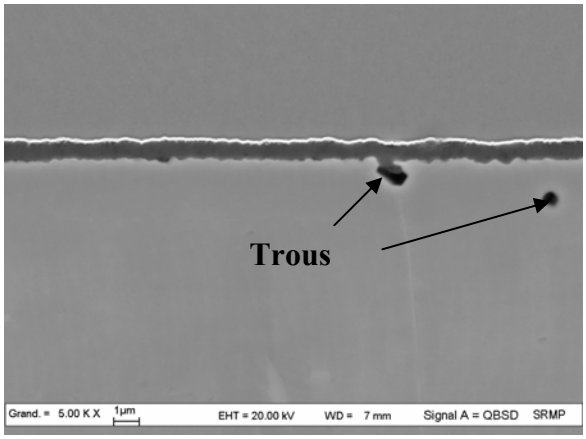


Figure III.28 : Image MEB-FEG à fort grandissement d'une coupe transverse de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C en contraste d'éléctrons rétrodiffusés après l'essai He-oxseq-850-48-1.

La couche d'oxyde est relativement uniforme et plane à l'interface métal-oxyde. On constate néanmoins que la couche est plus épaisse au-dessus des joints de grains. Des trous se sont également formés sous la couche d'oxyde, préférentiellement au niveau des joints de grains comme on peut l'observer sur les figures III.28 et III.29. Enfin, des pénétrations intergranulaires d'oxyde sont visibles profondément dans l'alliage (environ 30 µm).

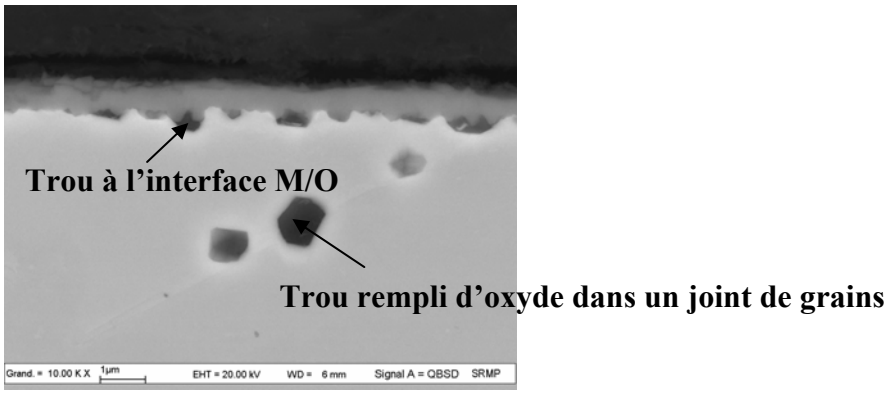


Figure III.29 : Image MEB-FEG à très fort grandissement d'une coupe transverse de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0.1C en contraste d'éléctrons rétrodiffusés après l'essai He-oxseq-850-48-1.

2.4.2.1.2. Alliage Ni-22Cr-14W-0.1C-0.5Mn

Les figures III.30 et III.31 présentent à différents grandissements la couche d'oxyde formée en surface de l'alliage.

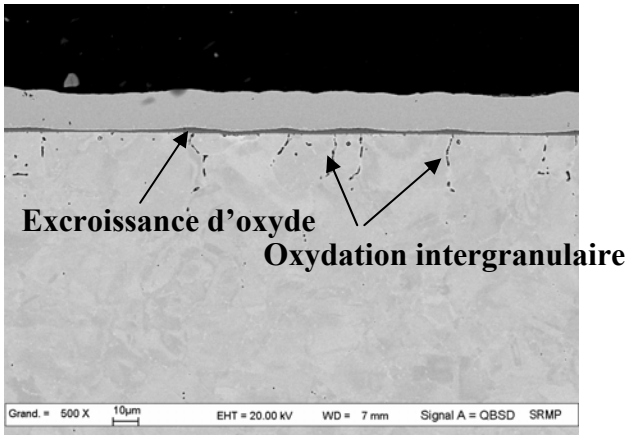


Figure III.30 : Image MEB-FEG d'une coupe transverse de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0.1C-0.5Mn en contraste d'éléctrons rétrodiffusés obtenu après l'essai He-oxseq-850-48-1.

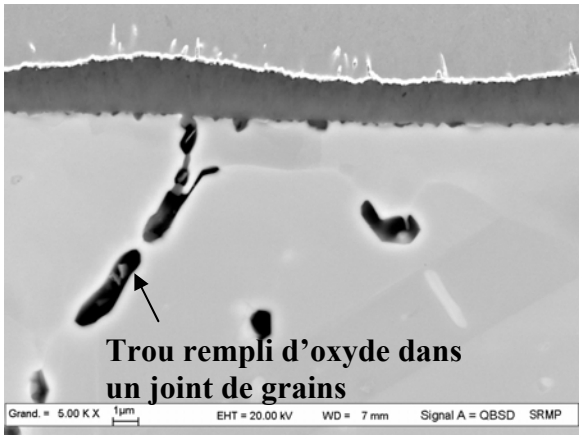


Figure III.31 : Image MEB-FEG d'une coupe transverse de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0.1C-0.5Mn en contraste d'éléctrons rétrodiffusés obtenu après l'essai He-oxseq-850-48-1.

L'épaisseur de l'oxyde est irrégulière. La couche mesure environ 1,5µm au-dessus des grains et jusqu'à 3 µm au dessus des joints de grains. L'interface métal/oxyde est néanmoins très plane. Il y a également une très forte pénétration d'oxyde dans les joints de grains de l'alliage pouvant atteindre 50µm de profondeur et s'accompagnant de nombreuses cavités. Comme la taille des grains est plus fine (10 à 50 µm dans le Ni-22Cr-14W-0,1C-0,5Mn contre environ 500 µm à 1 mm dans le Ni-22Cr-14W-0,1C), les pénétrations intergranulaires sont plus nombreuses.

Une analyse de l'oxyde surfacique a été faite par DRX. Le diffractogramme est présenté figure III.32. Il révèle la présence de Cr_2O_3 (b) et d'un oxyde mixte riche en Cr et Mn du type $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ (a).

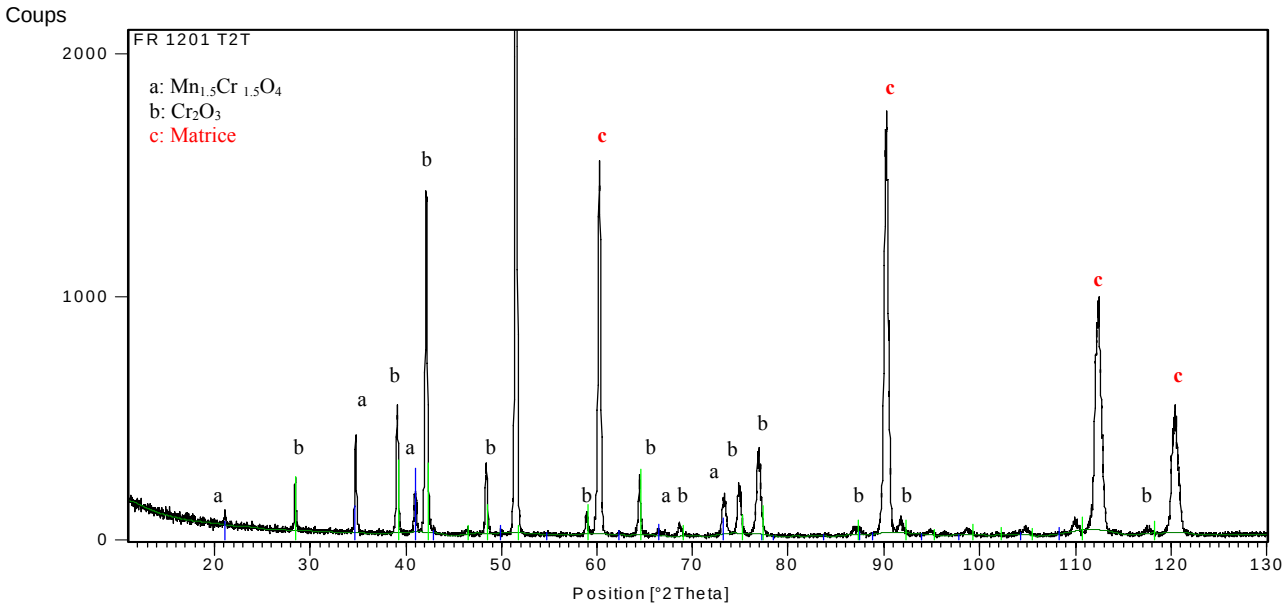


Figure III.32 : Diffractogramme en θ/2θ de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C-0,5Mn après l'essai He-oxseq-850-48-1.

2.4.2.1.3. Haynes 230®

Les figures III.33 et III.34 présentent à différents grandissements la couche d'oxyde formée en surface du Haynes 230®.

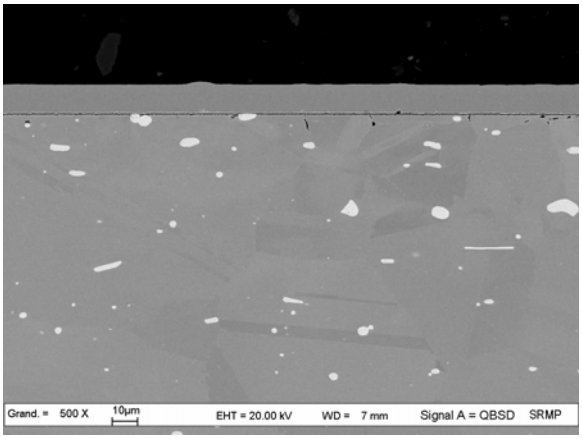


Figure III.33 : Image MEB-FEG d'une coupe transverse de la surface de l'alliage Haynes 230® en contraste d'éléctrons rétrodiffusés après l'essai He-oxseq-850-48-1.

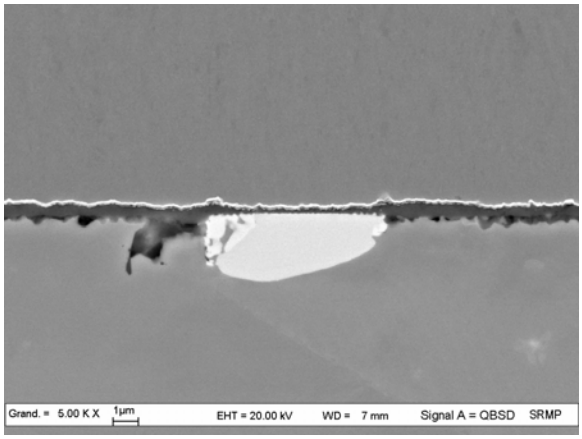


Figure III.34 : Image MEB-FEG à fort grandissement d'une coupe transverse de la surface de l'alliage Haynes 230® en contraste d'éléctrons rétrodiffusés après l'essai He-oxseq-850-48-1.

Le Haynes 230® suite à l'essai He-oxseq-850-48-1 a formé une couche d'oxyde surfacique relativement uniforme avec beaucoup moins de pénétrations intergranulaires que pour les deux autres alliages. L'épaisseur de la couche est proche de celle développée sur l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C. La présence d'un carbure tronqué indique la surface originelle. On peut voir que l'oxyde a cru avec une contribution externe et interne avec néanmoins une plus forte épaisseur d'origine cationique.

2.4.2.1.4. Epaisseurs des couches d'oxyde

Le tableau III.5 compare l'épaisseur de couche estimée à partir de la pesée et à partir des images des figures III.28, III.31, III.34. Selon la méthode explicitée au paragraphe 2.1.7, on considère en première approximation pour tous les alliages que la couche d'oxyde est uniquement du Cr_2O_3 ($\rho(Cr_2O_3) = 5,2$ g/cm^3).

	Par analyse gravimétrique : Epaisseur de la couche d'oxyde (µm)	Par analyse MEB : Epaisseur moyenne de la couche d'oxyde (µm)
Ni-22Cr-14W-0,1C	1,3	0,8
Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C	2,9	1,7
Haynes 230	0,7	0,7

Tableau III.5: Epaisseur estimée par pesée et par MEB de la couche d'oxyde formée sur les trois alliages après l'essai He-oxseq-850-48-1.

La première constatation est que la couche formée sur le Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C est deux fois plus épaisse que sur les deux autres alliages.

Pour le Haynes 230®, l'épaisseur estimée par la prise de masse est en bon accord avec l'épaisseur observée par MEB - FEG.

Par contre, pour les alliages Ni-22Cr-14W-0,1C et Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C, on surestime l'épaisseur de la couche d'oxyde par le calcul à partir de la prise de masse par rapport à l'épaisseur réelle de la couche estimée par MEB-FEG. Cela s'explique aisément à la vue des photos en coupe transverse (figures III.28 et III.31) qui révèle une forte oxydation intergranulaire de ces deux alliages et des épaisseurs de couche non homogènes.

2.4.2.2.2ème séquence : exposition sous He-$^{13}C^{18}O/H_2$ à 850°C

L'analyse gravimétrique des échantillons ayant subi l'étape 2 révèle une très faible prise de masse par rapport à l'étape 1. Les résultats sont montrés dans tableau III.6.

Variation de masse (mg/cm^2)	Ni-22Cr-14W-0,1C	Ni-22Cr-14W-0,1C-0,5Mn	Haynes 230
Après étape 1	0,213	0,305	0,109
Après étapes 1 et 2	0,220	0,309	0,117
Δm (mg/cm^2) à l'étape 2	***+0,007***	***+0,004***	***+0,008***

Tableau III.6 : Analyse gravimétrique des différents alliages après l'étape 1 et l'étape 2 de l'oxydation séquencée He-oxseq-850-48.

Seul CO est susceptible de réagir durant l'étape 2. Les très faibles prises de masse impliquent donc une faible réactivité de CO sur les échantillons.

Suite à la séquence expérimentale complète, étape 1 puis étape 2, les échantillons ont été caractérisés par analyse SIMS.

L'intérêt de cette analyse est de pouvoir séparer l'oxygène ^{16}O transféré par H_2O à l'étape 1 de l'oxygène ^{18}O apporté par $^{13}C^{18}O$ à l'étape 2. On accède ainsi à des informations sur l'interface réactionnelle et l'éventuelle oxydation préférentielle d'éléments d'alliage par CO.

Les résultats de l'analyse SIMS sont décrits par alliage.

2.4.2.2.1. Alliage Ni-22Cr-14W-0,1C

La figure III.35 présente le profil SIMS des éléments à la surface du Ni-22Cr-14W-0,1C.

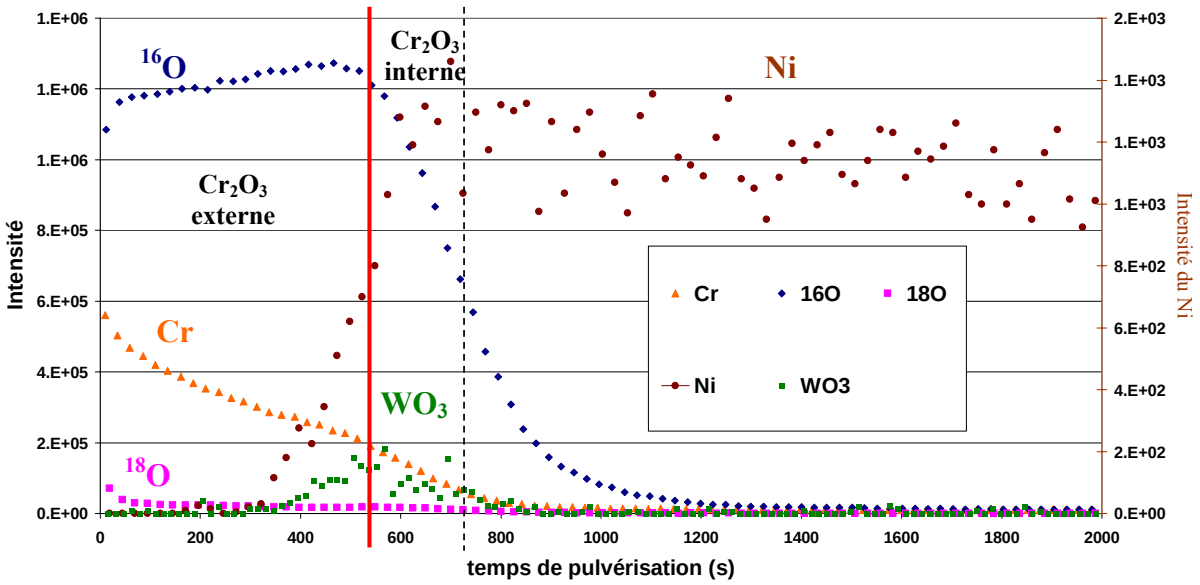


Figure III.35 : Profil SIMS de la surface du Ni-22Cr-14W-0,1C après l'étape 1 et 2 de l'essai séquencé He-oxseq-850-48-12.

A chaque point d'inflexion des courbes, correspondant à différents taux de pulvérisation, est associé une interface entre deux phases. Sur la figure 35, on peut voir que le point d'inflexion du ^{16}O (ligne en pointillées noire) n'est pas aligné avec celui du Ni (trait rouge) mais se trouve plus profondément dans la couche. Cela nous indique qu'il y a vraisemblablement une croissance externe et interne de l'oxyde de chrome et que, probablement, il existe une légère diffusion des ions Ni^{2+} dans la couche d'oxyde. En considérant, d'une part, que le point d'inflexion du Ni et le sommet du signal WO_3 sont proches de la surface originelle de l'alliage (ligne rouge) et, d'autre part, que la vitesse de pulvérisation est la même dans les deux parties de l'oxyde (1,15 nm/s d'après l'épaisseur de couche mesurée sur la photo MEB-FEG figure III.28), on peut estimer que la couche d'oxyde de chrome est à croissance externe pour environ 2/3 de son épaisseur.

La valeur de l'intensité de l'oxygène à la fin de l'érosion (intensité = 35000) n'atteint pas la valeur obtenue sur l'échantillon à l'état initial (intensité = 20000) ce qui suggère qu'il pénètre loin dans l'alliage (>4,5 µm).

Une autre remarque, déjà suggérée par la faible prise de masse, est que la réactivité de CO est très faible. En effet, on peut remarquer sur la figure III.36 que l'intensité de ^{18}O (en rose) est 100 fois plus faible que celle de ^{16}O (en bleu) alors que leur rendement de pulvérisation est identique.

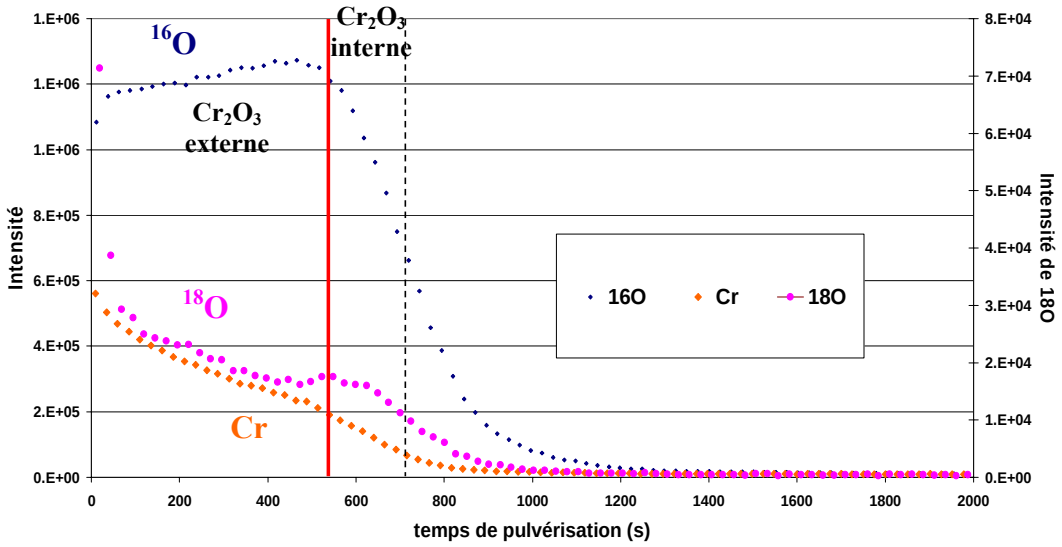


Figure III.36 : Profil SIMS de ^{16}O, ^{18}O et Cr à la surface du Ni-22Cr-14W-0,1C après les étapes 1 et 2 de l'essai séquencé He-oxseq-850-48-12 ; l'échelle d'intensité de ^{18}O est à droite.

Même si les quantités sont faibles, on distingue un profil de diffusion de ^{18}O dans la couche d'oxyde préalablement formée pendant l'étape 1 par $H_2{}^{16}O$ puis une accumulation de ^{18}O au niveau de l'interface oxyde interne/alliage. Des difficultés ont été rencontrées lors de l'analyse SIMS du ^{13}C. Elle n'a donc pas pu être présentée dans la figure III.36. Afin de déterminer le profil en ^{13}C à la surface du Haynes 230®, une analyse a été effectuée par Glow Discharge Mass Spectroscopy (GDMS). Le fonctionnement de l'appareillage est expliqué dans le chapitre II. L'un des grands avantages de la GDMS est que l'intensité du signal d'un élément est indépendante de la matrice dans laquelle il se trouve. Le profil de concentration en surface par GDMS est présenté figure III.37. La vitesse d'érosion a été estimée grâce à la profondeur du cratère mesuré par un profilomètre. L'échelle des abscisses reste approximative car le cratère formé suite à l'analyse présentait des irrégularités.

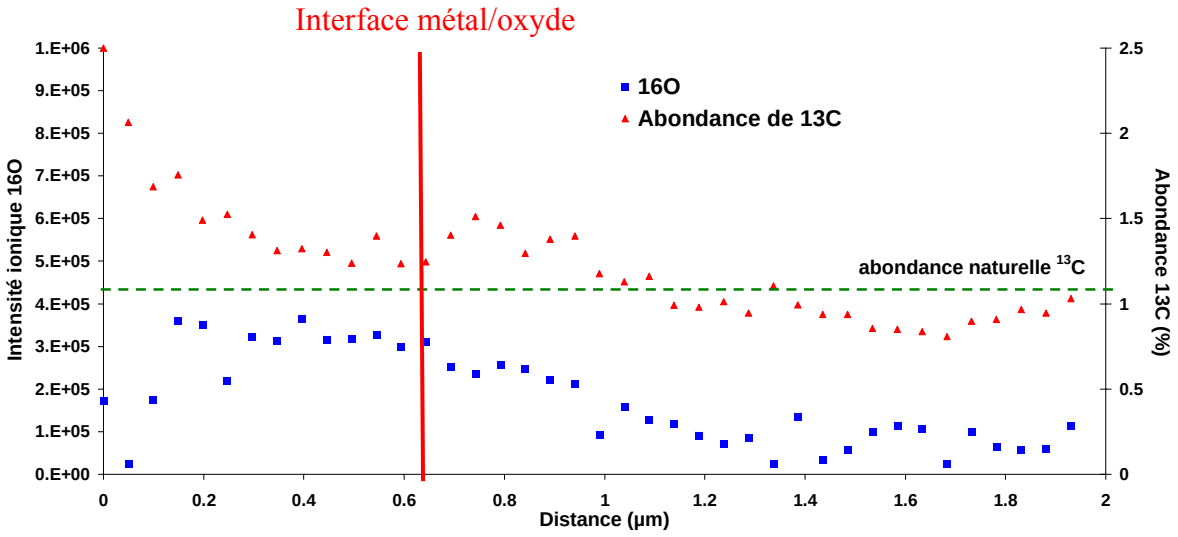


Figure III.37 : Profil GDMS du ^{13}C et de ^{16}O à la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C après les étapes 1 et 2 de l'essai séquencé He-oxseq-850-48-12.

On constate, sur la figure 34, un enrichissement de l'oxyde en ^{13}C avec un profil de diffusion dans la couche et une accumulation vers l'interface métal/oxyde. A l'intérieur de l'alliage sous la couche d'oxyde, on retrouve sensiblement l'abondance naturelle du ^{13}C qui est de 1,1% ce qui valide la calibration de l'appareil. Ce profil est d'allure très semblable à celui de l'oxygène ^{18}O obtenu préalablement par SIMS.

En regardant plus précisément les éléments constitutifs de la couche d'oxyde, sur la figure III.38, on observe la présence d'hydrogène dont le profil a la même allure que l'oxygène. Le rapport $H/(^{16}O+^{18}O)$ est par ailleurs constant sur toute la couche d'oxyde.

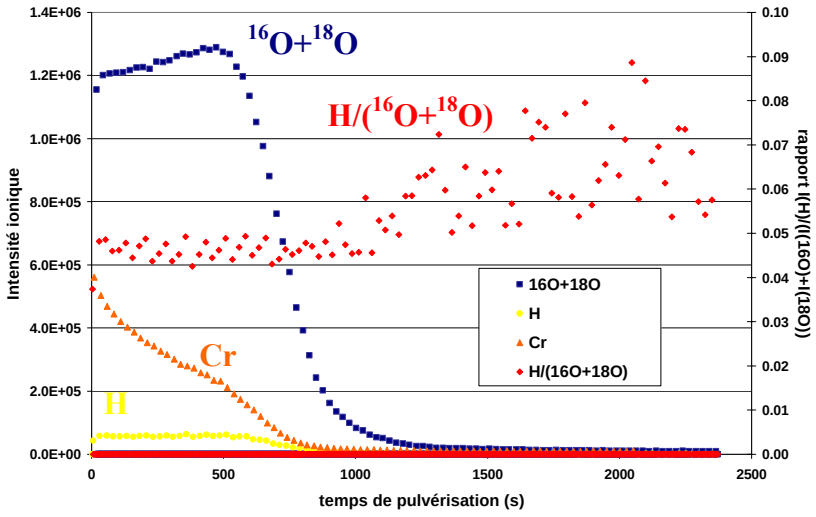


Figure III.38 : Profil SIMS des éléments H, $^{16}O+^{18}O$ et Cr à la surface du Ni-22Cr-14W-0.1C et rapport $H/(^{16}O+^{18}O)$ après l'étape 1 et 2 de l'essai séquencé He-oxseq-850-48-12.

2.4.2.2.2. Alliage Ni-22Cr-14W-0,1C-0,5Mn

La figure III.39 présente le profil SIMS des éléments à la surface du Ni-22Cr-14W-0.5Mn-0.1C.

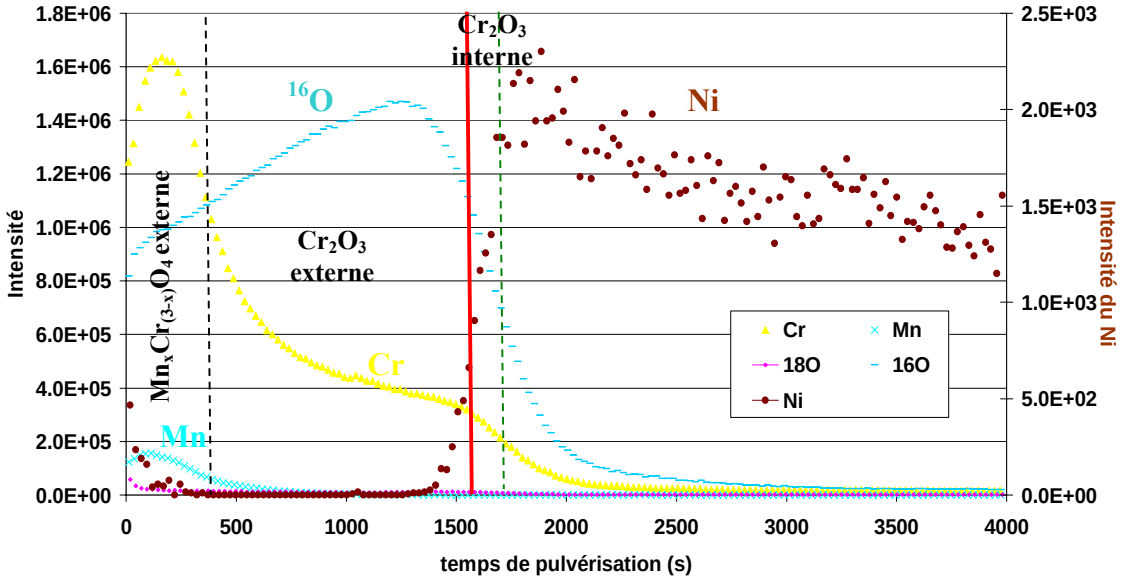


Figure III.39 : Profil SIMS de la surface du Ni-22Cr-14W-0.5Mn-0.1C après les étapes 1 et 2 de l'essai séquencé He-oxseq-850-48-12.

On distingue trois points d'inflexion majeurs correspondant à trois interfaces. La faible distance séparant la ligne rouge correspondant au point d'inflexion du Ni et la ligne verte correspondant au point d'inflexion de l'oxygène ^{16}O montre que la proportion de la partie interne de l'oxyde est plus faible que pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C. Elle représente uniquement environ 5%. Pour la partie cationique de l'oxyde, l'extérieur de la couche d'oxyde est composé d'une phase riche en Mn et Cr qui peut correspondre à la phase spinelle $Mn_xCr_{(3-x)}O_4$. On retrouve également un très léger enrichissement en Ni. La majeure partie de la couche cationique est ensuite constituée de chrome avec un profil diffusionnel de Mn. La partie interne de l'oxyde est riche en Cr.

Comme pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0.1C, l'intensité de ^{18}O sur la figure III.40 est beaucoup plus faible que ^{16}O (100 fois plus faible). L'isotope ^{18}O a diffusé dans la couche et s'est accumulé à l'interface oxyde/alliage.

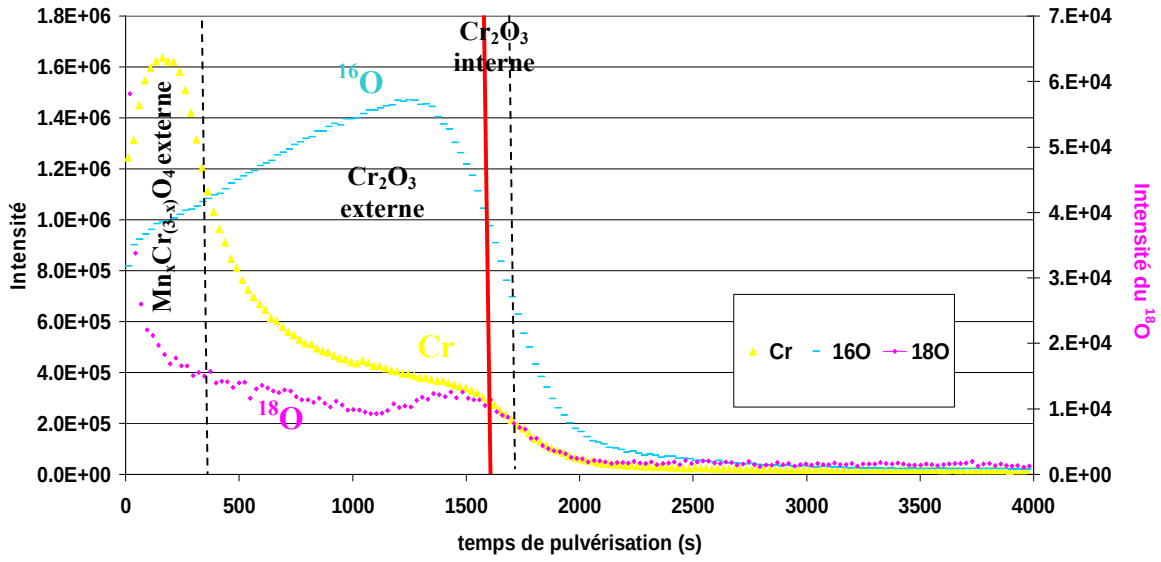


Figure III.40 : Profil SIMS de ^{16}O, ^{18}O et Cr à la surface du Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C après les étapes 1 et 2 de l'essai séquencé He-oxseq-850-48-12.

La figure III.41 présente le profil d'hydrogène, d'oxygène et de Cr à la surface de l'alliage. On constate, comme pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0.1C que le rapport H/(^{16}O+^{18}O) est constant à travers la couche.

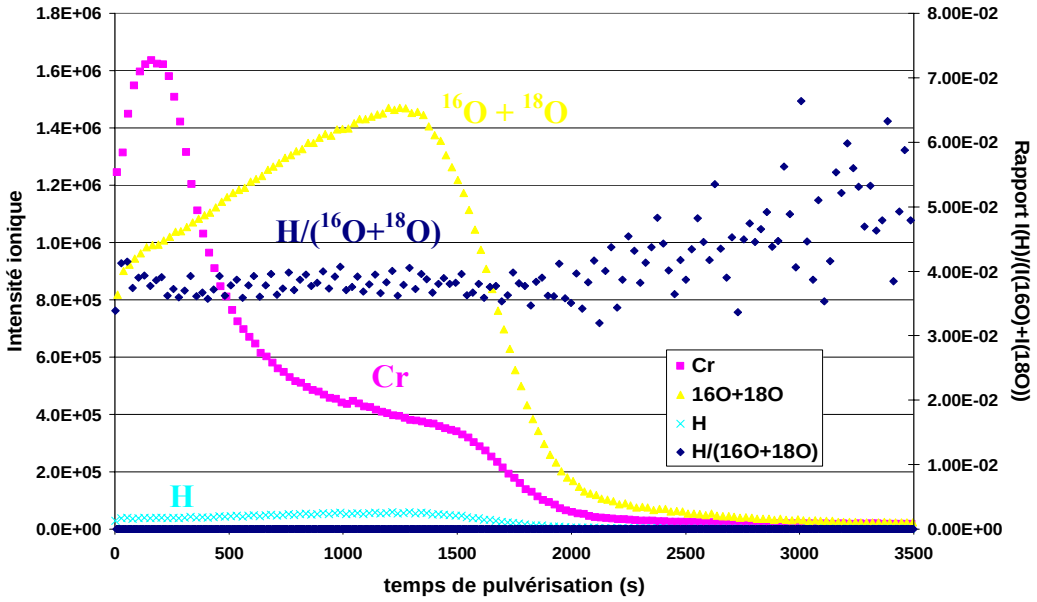


Figure III.41 : Profil SIMS des éléments H, ^{16}O+^{18}O et Cr à la surface du Ni-22Cr-14W-0.5Mn-0.1C et rapport H/(^{16}O+^{18}O) après les étapes 1 et 2 de l'essai séquencé He-oxseq-850-48-12.

2.4.2.2.3. Haynes 230®

La figure III.42 présente le profil SIMS des éléments à la surface du Haynes 230®.

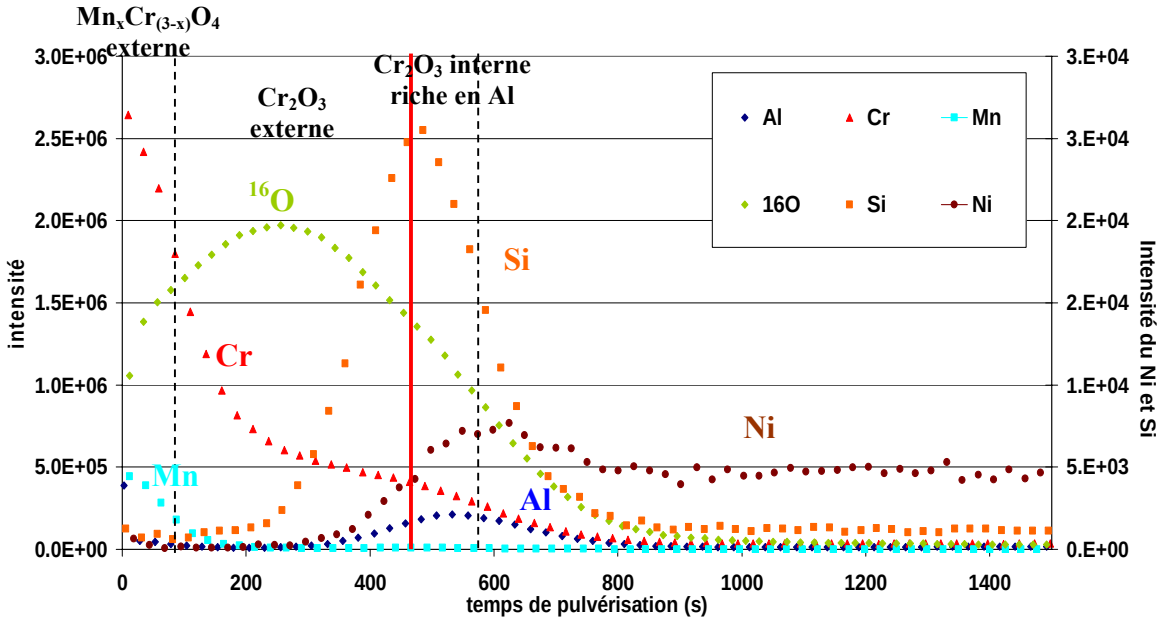


Figure III.42 : Profil SIMS de la surface du Haynes 230® après les étapes 1 et 2 de l'essai séquencé He-oxseq-850-48-12.

L'échantillon présente une séquence de phases d'oxyde similaire à celle de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C mais la couche est deux fois plus fine. L'oxyde est majoritairement à croissance externe ; la partie interne constitue environ 20% de la couche. A l'extérieur, on identifie une phase riche en Cr et Mn avec un peu de Ni. L'essentiel de la couche externe est composé de Cr avec un profil de diffusion de Mn. Aux abords de la surface initiale (ligne rouge), on détecte un enrichissement en Si et en Al. L'oxyde interne est plutôt riche en Cr et Al.

La figure III.43 met en évidence le profil de ^{18}O. Comme pour les deux autres alliages, on distingue un profil diffusionnel jusqu'à l'interface métal/oxyde où l'on observe une légère accumulation.

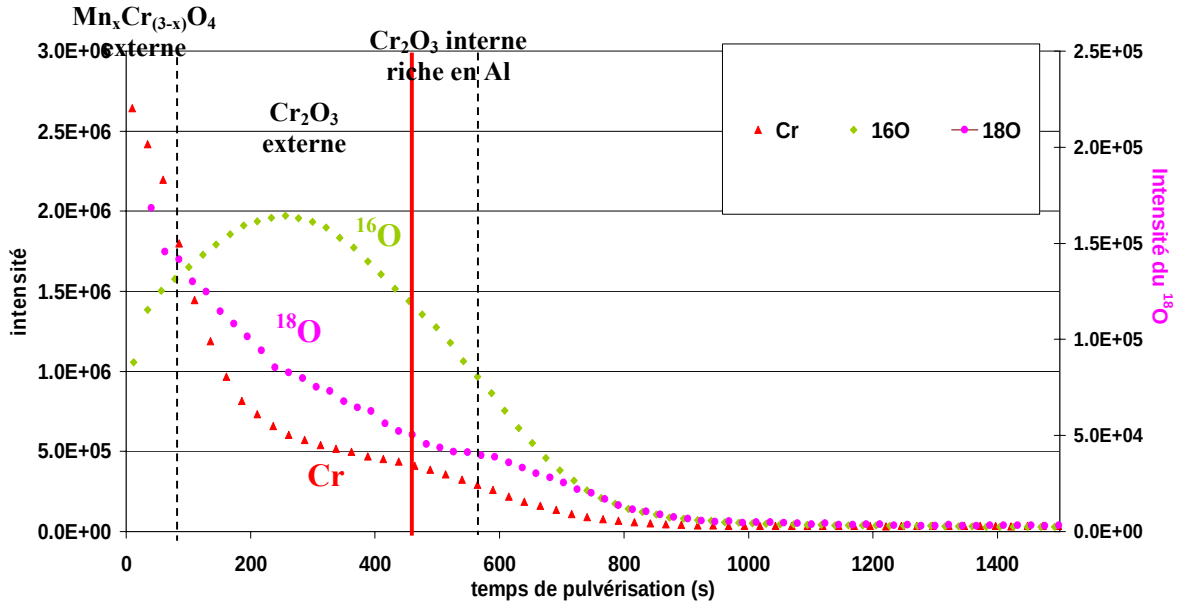


Figure III.43 : Profil SIMS de ^{16}O, ^{18}O et Cr à la surface du Haynes 230® après les étapes 1 et 2 de l'essai séquencé He-oxseq-850-48-12.

Sur la figure III.44 est présenté le profil d'hydrogène, d'oxygène et de Cr à la surface de l'alliage.

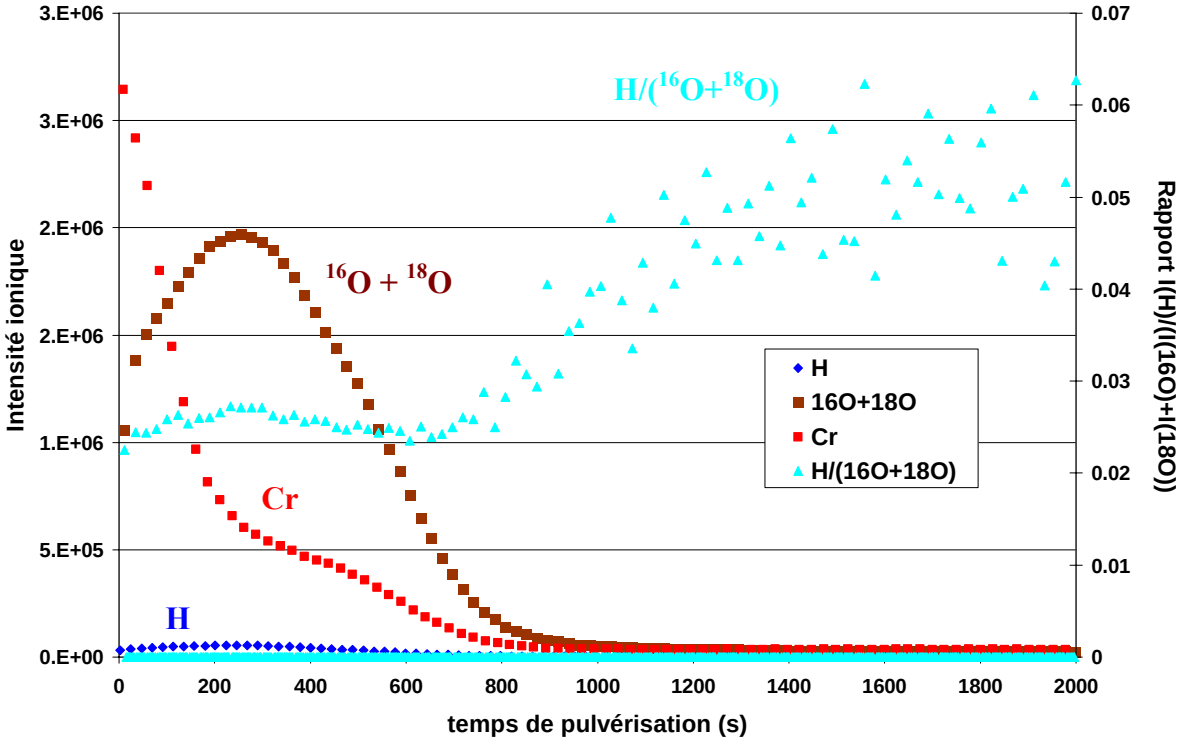


Figure III.44 : Profil SIMS des éléments H, ^{16}O+^{18}O et Cr à la surface du Haynes 230® et rapport H/(^{16}O+^{18}O) après les étapes 1 et 2 de l'essai séquencé He-oxseq-850-48-12.

On mesure de nouveau que le rapport H/(^{16}O+^{18}O) est sensiblement constant à travers la couche d'oxyde.

2.4.3. Etude photoélectrochimique des couches d'oxydes formées sur les alliages Ni-22Cr-14W-0,1C, Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C et Haynes 230®

A chaque étape de l'essai séquencé He-oxseq-850-48, les couches formées à la surface des alliages ont été analysées par photoélectrochimie. Cette technique permet d'identifier les types de semiconduction des différentes phases de l'oxyde et ainsi de remonter, si possible, à la nature des défauts présents dans l'oxyde. Dans un souci de concision, l'étude photoélectrochimique complète des oxydes est présentée en annexe C. Nous ne rappelons, ici, que les principales conclusions.

Les analyses menées sur les trois alliages après l'étape 1 ont montré que :

- Sur l'alliage ne contenant pas de manganèse (Ni-22Cr-14W-0,1C), une couche duplex de chromine Cr_2O_3 est formée. La partie interne de cette couche est signée par un gap de basse énergie à 3 eV, tandis que sa partie externe correspond à un gap de plus haute énergie à 3,5 eV. Ces deux chromines ont pour caractéristique commune d'être faiblement dopées et proches de l'isolant. Les concentrations très basses en défauts ponctuels doivent conduire à l'établissement d'une vitesse d'oxydation faible du substrat (faible coefficient de diffusion apparent dans Cr_2O_3).
- Pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C qui contient du manganèse, si la nature de la partie interne de la couche reste inchangée, la phase externe vraisemblablement dopée par le manganèse présente un gap de plus haute énergie à environ 3,8 eV.
- Concernant le Haynes 230®, les deux phases mises en évidence sont les mêmes que celles de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C : de la chromine interne de basse énergie et une phase externe de plus haute énergie (3,8 eV) dopée en Mn. Les modules du photocourant (voir annexe B) sont néanmoins plus faibles : la présence des éléments mineurs d'addition que sont l'aluminium et le silicium (très oxydables par ailleurs) pourrait établir des couches barrières à la diffusion de type alumine ou bien encore silice amorphe.

Enfin, suite à la séquence d'oxydation par CO (étape 2), on n'a pas pu mettre en évidence une modification systématique des contributions de chaque phase d'oxyde. Pour le Haynes 230®, le signal présente néanmoins une augmentation de la phase que l'on suppose plus interne suggérant ainsi que CO a préférentiellement réagi à l'interface métal/oxyde.

3. Discussion générale

Les essais détaillés au paragraphe 2 ont montré qu'après exposition de quelques heures vers 900°C sous hélium impur de composition moyenne 20-50 µbar CO - 200 µbar H_2 - 20 µbar CH_4 et 1-4 µbar H_2O, le Haynes 230® présente en surface une couche d'oxyde riche en Cr et contenant d'autres éléments mineurs tel que Mn, Al et Si. L'objectif de cette discussion est de proposer, au regard des nombreux résultats d'oxydation décrits dans la deuxième partie de ce chapitre et dans la bibliographie, un mécanisme de formation de cette couche dans l'hélium impur à haute température. Plusieurs points seront discutés : la nature, la structure et la morphologie de la couche, le rôle respectif des espèces oxydantes H_2O et CO sur sa formation, leur transport dans la couche et certains aspects cinétiques de leur consommation.

3.1. Nature et structure de la couche d'oxyde formée sur le Haynes 230®

La figure III.45 propose un schéma général de la couche d'oxyde formée sur le Haynes 230® sous He impur d'après les figures III.6, III.16 et III.19. Celle-ci est composée d'une partie externe, à croissance cationique relativement compacte et uniforme et d'une partie interne à croissance anionique plus irrégulière, sous forme de nodules.

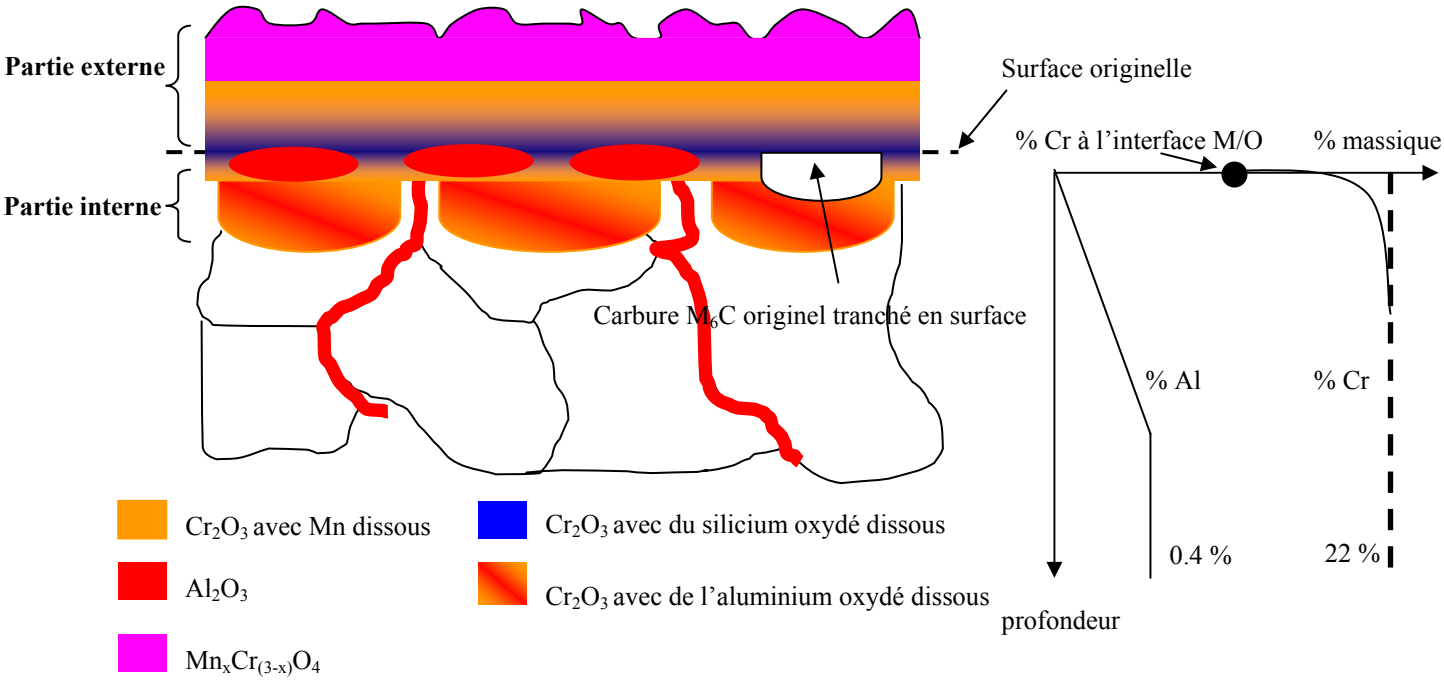


Figure III.45 : Schéma de la couche d'oxyde formée à la surface du Haynes 230® après exposition d'environ 25 h à 900°C sous hélium impur.

3.1.1. Partie externe de l'oxyde

La partie externe de la couche est constituée d'oxyde de chrome Cr_2O_3 avec un enrichissement progressif en manganèse vers l'extérieur qui, en s'accumulant, forme en surface une phase spinelle $Mn_xCr_{(3-x)}O_4$. La figure III.46 présente l'enthalpie libre de formation des oxydes MnO, Cr_2O_3 et $MnCr_2O_4$ par H_2O en fonction de la température. Les hypothèses sont : P_{H2}=200 µbar et P_{H2O}=2 µbar et activité des éléments Cr et Mn égale à leur fraction atomique dans le Haynes 230® (approximation de la solution idéale).

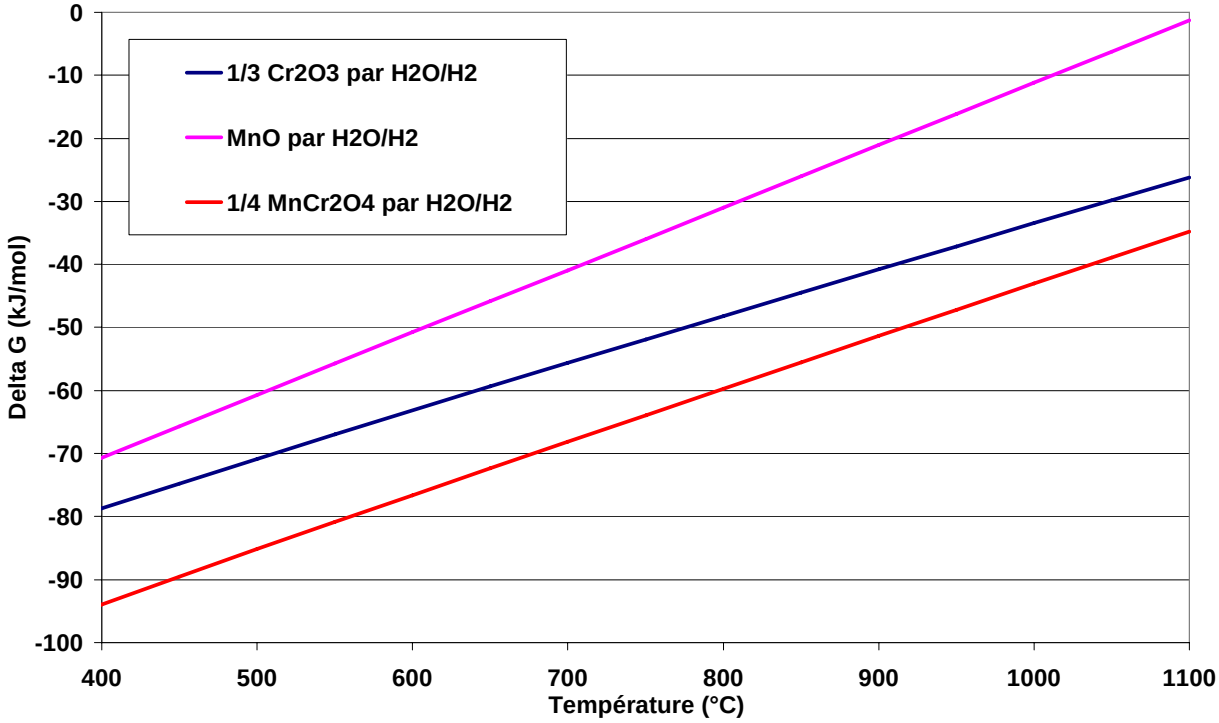


Figure III.46 : Enthalpie libre de formation des oxydes MnO, Cr_2O_3 [HSC40] et $MnCr_2O_4$ [HOL06] en fonction de la température sous P_{H2} = 200 µbar, P_{H2O} = 2 µbar et a_{Cr} = 0,26 et a_{Mn} = 0,006.

L'expression de $\Delta G_{MnCr2O4}(T)$ à partir de Cr_2O_3 et MnO est prise égale à $\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$ avec ΔH_{298}= -77985 J/mol et ΔS_{298}= -13,6 J/mol/K [HOL06] car cette valeur est plus précise que celle donnée par [HSC40]. On constate sur la figure III.46 que $MnCr_2O_4$ est plus stable thermodynamiquement que MnO et Cr_2O_3 ce qui explique sa formation préférentielle.

La formation d'oxyde du type $Mn_xCr_{(3-x)}O_4$ en extrême surface du Haynes 230® a également été observée lors d'essais d'oxydation dans l'air et dans des atmosphères humidifiées [LIA06A] [LIA06B]. Les auteurs avaient alors proposé que $Mn_xCr_{(3-x)}O_4$ se formait à l'interface gaz/oxyde. Dans ce cas le défaut responsable de la croissance est soit la lacune cationique, soit le cation interstitiel. L'analyse photoélectrochimique de cette phase résumée au paragraphe 2.4.3 et

détaillée en ***Annexe E*** a mis en évidence qu'elle se comporte plutôt comme une phase faiblement dopée avec une conductivité intrinsèque électronique - condition d'équilibre $[\acute{e}] = [h^{\circ}] = K_i^{1/2}$. Il ne semble donc pas y avoir de prédominance d'un défaut ionique. Lobnig et al. [LOB91] a expliqué l'enrichissement en manganèse en surface par le fait que le coefficient de diffusion en volume et dans les joints de grains des cations Mn^{2+} dans Cr_2O_3 est environ 100 fois supérieur à celui des cations Cr^{3+}, Ni^{2+}et $Fe^{2+/3+}$ à 900°C. Du Ni se retrouve également en extrême surface bien que le coefficient de diffusion de Ni^{2+} dans Cr_2O_3 soit du même ordre de grandeur que celui de Cr^{3+} [LOB91]. Ni peut participer au spinelle mais sa proportion reste néanmoins faible (~ 4-5% massique d'après les analyses MET).

3.1.2. Partie de l'oxyde proche de la surface initiale

L'analyse photoélectrochimique de cette phase Cr_2O_3 interne a mis en évidence qu'elle est faiblement dopée ce qui implique donc une vitesse de croissance faible. En se rapprochant de la surface initiale de l'alliage - marquée notamment par la présence de carbures originels de type M_6C tranchés - l'oxyde de chrome se trouve successivement enrichi en Si puis en Al. Dès les temps initiaux d'exposition, Al et de Si s'oxydent en surface de l'alliage. La présence de ces éléments oxydés à la surface de l'alliage s'explique par deux principales forces motrices : une énergie libre de ségrégation très favorable mis en évidence par Pop et al. sur le Haynes 230® [POP06] et une force motrice d'oxydation importante. Contrairement à la chromine, la croissance d'oxydes d'Al et de Si reste limitée à la surface initiale de l'alliage car ces éléments sont en faible teneur (0,3% massique de Si et 0,4% massique de Al) et ils peuvent s'oxyder à de plus faibles potentiels d'oxygène. Alors que l'oxyde d'aluminium a été observé sous forme de liséré discontinu, aucun nodule d'oxyde de silicium n'est apparent ce qui laisse supposer que Si est uniformément dispersé dans les grains de Cr_2O_3 comme l'a proposé Tawancy [TAW96] lors d'essais d'oxydation du Haynes 230® sous air.

3.1.3. Partie interne de l'oxyde et oxyde intergranulaire

Sous le liseré discontinu d'oxyde d'aluminium, matérialisant la surface initiale de l'alliage, l'oxyde interne est constitué de nodules riches en chrome avec un peu d'aluminium. De l'oxyde d'aluminium est également présent plus en profondeur sous les nodules dans les joints de grains de l'alliage.

Le mécanisme de formation de l'oxyde intergranulaire semble différer pour le Haynes 230® et les deux alliages Ni-22Cr-14W-0,1C et Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C. Pour les alliages

« modèles », on a observé de nombreux trous dans les joints de grains et à l'interface métal/oxyde et on a mis en évidence que la profondeur d'oxydation intergranulaire augmentait avec l'épaisseur de la couche d'oxyde externe formée. Shida a aussi constaté la forte oxydation intergranulaire de l'alliage 800[27] dans l'hélium impur [SHI92] et a proposé un mécanisme valable pour tout alliage qui développe des oxydes fortement cationiques [SHI81]. L'oxydation sélective du Cr et du Mn en surface externe de l'alliage génère des lacunes à l'interface métal/oxyde. Celles-ci peuvent par la suite se condenser à différentes interfaces, soit à l'interface métal/oxyde, soit au niveau des joints de grains de l'alliage. La condensation des lacunes aux joints de grains engendre des chemins préférentiels pour le transport rapide des espèces oxydantes de la surface vers les profondeurs de l'alliage. La présence d'oxyde de chrome dans les joints de grains entourant des trous (voir figures III.29 et III.31) soutient ce mécanisme. Sur les figures III.27 et III.30, on remarque que les zones d'oxyde externe sont de plus forte épaisseur au dessus des joints de grain de l'alliage ce qui est cohérent avec un transport plus rapide de Cr. Cette diffusion accélérée du Cr dans les joints de grains de l'alliage a été mise en évidence par Giggins et al. [GIG69] et Moulin et al. [MOU77].

Pour le Haynes 230®, aucun trou n'est visible aux joints de grains et les oxydes internes sont riches en aluminium. L'oxydation interne d'aluminium se produit car la pression partielle d'oxygène imposée à l'interface couche/alliage par la pression partielle d'oxygène de dissociation de la chromine est suffisante pour continuer à oxyder l'aluminium. L'oxydation sera d'autant plus accentuée aux joints de grains qui représentent des chemins de diffusion privilégiés pour l'espèce oxydante et des surfaces de ségrégation préférentielles pour l'aluminium.

On peut s'interroger sur la différence de comportement entre Al et Si. Le Si ne s'oxyde pas en profondeur dans l'alliage comme le fait l'aluminium. On peut avancer deux raisons principales. La première est que l'oxyde d'aluminium peut se former à un potentiel oxydant plus faible que l'oxyde de silicium. L'autre raison est que le coefficient de diffusion du Si dans l'alliage est supérieur à celui de l'Al. Le silicium doit donc diffuser plus rapidement que Al vers la surface de l'alliage ce que confirme l'existence d'un gradient de concentration de Al (voir figure III.12) alors que le profil de Si est plat (dans Ni à 850°C, $D_{Si} = 1.5\ 10^{-12}$ cm^2/s et $D_{Al} = 6.5\ 10^{-13}$ cm^2/s [LUP80]).

Un autre fait marquant du comportement en oxydation du Haynes 230® comme des alliages « modèles » est le très fort appauvrissement en chrome de l'alliage sous la couche d'oxyde. Les analyses MET révèlent que la concentration interfaciale atteint 15 à 16 % massique au lieu de 22% à cœur. Il est possible de relier ce comportement au relativement fort pourcentage de W.

[27] IN 800 (% massique) : base Ni, 20,5% Cr, 45% Fe, 0,3% Ti, 0,7% Mn, 0,4% Si, 0,3% Al, 0,07% C.

Par analogie avec le cas des alliages aluminoformeurs [LEV86], on peut estimer que la présence de cet élément de forte taille réduit la vitesse de diffusion du Cr du cœur vers l'interface métal/oxyde.

3.1.4. Morphologie de l'interface Oxyde/Alliage

L'interface oxyde/alliage est plus perturbée et accidentée lorsque CO réagit à la surface de l'alliage dans les temps initiaux (figure III.19). D'après la littérature [HOU97], le développement d'une interface non plane peut trouver différentes origines :

- la non planéité de la surface originelle
- la coalescence de lacunes qui forment des trous à l'interface et induisent une croissance irrégulière de l'oxyde
- les contraintes de croissance de l'oxyde qui entraînent une déformation du substrat
- l'oxydation interne d'éléments à forte affinité pour l'oxygène. Comme nous l'avons expliqué au paragraphe 3.1.3, ceci facilite le transport d'oxygène vers l'intérieur et des « points d'encrage de la couche » [*peg en anglais*] se forment.

L'échantillon ayant été poli miroir, la rugosité initiale de surface ne peut être la source des convolutions de l'interface. La légère irrégularité observée à l'interface métal/oxyde lors de l'oxydation des alliages sous He-H_2O/H_2 sur la figure III.29 est probablement liée à l'injection de lacunes sous la couche en croissance externe. L'observation de trous résultant de la coalescence de lacunes le confirme. Par contre, on peut écarter ce scénario dans le cas de l'oxydation en présence de CO. En effet, on observe que la surface est irrégulière même en l'absence d'une couche d'oxyde externe (figure III.19) à l'origine de l'injection de lacunes. La raison de formation de ces nodules internes pourrait donc être l'oxydation non uniforme d'aluminium à l'interface métal/oxyde. Celle-ci crée des zones où le chrome peut être oxydé - entre les nodules d'aluminium - et d'autres où il ne peut pas (au niveau des nodules d'oxydes aluminium, la pression d'oxygène n'est pas suffisante).

3.2. Formation de la couche d'oxyde sur le Haynes 230®

Le tableau III.4 montre que sous hélium impur, la couche d'oxyde se forme à la fois par réaction de l'alliage avec CO et H_2O suivant les réactions :

$$xM + yCO(g) = M_xO_y + yC_{solution} \qquad \text{(III.2)}$$

$$\text{et } xM + yH_2O(g) = M_xO_y + yH_2(g) \qquad \text{(III.3)}$$

avec M = Al, Cr, Mn, Si et $C_{solution}$ le carbone en solution dans l'alliage.

Comme le montre la décroissance de la consommation de CO quand la température est maintenue constante à 900°C (figures III.2 et III.18), la réaction (II.2) n'intervient que dans les temps initiaux de l'oxydation. Elle devient quasiment nulle au bout de quelques heures : l'oxydation est alors uniquement gouvernée par III.3.

Les essais sous différentes teneurs en vapeur d'eau (He-ox-25a et He-ox-25b) ont montré que plus la teneur en H_2O est élevée, moins le CO réagit (tableau III.4) et plus la partie externe de l'oxyde se développe. Nous proposons donc que la partie externe de la couche est favorisée par H_2O tandis que la partie interne se développerait plutôt par réaction avec CO. Pour tester cette hypothèse, nous allons discuter de la différence de réactivité des deux espèces oxydantes et de leur influence sur la morphologie de la couche.

3.2.1. Réactivité de H_2O

3.2.1.1. Formation préférentielle de la partie externe de l'oxyde

La réaction de H_2O avec le Cr et les autres éléments de l'alliage Al, Mn et Si est très favorable sur la gamme de température étudiée (voir figure III.47).

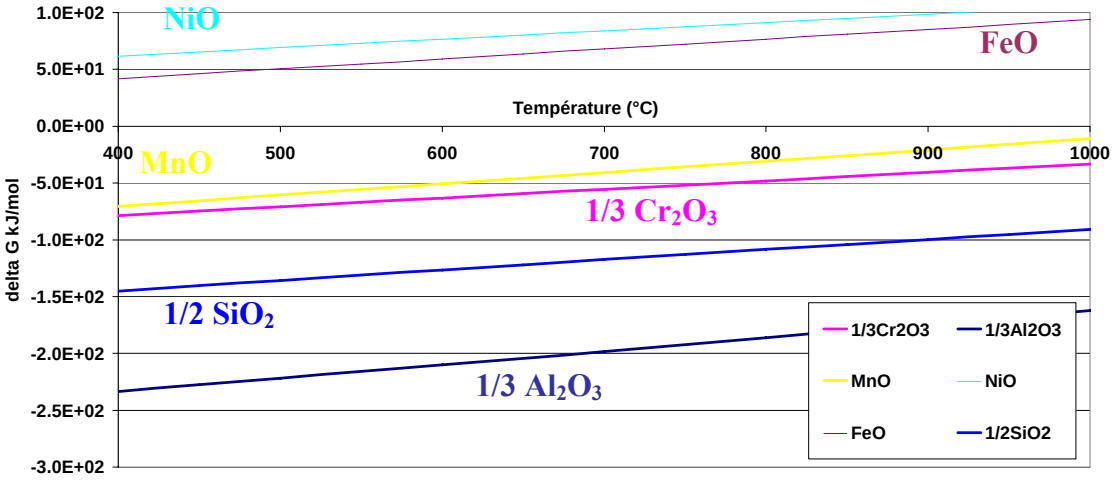


Figure III.47 : Enthalpie libre de formation des oxydes [HSC40] sous une atmosphère d'hélium en fonction de la température sous P_{H2} = 200 µbar, P_{H2O} = 2 µbar et $a_{C\ r}$ = 0,26, a_{Mn} = 0,006, a_{Si} = 0,007, a_{Ni} = 0,7 et a_{Al} = 0,007.

Pour vérifier si, effectivement, la partie externe de la couche est favorisée par H_2O, nous avons réalisé l'essai d'oxydation He-ox-14000H_2O/H_2-6 à 900 °C pendant 6 h sous un mélange Ar – 1% H_2(g) enrichi en H_2O(g) par double bullage dans un bain thermostaté à 12°C soit environ 14000 ppm de vapeur d'eau. Un dépôt de Pt par évaporation cathodique a été préalablement effectué sur l'échantillon de Haynes 230® pour marquer la surface initiale de l'alliage. Le dépôt obtenu n'est pas continu et permet ainsi à la fois le passage des espèces oxydantes et des éléments métalliques. Le Pt a été privilégié à l'Au car, d'après la littérature [MRO80], à 900°C, le coefficient de diffusion du Pt dans le Ni pur est 10 fois inférieur à celui de l'Au dans le Ni pur. La technique de marquage a été préalablement validée grâce à un essai d'oxydation de Ni pur sous O_2 à 900°C pendant 25 h. Sur la figure III.48, les marqueurs de Pt (liseré blanc) se situent à l'interface métal/oxyde comme attendu pour la formation d'une couche d'oxyde de NiO très majoritairement cationique [KOF88].

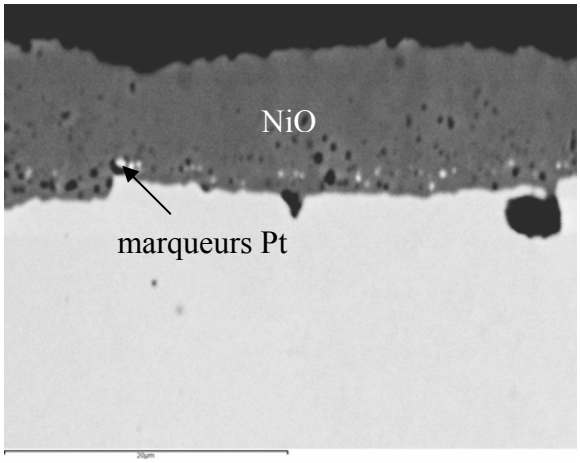


Figure III.48 : Image MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse d'un échantillon de Ni oxydé 25 h à 900°C sous O_2 avec les marqueurs de Pt (points blancs sous la couche d'oxyde).

La figure III.49 montre le profil des éléments de surface du Haynes 230® avec marquage Pt obtenu par SDL après l'essai He-ox-14000H_2O/H_2-6[28].

[28] Composition de l'hélium (µbar) : H_2 : 20 000, H_2O : 14 000

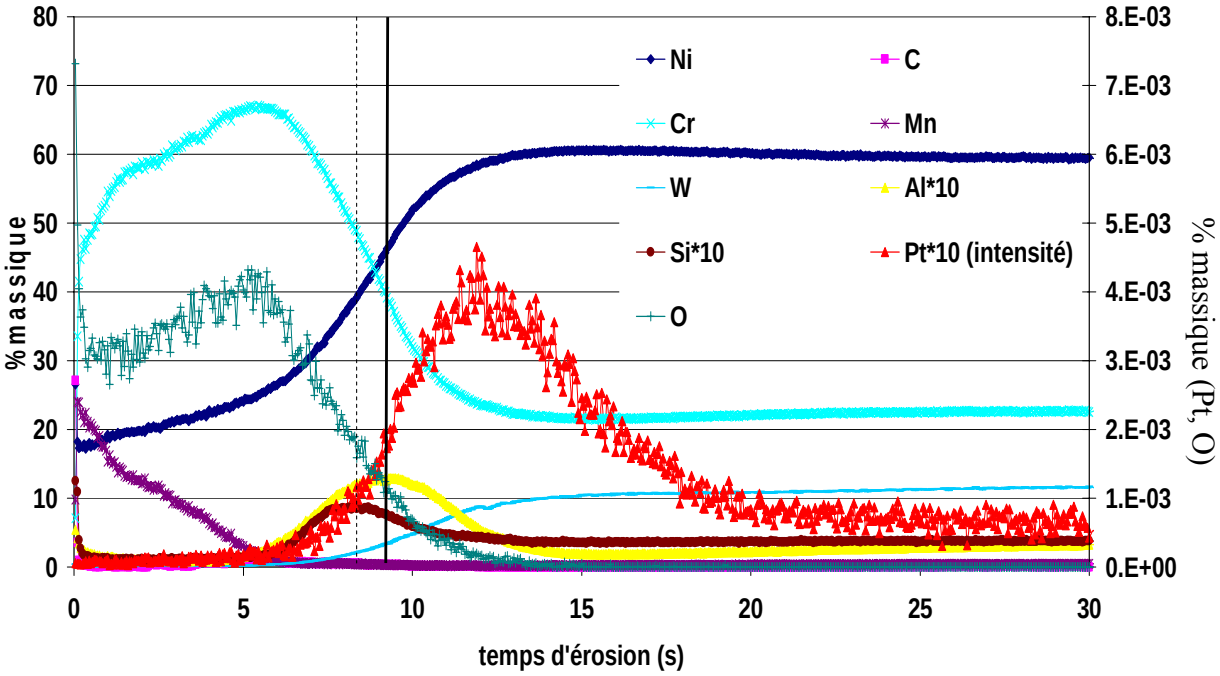


Figure III.49 : Profil de la surface du Haynes 230® par SDL après l'essai He-ox-14000H_2O/H_2-6.

Le point d'inflexion du signal de l'oxygène (ligne en pointillés) se retrouve plus à l'extérieur que celui du platine (ligne pleine) ce qui révèle une croissance majoritairement cationique de la couche d'oxyde avec, probablement, une légère diffusion du platine dans l'alliage.

La figure III.50 présente l'image d'une coupe transverse d'un échantillon ayant été oxydé sous le même mélange Ar-H_2-H_2O pendant un temps plus long de 70h (essai He-ox-14000H_2O/H_2-70).

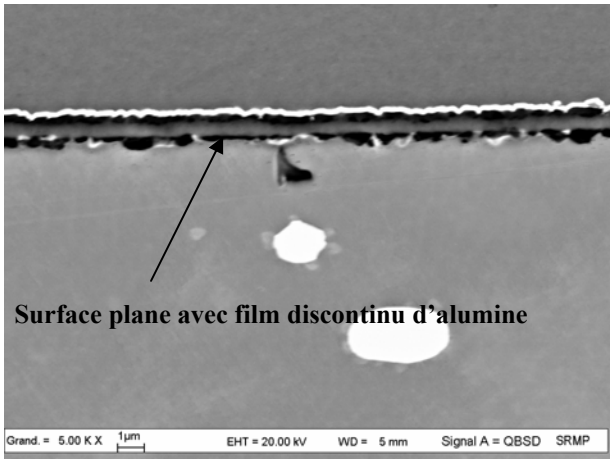


Figure III.50 : Image MEB-FEG d'une coupe transverse de Haynes 230® après l'essai He-ox-14000H_2O/H_2-70.

La couche d'oxyde est compacte et ressemble à la partie externe de l'oxyde formé à la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25a (figure III.6). L'interface métal/oxyde est relativement

plane avec la présence d'un fin liseré noir d'oxyde d'aluminium considéré comme marqueur naturel de la surface initiale de l'alliage. La présence de cette alumine confirme la formation d'une couche d'oxyde à croissance majoritairement cationique.

Finalement sous H_2O/H_2, la croissance de l'oxyde est très majoritairement externe donc on peut légitimement supposer que sous He impur, H_2O participe également à la croissance de la couche externe.

3.2.1.2.Formation de whiskers à la surface externe de l'oxyde

La présence de fins whiskers à la surface externe de l'oxyde formé sous He impur est visible sur les figures III.8 et III.9.

Pour corréler oxydation par H_2O et croissance des whiskers, on a exposé l'Haynes 230® dans un mélange Ar-1%H_2-43000H_2O à 900°C pendant 25 h.

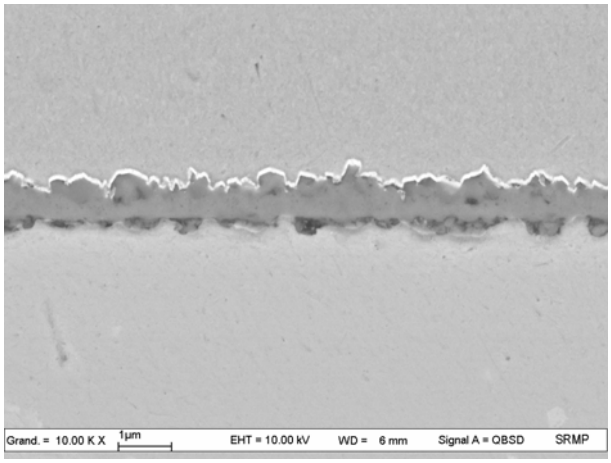


Figure III.51 : Image MEB-FEG en contraste d'électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse de Haynes 230® après l'essai He-ox-43000H_2O/H_2-25.

L'interface métal/oxyde est plane comme sur la figure III.51 et l'on voit apparaître très distinctement de larges et grands whiskers en surface externe de l'oxyde. Cette observation a également été faite par Hansel et al. [HAN02]. La formation de ces whiskers est typique d'une oxydation limitée par la dissociation de l'espèce oxydante H_2O à la surface de l'oxyde avec la présence de sites catalyseurs en pointe des whiskers et de chemins de diffusion préférentiels des cations suivant l'axe de ces whiskers. Tallman et al. [TALL73] proposent par exemple la présence de dislocations vis (voir chapitre I, paragraphe 2.1).

3.2.1.3.Défauts hydrogène dans la couche d'oxyde

Le paragraphe 2.5 expose les analyses SIMS des couches formées sur les différents alliages durant l'essai séquencé He-oxseq-850-48-12 sous He-H_2O/H_2 puis sous He-CO/H_2. De l'hydrogène est présent dans les oxydes. De plus, le rapport $H/(^{16}O+^{18}O)$ s'avère constant à travers toute l'épaisseur de la couche. Comme l'analyse DRX de la couche sur le Haynes 230® n'identifie pas d'oxohydroxyde de chrome mais bien une phase Cr_2O_3, on peut supposer que l'hydrogène est dissous dans l'oxyde. Dans l'atmosphère expérimentale qui contient de l'hydrogène (2000 µbar) et de la vapeur d'eau (environ 80 µbar), le transfert d'hydrogène dans la couche peut provenir soit de H_2 soit de H_2O. Le transfert d'hydrogène par H_2O résulte de la formation d'ions OH° sur les sites d'oxygène selon la réaction :

$$H_2O(g) + V_O^{\circ\circ} = HO_O^{\circ} + h^{\circ} + \frac{1}{2}H_2(g) \qquad \text{(III.4) [KOF95] [GAL01]}$$

La réaction (III.4) est favorisée quand les lacunes d'oxygène sont les défauts prédominants dans l'oxyde. Cependant, l'analyse photoélectrochimique des couches formées sur les alliages Ni-22Cr-14W-0,1C, Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C et Haynes 230® après exposition sous He-H_2O/H_2 indique que la chromine est très peu dopée, proche de la stœchiométrie et se comporte comme un conducteur électronique intrinsèque. Le scénario (III.4) parait donc peu probable et l'hydrogène dissous dans Cr_2O_3 proviendrait donc plus plutôt de H_2.

L'essai He-ox-25-f[29] (figure III.26) confirme que H_2 est à l'origine de l'hydrogène de la couche. En effet pour cet oxyde formé très majoritairement par CO, l'analyse SIMS détecte de l'hydrogène. En outre, le rapport H/O est constant et égal à celui obtenu lors de l'essai He-oxseq-850-48-12 sous He-H_2O/H_2. Cette valeur invariable du rapport H/O à travers la couche dans les deux essais suggère que la quantité d'hydrogène dissous est intimement liée à la quantité d'oxygène présente. Malheureusement, puisque l'analyse SIMS n'est pas quantitative, il n'est pas possible d'estimer la concentration d'hydrogène par maille d'oxyde.

Concernant la nature du défaut injecté, deux possibilités sont envisageables : soit l'hydrogène occupe des sites interstitiels du réseau de l'oxyde selon la réaction :

$$\frac{1}{2}H_2(g) = H_i^{\circ} + e' \qquad \text{(III.5) [HOL94] [NOR90]}$$

[29]Composition de l'hélium (µbar) : $^{13}C^{18}O$: 55, H_2 : 200, H_2O : 1

soit il s'associe à des ions oxygène selon la réaction :

$$\frac{1}{2}H_2(g) + O_O^x = HO_O^\circ + e' \quad \text{(III.6) [HOL94] [NOR90]}$$

Selon Norby [NOR90], le deuxième scénario est le plus probable car l'hydrogène, considéré comme une charge ponctuelle très petite, est incapable d'occuper seul un site interstitiel et sera inévitablement attiré et emprisonné dans le nuage d'électrons de l'ion oxygène adjacent. D'après l'équation (III.6), la dissolution d'hydrogène pourrait modifier la conductivité de l'oxyde en y injectant des électrons. Toutefois l'oxyde se comporte, d'après l'étude par photoélectrochimie, comme un conducteur électronique intrinsèque. La concentration d'hydrogène dissous dans l'oxyde est vraisemblablement limitée et n'affecte pas la condition d'équilibre [e'] = [h°]. Cette observation est similaire à celle fait par Holt et al. [HOL94] qui ont déjà observé à haute température (T>1000°C) que l'hydrogène se dissous dans Cr_2O_3 sans induire de modification significative de sa conductivité.

Le mode de dissolution de l'hydrogène dans l'oxyde sous He impur à hautes températures et ses conséquences éventuelles sur la vitesse de croissance de la couche [NOR93] [HOL94] mériteraient une étude plus approfondie.

3.2.1.4.Contribution de H_2O à la formation de la partie interne de l'oxyde

Les figures III.27 et III.29 montrent que la couche formée sous He-H_2O/H_2 comprend aussi une partie interne.

Le mode de transport de la vapeur d'eau n'a pas été étudié en détail. On peut néanmoins proposer que le transport s'effectue au niveau des défauts physiques de la couche comme les joints de grains de l'oxyde [TOM89] ou des nanocanaux même si ceux ci ne sont pas facilement visibles au MEB-FEG. Des études sur des tamis moléculaires ont montré que H_2O peut pénétrer dans des pores de 0,32 nm [WAL66]. Une fois passée la couche, la vapeur d'eau se dissocierait dans les trous à l'interface métal/oxyde provenant de la coalescence de lacunes dues au départ du Cr en externe. De l'oxyde de Cr se développerait donc à l'interface interne. Le mécanisme général proposé ici qui se base sur la croissance d'un oxyde interne dans le volume laissé vacant suite au départ de cations dans la partie externe de la couche est appelé l'« available space model » [KYU00]. Dans l'hélium impur, la teneur en vapeur d'eau est faible : il est fort probable

que le peu de H_2O présent ne réagisse qu'en surface externe de l'oxyde et intervienne très peu dans la formation de l'oxyde interne.

3.2.2. Réactivité de CO : participation à la formation de la partie interne de l'oxyde

La partie interne de la couche est riche en chrome et aluminium, très accidentée, avec une interface alliage/oxyde ondulée et la présence de nombreux nodules. Cette zone interne s'étend lorsque CO est présent dans l'atmosphère.
Au regard des différents résultats obtenus, nous allons tenter de caractériser la réactivité de CO (oxydation préférentielle d'éléments de l'alliage), son mode de transport dans la couche et son influence à long terme sur la formation de la couche d'oxyde.

3.2.2.1.Influence de l'activité en chrome sur la réactivité de CO

Alors que durant l'essai d'oxydation He-ox-25-d, l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C consomme peu voire pas de CO, il réagit avec CO quand il est porté rapidement à 900°C dans l'essai d'oxydation He-ox-25-e (voir figure III.21 et III.22). Pour interpréter cette différence, nous allons examiner la thermodynamique des réactions entre CO et les éléments d'alliage. Aucun dépôt de graphite n'ayant été décelé dans ou sous la couche d'oxyde, on peut écrire la réaction d'oxydation d'un élément d'alliage par CO sous la forme :

$$xM + yCO(g) = M_xO_y + yC_{solution} \quad \text{(III.2)}$$

avec M l'élément d'alliage et $C_{solution}$ le carbone en solution dans l'alliage.
Les carbures formés dans l'alliage à ses températures étant du type $M'_{23}C_6$ (voir chapitre II et annexe A), on peut considérer que le carbone en solution transféré par la réaction (III.2) est en équilibre avec les $M'_{23}C_6$. M' étant constitué à 75% de Cr, on supposera pour les calculs que les carbures sont du type $Cr_{23}C_6$. Si l'on développe maintenant la réaction de CO avec le Cr, on a :

$$27Cr + 6CO(g) = 2Cr_2O_3 + Cr_{23}C_6 \quad \text{(III.7)}$$

La figure III.52 présente les enthalpies libres standard des réactions (III.7) et (III.8) pour l'atmosphère de l'essai He-ox-25-d en fonction de la température à différentes activités en chrome. On pose que l'activité des phases carbure et oxyde est égale à 1.

$$4Cr + 6H_2O = 2Cr_2O_3 + 6H_2 \qquad \text{(III.8)}$$

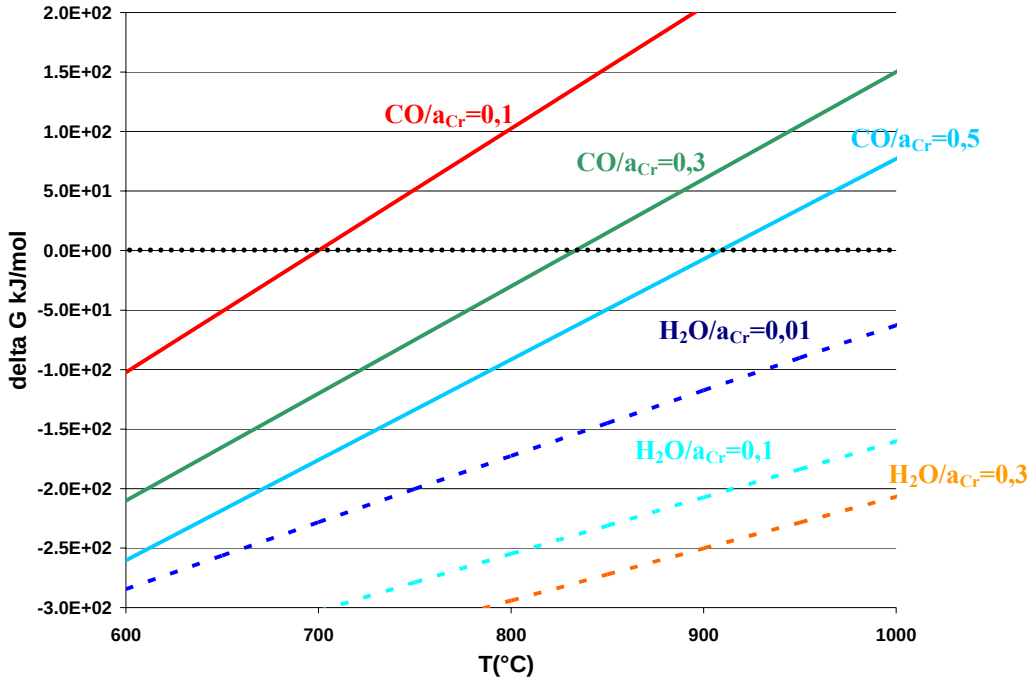


Figure III.52: Enthalpie libre standard des réactions (III.7) [KUB79] et (III.8) [HSC40] pour la formation de 2 moles de Cr_2O_3 à différentes activités en chrome sous P_{CO} = 20 µbar, P_{H2O} = 2 µbar et P_{H2} = 200 µbar.

L'enthalpie libre de la réaction (III.7) dépend fortement de l'activité en chrome, contrairement à l'enthalpie libre d'oxydation par H_2O(g). Ainsi, on peut remarquer qu'à 900°C, l'alliage peut être oxydé par H_2O même pour une activité en Cr égale à 0,01 alors qu'il ne réagit avec CO que pour une activité supérieure à 0,5. La réaction entre le chrome et CO n'est donc possible que si l'activité en chrome est élevée ce qui explique le comportement de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C : la réaction (III.7) ne peut se produire que dans les temps initiaux d'oxydation tant que l'activité en Cr de la subsurface est suffisante.

Durant la montée en température de l'essai He-ox-25-d, une fine couche de chromine s'est certainement formée en surface du matériau par réaction avec H_2O(g). La subsurface s'est alors appauvrie et à 900°C l'activité en Cr n'était alors plus suffisante pour réagir avec CO. Dans l'essai He-ox-25-f, la montée à 900°C sous atmosphère inerte a été suffisamment rapide pour limiter la formation d'une couche d'oxyde. L'activité en chrome de surface reste alors élevée et CO peut réagir avec le Cr.

Une conséquence de la forte dépendance de la réaction (III.7) avec l'activité en Cr est que cette réaction ne pourra avoir lieu que dans des zones proches de l'interface métal/oxyde, là où

l'activité en Cr est la plus importante. CO doit donc avoir un accès direct à l'interface ce qui implique un transport dans la couche d'oxyde.

La réaction avec la vapeur d'eau, quant à elle, est toujours possible et faiblement dépendante de l'activité en Cr, elle pourra donc avoir lieu à l'interface gaz/oxyde avec des atomes de Cr diffusant vers l'extérieur sous la forme Cr^{3+} ce qui explique que la couche croit vers l'extérieur.

3.2.2.2.Influence des éléments mineurs sur la réactivité de CO

La figure III.21 qui confronte l'essai d'oxydation sur l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C (He-ox-25-d) à l'essai d'oxydation sur le Haynes 230 (He-ox-25-b) a mis en évidence que les éléments mineurs réagissent fortement avec CO. En effet, la consommation de CO durant He-ox-25-d s'est montrée négligeable par rapport à celle durant He-ox-25-b.

La figure III.53 qui présente l'enthalpie libre de formation des différents oxydes avec CO et $H_2O(g)$ en fonction de la température confirme que les éléments mineurs, notamment Al et Si, démontrent une forte affinité pour CO. La figure III.53 se base sur la réaction d'oxydation (III.2) avec l'activité de M approximée à sa teneur atomique dans l'alliage (cas d'une solution idéale), l'activité du carbone prise égale à celle en équilibre avec les $Cr_{23}C_6$ [KUB79] et l'activité des oxydes et carbures égale à 1. L'atmosphère considérée est de l'hélium impur contenant 20 µbar CO, 200 µbar H_2 et 2 µbar H_2O.

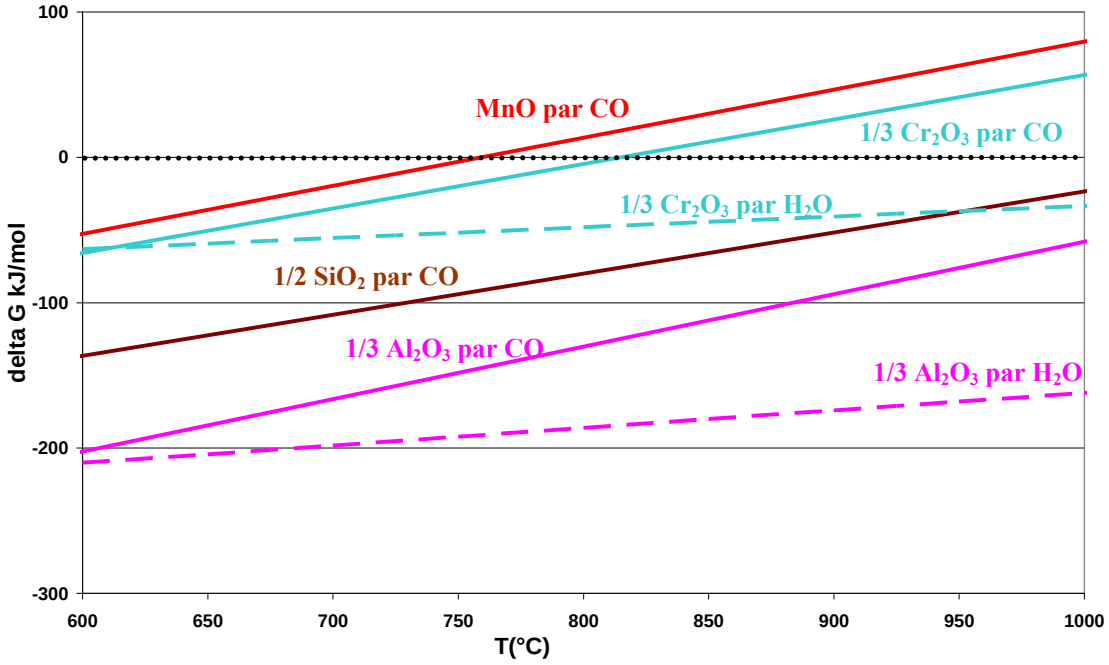


Figure III.53 : Enthalpie libre de formation d'oxydes par CO [KUB79] et H_2O [HSC40] en fonction de la température sous P_{H2} = 200 µbar, P_{H2O} = 2 µbar ou P_{CO} = 20 µbar, a_{Cr} = 0,26, a_{Al} = 0,007, a_{Si} = 0,009 et a_{Mn} = 0,006.

On constate que la force motrice d'oxydation avec CO est de loin la plus importante pour l'aluminium puis le silicium. Même avec une faible activité de 0,007 (qui est le % atomique de Al dans le Haynes 230®), ces éléments peuvent être oxydés par CO avec une enthalpie libre de réaction nettement supérieure à celle du Cr qui a pourtant une activité de 0,26.

Un essai sur le Haynes 230® sous He-$^{13}C^{18}O/H_2$ (He-ox-25-f) a par la suite permis d'identifier l'élément le plus réactif. D'après l'analyse SIMS de la figure III.24, l'aluminium se trouve majoritairement associé à ^{18}O dans la couche et en subsurface. Afin de vérifier si le CO peut réagir préférentiellement avec Al, nous avons calculé pour l'essai He-ox-6 la quantité d'Al consommée à partir des profils SDL et la quantité de CO qui a réagi d'après l'analyse GPC. L'analyse GPC est présentée sur la figure III.15 et le calcul reprend la méthode du cadre III.1. Le profil SDL de la surface, et plus particulièrement de l'aluminium, est présenté figure III.54.

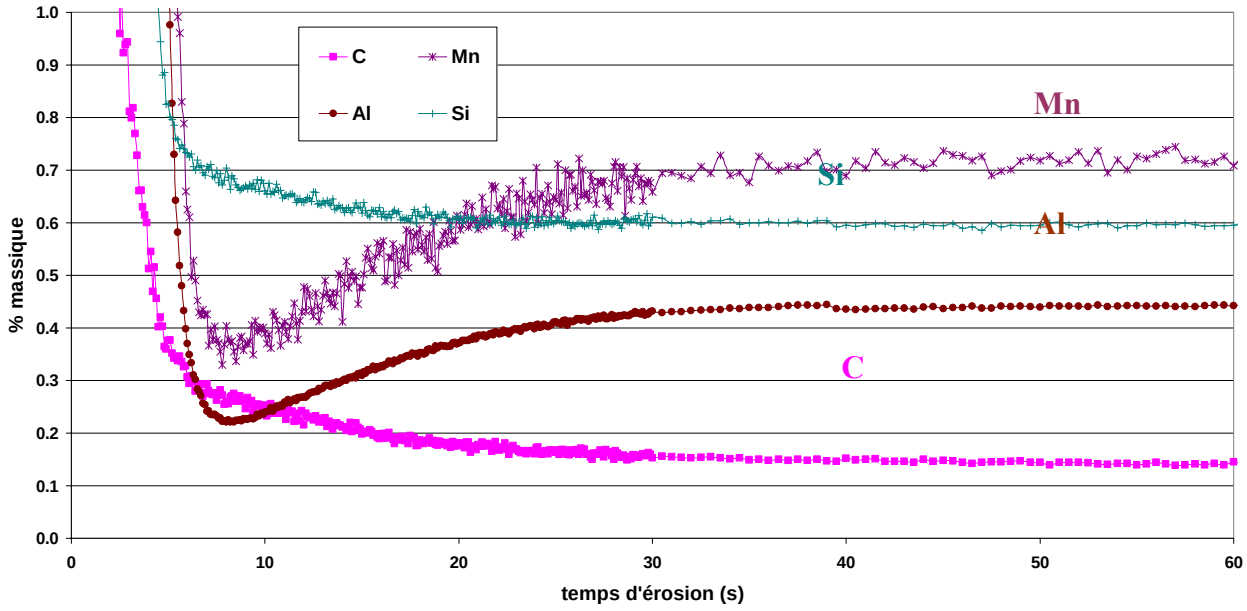


Figure III.54 : Profil de la surface du Haynes 230® par SDL après l'essai He-ox-6.

Evaluation de la quantité de CO consommée d'après le profil CPG :

$$N_{CO}^{GPC} = \frac{I^{GPC} \times 10^{-6} \times D}{2 \times V_m \times 3600}$$

En prenant V_m = 24 l/mol , D = 15 l/h et I^{GPC} = 48597 ppm.s, on trouve ***N_{CO}^{GPC} = 4,2 10^{-6} mol***

Evaluation de la quantité d'aluminium dans le Haynes 230® d'après le profil SDL sous la couche d'oxyde:

On estime la quantité d'Al consommée en intégrant sur le profil SDL l'appauvrissement en Al sous la couche. La vitesse d'érosion dans la matrice est de 7 µm/s et le % Al à cœur de la matrice = 0,38%

$$N_{Al}^{SDL} = \frac{I^{SDL} \times S \times \rho}{M_C}$$

En prenant S = 7,2 cm^2, ρ = 8,84 g/cm^3 et I^{SDL} = 5,93 10^{-5} %.cm et M_{Al} = 27 g/mol, on trouve ***N_{Al}^{SDL} = 1,4 10^{-6} mol***

cadre III.3

On constate donc que la quantité de CO consommée est environ 3 fois supérieure à la quantité d'Al qui a diffusé vers l'interface. En considérant que tout l'Al a formé de l'oxyde Al_2O_3 par réaction avec CO selon la réaction :

$$2Al + 3CO \rightarrow Al_2O_3 + 2C_{solution} \qquad \text{(III.9)}$$

cela signifie donc qu'au plus la moitié du CO a réagi avec Al. L'excès de CO a donc pu réagir avec d'autres éléments oxydables de l'alliage comme Cr, Mn et très probablement Si comme le suggère l'enthalpie libre très négative de la réaction entre Si et CO (figure III.53) et la similarité entre les profils de Si et de C révélée figure III.54. Le chrome qui a réagi avec CO est celui proche de l'interface métal/oxyde comme expliqué dans le paragraphe 3.2.2.2.1.

D'après les analyses CPG, CO réagit au dessus de 650°C environ. On constate sur la figure III.53 que, sur le domaine de température, l'enthalpie libre de réaction de CO avec Al est moins négative que l'enthalpie libre de réaction avec H_2O. Or nous avons vu que Al réagit préférentiellement dans l'hélium impur avec CO. Des facteurs cinétiques doivent donc intervenir. En particulier, la vapeur d'eau est en beaucoup plus faible quantité dans l'hélium impur que le CO (au minimum un facteur 10). Une fois que H_2O a réagi en surface de l'alliage, la phase gazeuse se retrouve appauvrie en vapeur d'eau et par conséquent CO devient l'espèce oxydante prépondérante. CO va alors réagir avec les éléments les plus réactifs, notamment Al. Ainsi, plus la vapeur d'eau sera importante dans l'hélium impur et moins les éléments d'alliage pourront réagir avec le CO. Une compétition entre espèces oxydantes avait également été mise

en évidence par Stroosnijder et al. [STR89] pour des alliages Ni-Cr exposés dans des mélanges gazeux He-SO_2/H_2O à haute température. Le chrome est dans ce cas le responsable d'une forte réactivité de SO_2.

3.2.2.3.Transport de CO dans la couche

Nous avons identifié que le CO réagit préférentiellement à l'interface métal/oxyde, là où le Cr, élément oxydable le plus abondant de l'alliage, a une forte activité et là où sont localisés les éléments les plus fortement réactifs, Al et Si. On peut alors s'interroger sur les conséquences de la croissance d'une couche compacte d'oxyde sur l'accès du CO à l'interface métal/oxyde.
Les analyses SIMS de l'oxygène 18 (figures III.36, III.40 et III.43) couplées à une analyse GDMS du carbone 13 (figure III.37) à la surface des trois alliages Ni-22Cr-14W-0,1C, Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C et Haynes 230® après les essais He-oxseq-850-48-12 ont révélé deux informations principales :

- même après la formation d'une couche d'oxyde (~1µm) par He-H_2O/H_2 qui apparaît compacte au MEB-FEG, CO est transporté au travers de la couche d'oxyde pour réagir à l'interface métal/oxyde. La quantité qui a réagi est néanmoins très faible puisque l'intensité du signal de ^{18}O est 100 fois plus faible que celle de ^{16}O.
- l'allure des profils SIMS dans la couche sur les trois alliages suggère une diffusion de CO via des courts circuits de diffusion.

Deux types principaux de courts-circuits sont envisageables : les joints de grains de l'oxyde (diffusion « moléculaire ») ou des nanocanaux (diffusion « gazeuse »). Ce dernier mode de transport a été proposé par de nombreux auteurs, notamment pour la corrosion sous SO_2(g) [GIL77] [SIN80], sous H_2O(g) [TOM89] et sous CO_2(g) [GIB73].
D'après Basu et al [BAS87] qui ont proposé des interprétations des profils SIMS après des essais d'oxydation en deux étapes (sous ^{16}O puis sous ^{18}O par exemple), la signature des signaux de ^{18}O et ^{13}C dans nos analyses ne suggère pas de diffusion via des nanocanaux car, si tel était le cas, on s'attendrait plutôt à un signal « plat » (c'est-à-dire quasi nul) dans la couche d'oxyde avec un pic intense à l'interface métal/oxyde. L'allure de nos profils est plutôt cohérente avec une diffusion via les joints de grains de l'oxyde [BAS87] [CHE03]. Ce résultat corrobore des travaux de Young qui a également proposé les joints de grains sans aucuns défauts physiques (fissures ou pores) comme voie de transport des molécules gazeuses [ZHE94] [YOU95]. Selon lui, la

perméabilité des couches d'oxydes à différents gaz est alors dépendante de la chimie des joints de grains qui permettra aux molécules gazeuses de s'adsorber puis de diffuser plus ou moins facilement sur les surfaces internes.

Néanmoins, on ne peut transposer directement les interprétations de Basu et al. concernant l'allure des profils car celles-ci suppose que la réactivité de l'espèce oxydante demeure importante lors de la seconde étape d'oxydation. Or ce n'est pas le cas dans nos essais : durant la première étape de préoxydation la réactivité de CO tend rapidement vers zéro car le chrome et les éléments mineurs Al et Si s'appauvrisse à l'interface alliage/oxyde. Nos expériences ne permettent donc pas de statuer sur la nature de l'ensemble des courts-circuits de diffusion. Les profils SIMS réalisés ne signent que le CO qui est resté piégé dans les joints de grains de l'oxyde. Ceci n'exclue pas l'existence de chemins de diffusion plus rapides (diffusion gazeuse de CO dans des nanotunnels par exemple) car le CO transporté dans de tels chemins de diffusion ne serait pas signé par l'analyse SIMS (pas de réaction à l'interface métal/oxyde) car évacué lors de la mise sous vide du SIMS.

Cette remarque est d'importance car, comme nous le démontrerons dans le chapitre IV, seule la présence de courts-circuits de diffusion plus rapides que les joints de grains de l'oxyde permet d'expliquer la destruction de la couche d'oxyde à plus haute température. Il nous semble peu vraisemblable que ces nanotunnels puissent se constituer lors de la destruction de la couche d'oxyde et nous supposons qu'ils préexistent déjà à l'étape d'oxydation à 900°C.

On peut alors s'interroger sur le processus de création de ces nanocanaux.

Différents mécanismes, proposés dans la littérature, sont détaillés dans le chapitre I.2.3.4:

1) dissociation de la couche d'oxyde préférentiellement au dessus des joints de grains [GIB73]
2) fissuration de la couche due aux contraintes de croissance de l'oxyde [KOF85] [ATK88] [ROB88]
3) jonction imparfaite de grains d'oxyde lors de la croissance [WOL87]

Le mécanisme 2) est surtout prépondérant pour les épaisseurs d'oxyde relativement grandes (>>1 µm), là où la couche n'a plus la plasticité suffisante pour se déformer sans fissurer [RAH84]. Il est peu vraisemblable pour nos couches qui ne dépassent pas 1 µm.

Pour notre cas, la formation de « nanotunnels » à travers la couche pourrait plutôt résulter de la perte de contact entre l'oxyde et l'alliage sous-jacent soit dès les temps initiaux d'oxydation au niveau de composés interfaciaux non solubles (mécanisme 3), soit plus tard notamment par

coalescence de lacunes cationiques (mécanisme 1). Cependant on amener à écarter aussi le mécanisme 1 à cause de la faible pression de dissociation de Cr_2O_3 [WOL87]. Par ailleurs dans cet oxyde, la vitesse de transport de Cr(g) à travers un pore à l'interface métal/oxyde peut être plus grande que le transport de l'oxygène ce qui empêche finalement la formation de nanocanal [RAH84].

Le mécanisme 3 apparaît le mieux adapté pour rendre compte du développement de nanocanaux dès les temps initiaux. Un scénario envisageable serait que la nucléation de « nano » carbures ou d'oxyde d'aluminium à l'interface métal/oxyde par réaction avec CO perturbent localement la formation d'oxyde de chrome et créent un pore. L'oxyde croissant autour du pore ne peut pas se joindre ce qui aboutit à l'ouverture d'un nanocanal. Ce processus a été démontré par Wolf et al. [WOL87] sur des alliages Ni-Cr : il a, en effet, constaté qu'en déposant du SiC et de l'Al_2O_3 sur la surface des alliages avant l'oxydation, la perméabilité de la chromine formée augmente.

A partir du profil SIMS de ^{18}O que l'on prendra comme représentatif du profil de $^{13}C^{18}O$, nous avons tenté de calculer les coefficients de diffusion de CO en volume et dans les joints de grains de l'oxyde en utilisant une solution générale des équations de Fick et l'équation de Whipple-LeClaire pour une diffusion intergranulaire de type B [MIS97]. Le traitement sera détaillé uniquement sur le profil du Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C de la figure III.40.

<u>Détermination des coefficients de diffusion en volume et dans les joints de grains de $^{13}C^{18}O$</u>

δ = largeur du joint de grains emprunté pour la diffusion de l'espèce

D_{app} = coefficient de diffusion apparent de l'oxygène

D_{jdg} = coefficient de diffusion de l'oxygène dans les joints de grains

D_V = coefficient de diffusion de l'oxygène en volume (dans le réseau d'oxyde)

Φ = taille de grain de l'oxyde

f = fraction volumique des joints de grains dans l'oxyde

$\beta = \dfrac{D_{jdg}\,\delta}{D_V \times 2(D_V t)^{0,5}}$ avec t le temps d'exposition sous $^{13}C^{18}O$.

La figure III.55 présente le profil de ^{18}O en % de l'oxygène dans la couche d'oxyde formée à la surface du Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C après l'essai He-oxseq-850-48-12 en fonction de la profondeur de pulvérisation.

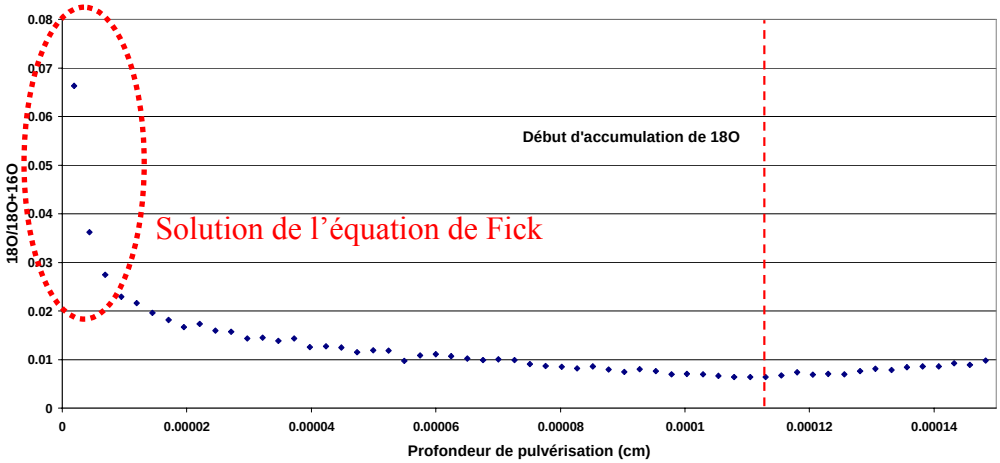


Figure III.55 : Profil $^{18}O/(^{18}O+^{16}O)$ par SIMS à la surface du Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C après l'essai He-oxseq-850-48-12 en fonction de la profondeur de pulvérisation.

Dans un premier temps, on considère que la diffusion de l'oxygène se passe dans le régime B selon la terminologie de Harrison [HAR61], c'est-à-dire que $\delta << \sqrt{D_V t} << \Phi$.

On applique **<u>dans la première partie du profil</u>** de la figure III.55 la solution de Fick pour une concentration de surface constante [PHI85]:

$$\frac{[^{18}O]^{(x)} - [^{18}O]^{s}}{[^{18}O]^{0} - [^{18}O]^{s}} = erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{app} t}}\right) \qquad \text{(III.10)}$$

avec $[^{18}O]^{0}$, la concentration naturelle de ^{18}O par rapport à ^{16}O (égale à 0,2%), $[^{18}O]^{s}$ la concentration surfacique en ^{18}O et t le temps de diffusion.
Le fit donne un D_{app} égal à **1,1 10^{-16} cm^2/s.**

<u>La seconde partie du profil</u> correspond à la diffusion de $^{13}C^{18}O$ dans les joints de grains. Pour $\beta > 10$, le coefficient de diffusion dans les joints de grains D_{jdg} peut être déterminé au moyen de l'équation de Whipple-Le Claire [LEC63]:

$$D_{jdg}\delta = 0{,}661 \times (-A)^{\frac{-5}{3}} \times \left(\frac{4D_V}{t}\right)^{0{,}5} \qquad \text{(III.11)}$$

avec A égale à la pente de la courbe $Ln\left(\frac{[^{18}O]}{[^{18}O]+[^{16}O]}\right) = f(x^{\frac{6}{5}})$ pour la seconde partie du profil.

La figure III.56 présente le logarithme de ^{18}O par rapport à l'oxygène total dans la couche d'oxyde formée à la surface du Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C après l'essai He-oxseq-850-48-12 en fonction de la profondeur de pulvérisation à la puissance 6/5.

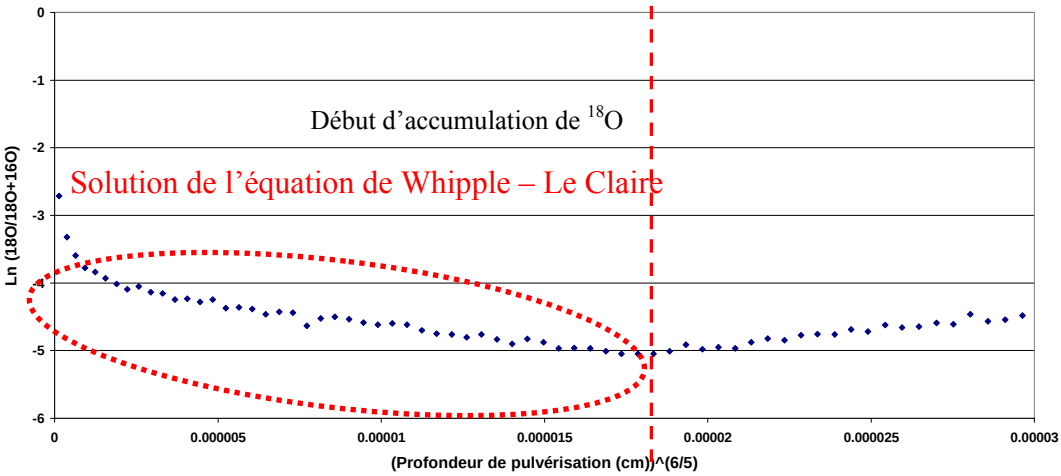


Figure III.56 : Profil Ln ($^{18}O/(^{18}O+^{16}O)$) par SIMS à la surface du Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C après l'essai He-oxseq-850-48-12 en fonction de la profondeur de pulvérisation à la puissance 6/5.

Une droite d'ajustement est proposé figure III.57. La pente est égale à -61.10^3.

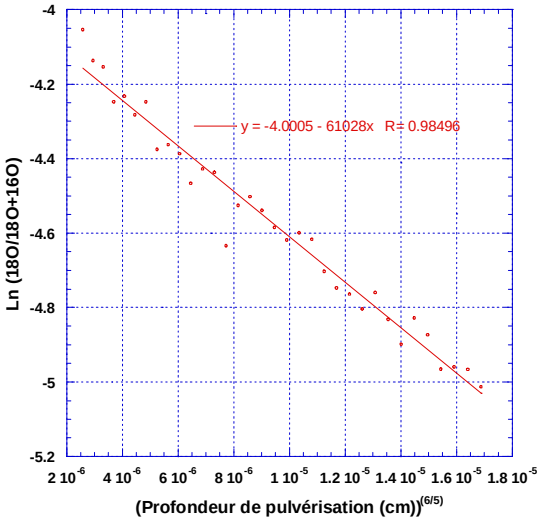


Figure III.57 : Fit de la deuxième partie du profil Ln($^{18}O/(^{18}O+^{16}O)$) en fonction de la profondeur de pulvérisation à la puissance 6/5.

En combinant maintenant l'équation (III.11) et l'équation de Hart [HAR57]:

$$D_{app} = fD_{jdg} + (1-f)D_V \qquad \text{(III.12)}$$

avec $f = \frac{3\delta}{\Phi}$, nous avons un système de deux équations à deux inconnues.

On admet généralement que la largeur moyenne des joints de grains dans l'oxyde est égale à 1 nm [ATK79] [ATK81] mais Mishin et al. [MIS97] considèrent que seulement le cœur du joint de grains participe à la diffusion des espèces. δ est donc pris égale à 0,5 nm. La taille des grains de l'oxyde formé sur le Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C n'a pas été mesurée. On considérera en première approximation qu'elle est identique à celle mesurée sur le Haynes 230® par MET : entre 20 et 100 nm. On prendra donc Φ égale à une taille de grain moyenne Φ = 60 nm. Avec ces valeurs, f = 0,025.

La résolution du système d'équations donne les deux coefficients de diffusion suivant :

$$\mathbf{D_{jdg} = 4{,}4\ 10^{-15} cm^2/s \text{ et } D_V = 4{,}3\ 10^{-23} cm^2/s}$$

A partir de la valeur du coefficient de diffusion en volume D_V, on constate que $\sqrt{Dt} << \delta$.

Les conditions du régime B ne sont pas satisfaites. Nous nous trouvons dans le régime C [MIS97] [HAR61] où le flux de diffusion est entièrement contenu dans les joints de grains sans diffusion volumique latérale sensible. Nous ne pouvions donc pas utiliser l'équation de Whipple-Le Claire. La solution de l'équation de Fick [PHI85] s'écrit dans ce cas :

$$[^{18}O]^{(x)} = B \times erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{jdg} t}}\right) \quad \text{(III.13)}$$

où la constante B est proportionnelle à la concentration superficielle $[^{18}O]^s$ et la fraction volumique des joints de grains.

On peut fitter le profil de concentration (voir figure III.58) à partir d'environ 100 nm et l'on obtient :

$$\mathbf{D_{jdg} = 3{,}2\ 10^{-14}\ cm^2/s}$$

Cette valeur est légèrement plus grande que le coefficient de diffusion déterminé avec l'hypothèse du régime B.

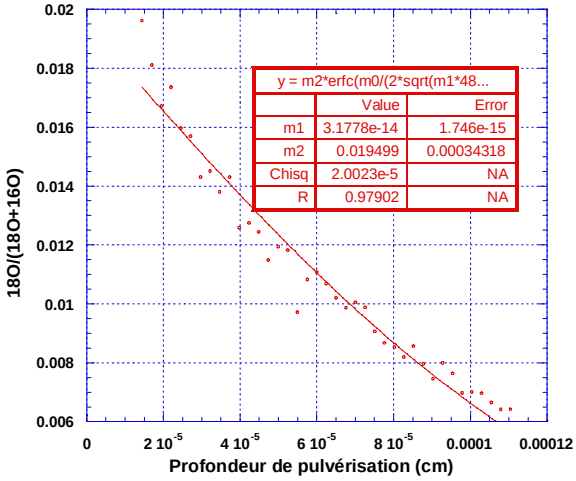


Figure III.58 : Fit du profil $^{18}O/(^{18}O+^{16}O)$ en fonction de la profondeur de pulvérisation par la fonction B*erfc(x/(2*racine($D_{jdg}t$)).

La même démarche a été effectuée sur les profils de ^{18}O des trois alliages en appliquant le traitement pour le régime C. Les valeurs des coefficients de diffusion sont reportées dans le tableau III.7.

Alliage	Atmosphère	f	D_V (cm^2/s)	D_{jdg} (cm^2/s)
Ni-22Cr-14W-0,1C	He + 50µbar $^{13}C^{18}O$	0,025	/	$1,4\ 10^{-14}$
Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C				$3,2\ 10^{-14}$
Haynes 230®				$2,8\ 10^{-15}$
Ni-30Cr [TSA96]	0,1 atm de $^{18}O_2$(g)	0,0005	$2,3\ 10^{-17}$	$1,1\ 10^{-12}$

Tableau III.7 : Coefficients de diffusion de $^{13}C^{18}O$ dans les couches d'oxyde des trois alliages à 850°C et coefficient de diffusion de ^{18}O dans la chromine à 850°C d'après [TSA96].

On constate que, dans le Haynes 230®, le coefficient de diffusion de $^{13}C^{18}O$ est environ 10 fois plus faible que dans les alliages Ni-22Cr-14W-0,1C et Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C, eux-mêmes environ 50 fois plus petits que le coefficient de diffusion de ^{18}O mesuré par Tsai et al. dans les joints de grain de Cr_2O_3 [TSA96] pour le binaire Ni-30Cr et interpolé à 850°C. L'interprétation de l'écart avec les valeurs de Tsai et al. n'est pas facile car le mécanisme de diffusion des deux espèces est très certainement différent. CO est probablement transporté dans les joints de grains de l'oxyde via un phénomène d'adsorption-diffusion sur la surface interne comme l'a proposé Young et al. [YOU95] [ZHE94] alors que O est certainement transporté dans le réseau de l'oxyde du joint via des lacunes anioniques [JDG84b].

Afin de vérifier si la diffusion de CO via les joints de grains de l'oxyde, comme nous le proposons, est réaliste, essayons, dans un premier temps, de comprendre la structure même d'un joint de grains pour savoir s'ils sont susceptibles d'accueillir des molécules gazeuses et de les faire diffuser. Le joint de grains est la zone d'accolement entre deux cristaux de même nature et d'orientation différente. Dans cette région de transition, l'arrangement spécifique et localisé des atomes permet d'accommoder sans contrainte à grande distance la différence d'orientation. On peut présumer que le volume disponible dans les joints de grains est plus grand que dans le réseau des grains adjacents (figure III.59).

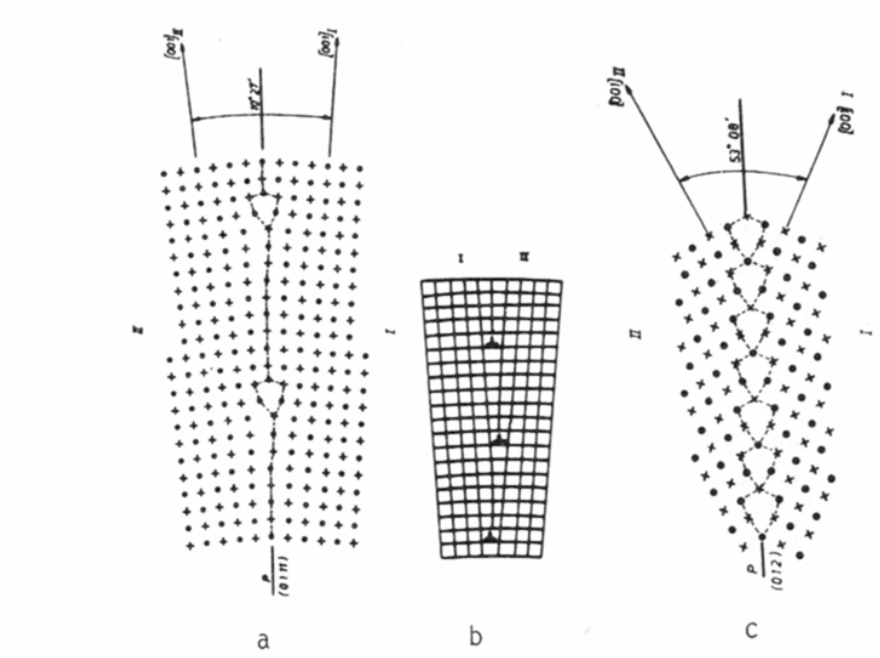


Figure III.59 : Arrangement atomique dans des joints de grains ayant une plus ou moins grande désorientation [JDG84a].

Sachant que le rayon des molécules de CO est de 0.11 nm et que, dans Cr_2O_3, les rayons des sites octaédrique et tétraédrique du réseau sont de respectivement 0,10 nm et 0,06 nm, il est concevable qu'aux joints de grains, les sites de la maille d'oxyde soient suffisamment larges pour permettre la passage des molécules de CO. A ce stade, il est plus convenable de parler de molécules gazeuses **dissoutes**.

Maintenant, nous pouvons effectuer un bilan quantitatif entre la quantité maximale de CO qui peut se trouver dans les joints de grains de l'oxyde et le CO mesuré expérimentalement dans l'oxyde et voir si le mécanisme proposé est envisageable. Cette étude est détaillée dans le cadre III.4 pour le Haynes 230® après l'essai He-oxseq-850-48-12 à partir du profil GDMS du ^{13}C et de la taille des grains de la couche d'oxyde révélée par MET.

Quantité maximale de CO dans les joints de grains de l'oxyde :

Les grains de l'oxyde mesurent entre 20 et 100 nm. On prendra une taille moyenne de 60 nm, soit $\Phi = 60\ 10^{-7}$ cm.

Avec la surface S de l'échantillon S = 7,2 cm^2 et l'épaisseur de la couche d'oxyde e = 700 10^{-7} cm, le nombre de grains dans l'oxyde est : $n_{grains} = \frac{e \times S}{\Phi^3} = 2{,}3\ 10^{12}$ grains

Il y a approximativement deux joints de grains pour un grain donc $n_{jdg} = 4{,}6\ 10^{12}$ joints de grains.

En supposant des joints de grains parallélépipédiques de largeur 0,5 nm et de longueur 60 nm on a un volume total disponible dans les joints de grains de 8,33 10^{-6} cm^3.

Le rayon de la molécule de CO est égal à 0,11 nm soit un volume occupé

$V_{CO} = \frac{4}{3}\pi r^3 = 5{,}6\ 10^{-24}$ cm^3/molécule

Donc n (CO dans joints de grains) = $\frac{V_{jdg}}{V_{co} \times N_A} = \frac{8{,}33.10^{-6}\, cm^3}{5{,}6.10^{-24}\, cm^3 / molécule \times 6{,}023.10^{23}}$

≅ **3 10^{-6} mol de CO**

Quantité de CO présente dans l'oxyde à partir du profil GDMS du ^{13}C :

La quantité de ^{13}C dans l'oxyde issue de $^{13}C^{18}O$ est égale à la quantité de ^{13}C totale moins le ^{13}C venant de la pollution ou d'éventuelle diffusion du carbone de l'alliage dans la couche d'oxyde, que l'on évalue d'après la quantité de ^{12}C dosée à l'aide du rapport isotopique naturel (1,1%).

Ainsi le calcul effectué est : $\%^{13}C_{CO} = \left(I(^{13}C) - I(^{12}C) \times 0{,}011\right)\left(\frac{\%^{12}C_{coeur}}{I(^{12}C)_{coeur}}\right)$

avec $\%^{12}C_{coeur}$ = 0,01% massique

Pour effectuer la quantification, une approximation est nécessaire : on va supposer que la vitesse de pulvérisation est identique dans l'oxyde et dans l'alliage.

Puis on intègre le %massique ^{13}C sur l'épaisseur de la couche d'oxyde

$N_C^{GDMS} = \frac{I^{GDMS} \times S \times \rho}{M_C}$ *avec I^{GDMS} = intégrale du pic de carbone 13 d'après le profil GDMS (%.cm)*

S = surface de l'échantillon (cm^2)

ρ = masse volumique de Cr_2O_3 (g/cm^3)

En prenant S = 7,2 cm^2, ρ = 5,2 g/cm^3 et I^{GDMS} = 1,62 10^{-6} %.cm et M_C = 12 g/mol,

on trouve ***N_C^{GDMS} = 5 10^{-8} mol***

Cadre III.4

La quantité de CO mesurée dans la couche d'oxyde est seulement égale à 2% de la quantité totale de CO pouvant pénétrer dans les joints de grains. La diffusion des molécules de CO via les joints de grains de l'oxyde est donc, quantitativement, envisageable.

On rappelle que même si le profil SIMS dans la couche pour l'essai He-oxseq-850-48-12 suggère que du CO diffuse via les joints de grains de l'oxyde, un transport parallèle à travers des nanocanaux n'est pas exclu comme nous l'avons exposé en début de paragraphe.

En conclusion, on peut proposer deux principaux moyens de transport du CO à travers la couche d'oxyde :

- une diffusion de CO dans les joints de grains de l'oxyde sous forme de molécules dissoutes.
- une diffusion gazeuse de CO dans des nanocanaux ou des fissures formées durant la croissance de l'oxyde.

3.2.2.4.Cinétique de consommation de CO

Nous avons identifié les éléments réactifs, localisé l'interface réactionnelle et discuté du mode de transport possible de CO dans la couche. Nous allons maintenant examiner l'évolution de la consommation de CO dans le temps. La figure III.18 montre que pendant la chauffe sous He impur puis le maintien à 900°C, la teneur en CO diminue pour revenir progressivement vers une valeur proche de celle d'entrée de four. La figure III.60 présente les vitesses de consommation de CO en fonction du temps durant le maintien en température à 900°C pour des essais qui se distinguent par la nature de l'atmosphère et la rampe de montée en température.

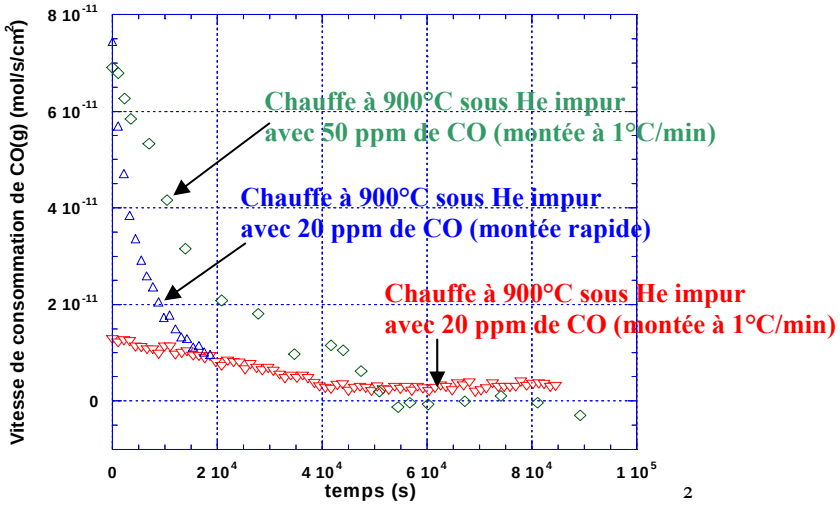


Figure III.60 : Vitesse de consommation de CO à 900°C en fonction du temps lors de différents essais d'oxydation avec montée en température rapide sous He pur ou montée en température à 1°C/min sous He impur.

Pour les trois essais, les analyses par CPG montrent que la vitesse de consommation de CO décroit rapidement pendant les 15 premières heures environ (≈ 6.10^4 s). La vitesse de consommation par unité de surface peut s'écrire en fonction du temps :

$$V_{CO}(t) = k(t) \times S(t) \quad \text{(III.14)}$$

avec S(t), la surface réactionnelle en cm^2 et k(t), la vitesse de consommation de CO en $mol/s/cm^4$ dépendant de l'activité des éléments réactifs et de facteurs intensifs (T, P).

Au début du palier à 900°C, la surface réactionnelle S(t) est maximale puis progressivement une couche d'oxyde de plus en plus compacte s'édifie ce qui limite l'accès de CO à l'interface alliage/oxyde. Une photo MEB-FEG de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-6 soutient cette hypothèse : après une exposition de 6 h, la couche d'oxyde n'est pas encore parfaitement couvrante.

Parallèlement, l'activité des éléments Al, Si et Cr diminue à l'interface oxyde/alliage donc k(t) décroit. La diminution à la fois de S(t) et de k(t) peut expliquer la chute de la vitesse de consommation de CO.

Cette évolution de la vitesse de consommation de CO dans les premiers temps d'oxydation constitue ***un régime transitoire***.

Après 15 h, une couche parfaitement continue s'est développée, par conséquent S(t) n'évolue plus ou peu. Il est néanmoins difficile de déterminer à partir de l'analyse CPG la nature de l'évolution dans le temps et la valeur exacte de la vitesse de consommation car les teneurs en CO mesurées sont en dessous de la limite de détection du CPG, équivalente à 10^{-12} $mol/cm^2/s$. Toutefois, l'essai d'oxydation en deux étapes (essai He-oxseq-850-48-12) présenté dans le précédent paragraphe a montré que même après la formation de la couche d'oxyde, CO continue à réagir à l'interface métal/oxyde ce qui suppose que la vitesse de consommation de CO après 15 h est faible mais non nulle. Considérant ce seuil de 10^{-12} $mol/cm^2/s$, on va s'intéresser à l'étape réactionnelle susceptible de contrôler à long terme la consommation de CO : diffusion de CO dans la couche d'oxyde surfacique (via les courts-circuits), réaction d'interface avec l'élément d'alliage M, diffusion du carbone dans l'alliage hors des sites réactionnels ou diffusion de l'élément M dans l'alliage vers l'interface métal/oxyde. Ces étapes sont présentées, schématiquement, sur la figure III.61.

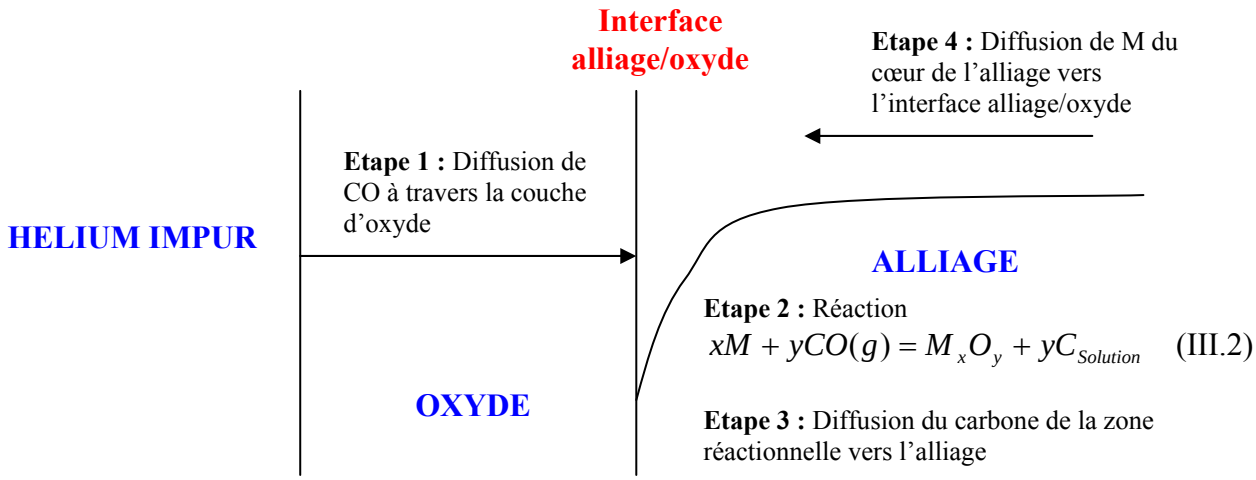


Figure III.61 : Schéma réactionnel avec les différentes étapes considérées lors de l'oxydation de l'alliage par CO.

Pour cela, on va estimer l'ordre de grandeur des vitesses de consommation de CO attendu pour chaque régime pur et le comparer aux valeurs expérimentables mesurées par CPG ($<10^{-12}$ mol/cm^2/s).

- **<u>Régime pur Etape 1</u> :**

Il est possible d'envisager deux cas extrêmes pour majorer et minorer la vitesse de diffusion de CO dans la couche d'oxyde :

- La diffusion est gazeuse via des nanocanaux de la couche d'oxyde (cadre III.5) (diffusion rapide).
- La diffusion est moléculaire via les joints de grains de l'oxyde (cadre III.6) (diffusion lente).

La figure III.62 présente schématiquement les deux mécanismes de diffusion. On supposera que les nanocanaux sont présents aux joints triples des grains de l'oxyde, là où les contraintes mécaniques sont certainement les plus importantes et où la probabilité d'ouverture d'un nanocanal est maximale [ATK88] *(ce scénario a surtout pour but d'établir une géométrie régulière dans la distribution des nanocanaux afin de pouvoir proposer un calcul de flux)*. Le diamètre du nanocanal sera pris égal à la largeur moyenne supposée du joint de grains de l'oxyde, δ = 1 nm [ATK79] [ATK81].

Les cadres III.5 et III.6 détaillent le calcul de l'ordre de grandeur du flux de diffusion pour le transport respectivement par diffusion gazeuse aux joints triples et par diffusion moléculaire aux joints de grains.

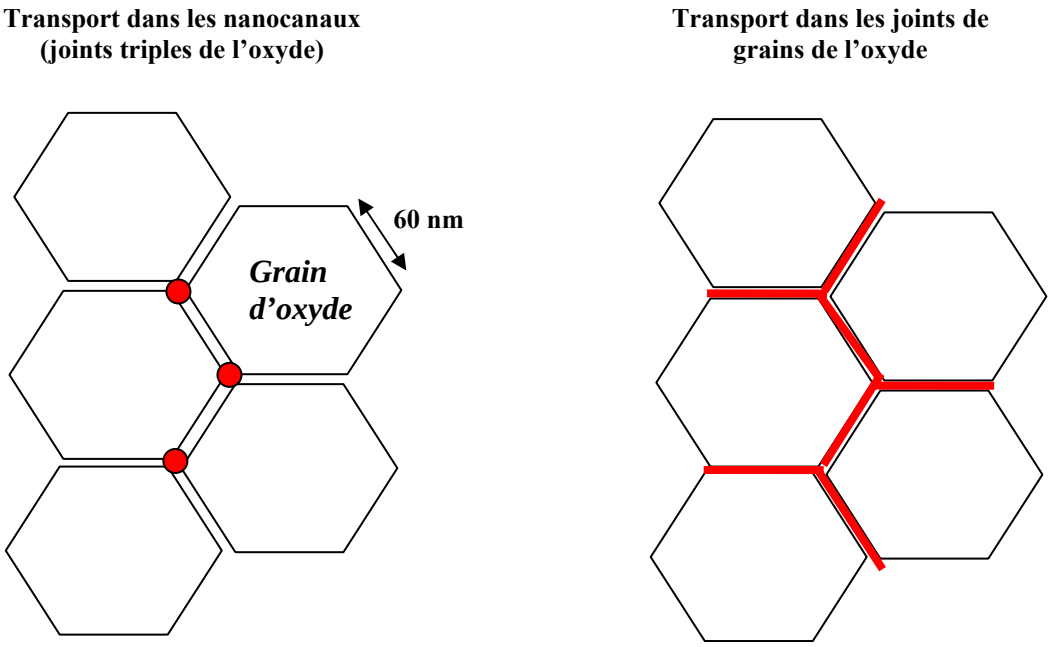


Figure III.62 : Chemins de diffusion de CO envisagés dans l'oxyde formé à la surface du Haynes 230®.

Calcul du flux de CO pour une diffusion gazeuse dans des nanocanaux :

Afin de connaître le régime de diffusion dans un nanotunnel de 1 nm de diamètre, il faut dans un premier temps calculer le nombre de Knudsen définit par $K_n = \frac{\lambda}{l}$ avec λ le libre parcours moyen de CO et l la largeur du nanotunnel. Le libre parcours moyen est défini par : $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n_s}}$ avec d le diamètre moléculaire effectif de CO et $n_s = \frac{P_S}{kT_s}$.

En prenant d ≅ 10^{-10} m, P_s = 10^5 Pa et T_s =1173 K, on trouve λ ≅ 1,6 10^{-4} m. En posant le diamètre du nanocanal égal à 1 nm, λ >> *l* ce qui signifie que la diffusion dans le nanotunnel est gouvernée par la collision entre les molécules de CO et les parois du tunnel.

Le coefficient de diffusion dans le régime de Knudsen est donné par l'expression : $D_k = (\frac{l}{3}) \times (\frac{8kT}{\pi M})^{\frac{1}{2}}$ avec M la masse moléculaire de CO [WAL66]. Avec M(CO) = 4,7 10^{-26} kg et l = 10^{-7} cm, on trouve **$D_k = D_{CO} \cong 3\ 10^{-3}$ cm²/s.**

A travers une section contenant deux nanotunnels par grain (d'après la figure III.63), l'expression du flux est donnée, selon la première relation de Fick, par :

$$J_{CO} = D_{CO}(\frac{A}{\Phi^2}) \times 2 \times \frac{[CO]^{int} - [CO]^{ext}}{X}.$$

avec Φ la largeur moyenne d'un grain d'oxyde et A l'aire de la section du nanocanal (A=$\frac{\pi l^2}{4}$), avec X l'épaisseur de la couche d'oxyde (cm), D_{CO} le coefficient de diffusion de CO dans la couche d'oxyde et $[CO]$ la concentration molaire en CO à chaque interface (mol/cm³).

Si P_{CO}^{ext} est la pression partielle de CO dans l'hélium impur au-dessus de la couche d'oxyde alors la concentration molaire en CO $[CO]^{ext}$ peut être calculée par l'expression : $[CO]^{ext} = \frac{P_{CO}^{ext}}{RT}$.

En prenant les valeurs, P_{CO}^{ext} = 5 Pa, T = 1173K, D_{CO} (1173K) ≅ 3 10^{-3} cm²/s, $[CO]^{int}$ = 0 et X = 10^{-4} cm, le flux maximal de CO à travers la couche est : **$J_{CO} \cong 6{,}6\ 10^{-10}$ mol/cm²/s.**

Cadre III.5

Calcul du flux de CO pour une diffusion de CO dans les joints de grains de l'oxyde :

Le flux maximal de CO à travers la couche dans des joints de grains est :

$$J_{CO} = D_{CO}(\frac{\delta \times \Phi}{\Phi^2} \times 3)\frac{[CO]^{int} - [CO]^{ext}}{X}$$

En prenant les valeurs, P_{CO}^{ext} = 5 Pa, T = 1173K, D_{CO} (900°C) ≅ D_{CO} (850°C) ≅ 10^{-14} cm²/s, $[CO]^{int}$ = 0, X = 10^{-4} cm, δ = 5 10^{-8} cm et Φ = 60 10^{-7} cm, on obtient J_{CO} **≅ 1,3 10^{-23} mol/cm²/s.**

Cadre III.6

La vitesse de consommation de CO d'après la figure III.60 est inférieure à 10^{-12} mol/cm^2/s.
Il est donc possible qualitativement que la diffusion de CO dans les joints de grains d'un oxyde totalement compact ($J_{CO} \cong 1{,}3\ 10^{-23}$ mol/cm^2/s) soit l'étape limitante dans la partie stationnaire de la courbe. Néanmoins, comme nous l'avons discuté au paragraphe 3.4, il est peu vraisemblable que la couche formée sous He impur soit totalement imperméable aux gaz [LUP80] et ne contiennent pas des nanocanaux (diffusion gazeuse) [GIB73] [TOM89] (voir chapitre IV). **Il suffirait alors que 0,15% des joints triples soient poreux pour que le flux de CO traversant la couche atteigne 10^{-12} mol/cm^2/s** (voir cadre III.5). A titre indicatif, si l'on avait postulé que les nanocanaux étaient en lieu et place des joints de grains avec une largeur arbitraire de 5 nm, ce seuil tombe à 0,005% (cette remarque fait référence aux résultats exposés dans le paragraphe IV.3.2.2.).

- **<u>Régime pur Etape 3 :</u>**

Supposons maintenant que la diffusion du carbone issu de la réaction d'oxydation par CO vers le cœur de l'alliage soit l'étape réactionnelle limitante pour l'ensemble du profil observé sur la figure III.60.
On négligera, pour simplifier le calcul du flux de transport, la présence des carbures dans l'alliage. En traitant l'alliage comme un solide semi-infini, le flux de carbone diffusant de l'interface réactionnelle vers le cœur de l'alliage est donné, selon la première relation de Fick [PHI85] par l'expression :

$$J_C(t) = D_C \frac{[C]^i - [C]^0}{\sqrt{\pi D_C t}} \qquad \text{(III .15)}$$

avec $[C]^i$ la concentration en carbone à l'interface réactionnelle supposée constante, $[C]^0$ la concentration en carbone à cœur, D_C le coefficient de diffusion du carbone à 900°C et t le temps. Bongartz et al. [BON89] ont mesuré des coefficients de diffusion du carbone dans des alliages à base Ni de l'ordre de 10^{-8} cm^2/s à 850°C. Dans l'essai He-ox-6 (figure III.60), le flux de consommation de CO au bout de 2.10^4 s est égal à 5.10^{-12} mol/cm^2/s. Pour obtenir un tel flux, il suffit d'après l'expression (III.15) avec $[C]^0 = 7{,}33\ 10^{-4}$ mol/cm^3 (0,100% massique) que $[C]^i = 0{,}102\%$. Sur le profil SDL de la figure III.14, on observe que $[C]^i > 0{,}2\%$ donc le flux de carbone vers le cœur de l'alliage doit être très supérieur à 5.10^{-12} mol/cm^2/s. La diffusion du carbone dans l'alliage est trop rapide pour être, dans nos conditions d'essais, l'étape limitante de la réaction entre CO et l'alliage.

- **<u>Régime mixte Etape 2 + Etape 4:</u>**

Nous avons mis en évidence dans le paragraphe 3.2.2.2 que CO réagit partiellement avec le chrome mais surtout avec l'aluminium selon la réaction (III.9) et probablement avec le silicium. La réaction avec le chrome est favorable au début d'exposition lorsque a_{Cr} est maximum. Par la suite, il est probable que CO réagisse majoritairement avec Al. Nous allons donc estimer le flux de consommation de CO que l'on obtient par la réaction avec l'aluminium car a_{Cr} n'est plus suffisant.

La figure III.63 illustre le profil SDL de Al en surface après l'essai He-ox-6 et l'essai He-ox-25d qui ont duré respectivement 6 h et 25 h à 900°C sous He avec 20 µbar CO, 200 µbar H_2 et 20 µbar CH_4. Al est fortement appauvri sous la couche d'oxyde et la concentration en Al à l'interface métal/oxyde diminue avec le temps : la concentration interfaciale $[Al]^i$ n'atteint plus que 0,15% massique après 6 h et 0,1% au bout de 25 h au lieu de 0,38% avant oxydation.

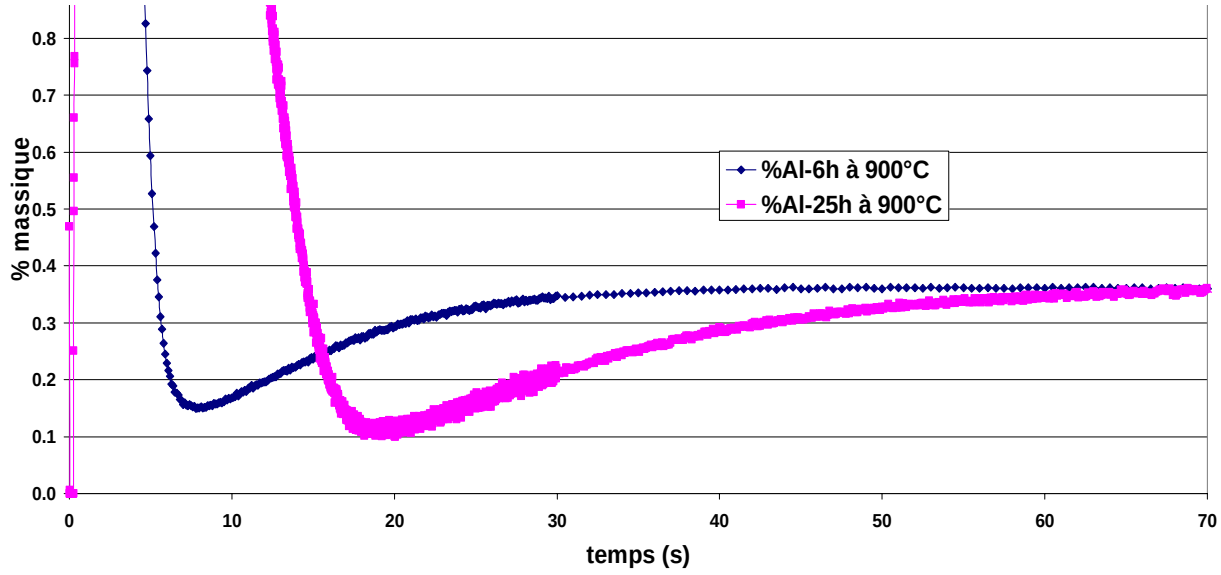


Figure III.63 : Profil SDL de l'aluminium en surface du Haynes 230® après les essais He-ox-6 et He-ox-25d.

D'après la figure III.64, une baisse d'activité de Al à l'interface métal/oxyde induit une diminution de l'enthalpie libre de la réaction avec CO. Néanmoins, on constate que même quand son activité est très proche de 0 (égale à 10^{-9} sur la figure III.65), Al est susceptible de réagir.

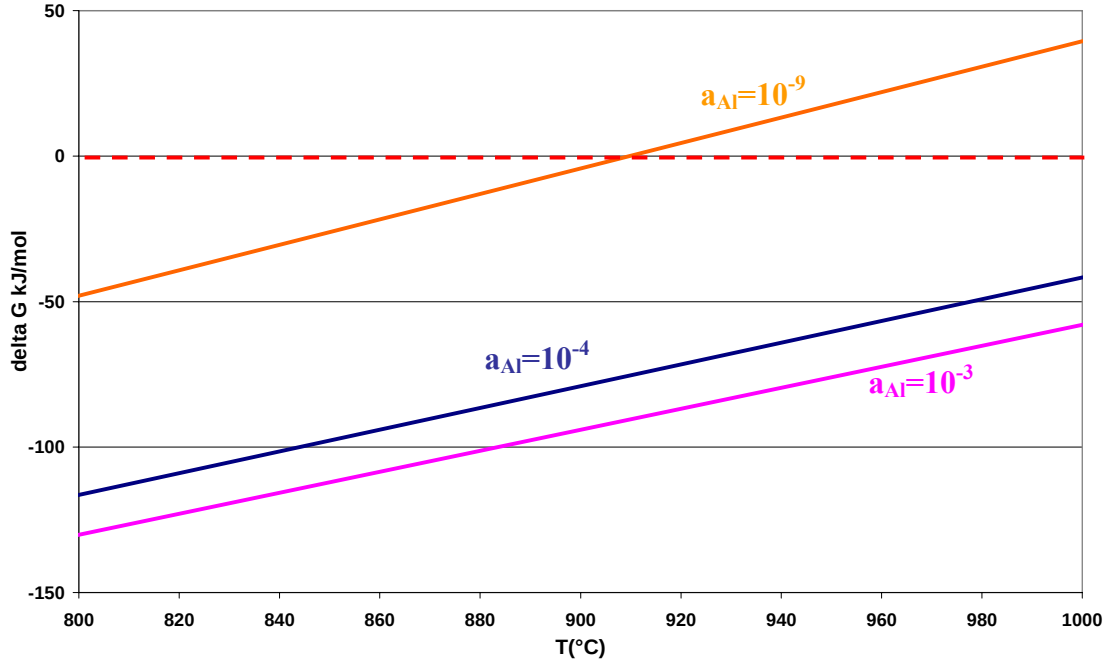


Figure III.64 : Enthalpie libre de réaction entre CO et Al à différentes activités en aluminium sous P_{CO}=20 µbar et en considérant que le carbone transféré par la réaction est en équilibre avec les carbures $Cr_{23}C_6$ [KUB79].

On fait l'hypothèse qu'après un certain temps la concentration en Al devient nulle à l'interface alliage/oxyde (comme peut le laisser supposer la décroissance en fonction du temps de la concentration en Al sous la couche d'oxyde sur la figure III.63).

En supposant de plus que l'alliage est un solide semi-infini, nous avons d'après la première relation de Fick [PHI85]:

$$J_{Al} = D_{Al}\frac{[Al]^0}{\sqrt{\pi D_{Al} t}} \qquad \text{(III.16)}$$

avec $[Al]^0$ la concentration en Al à cœur de l'alliage, t le temps de maintien à 900°C et D_{Al} le coefficient de diffusion de Al dans l'alliage à 900°C. Il nous faut alors évaluer D_{Al}. Le calcul est reporté dans le cadre III.7.

Détermination du coefficient de diffusion d'Al dans le Haynes 230® à 900°C :

Les figures III.65 et III.66 montrent les profils des concentrations molaires d'Al par SDL en fonction de la distance à l'interface métal/oxyde après l'essai He-ox-6 et l'essai He-ox-25a de durée respective 6 h et 25 h à 900°C.

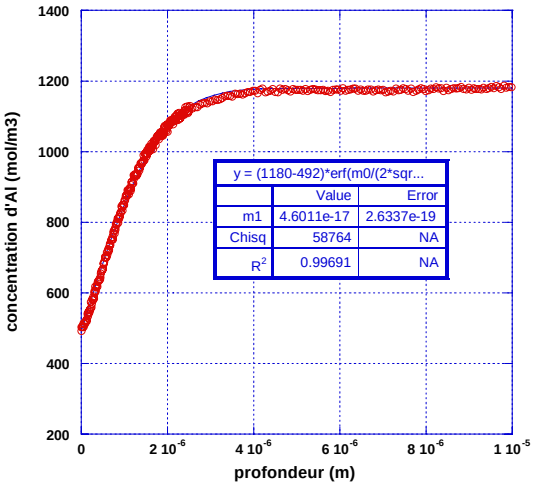


Figure III.65 : Concentration molaire d'Al en surface du Haynes 230® en fonction de la profondeur après l'essai He-ox-6.

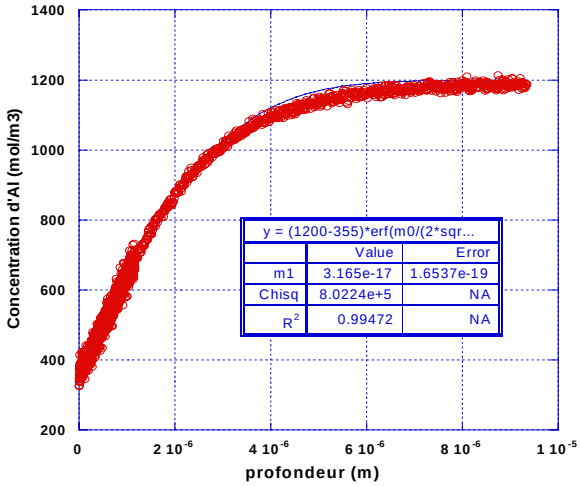


Figure III.66 : Concentration molaire d'Al en surface du Haynes 230® en fonction de la profondeur après l'essai He-ox-25d.

On va supposer pour le calcul du coefficient de diffusion que la concentration d'Al à l'interface est constante au fil du temps et égale à $[Al]^i$. On peut alors tenter de fitter ces profils par l'expression :

$$\frac{[Al]^x - [Al]^0}{[Al]^i - [Al]^0} = erf\left(\frac{x}{4\pi\sqrt{D_{Al}t}}\right)$$

avec x en cm, [Al] en mol/cm^3, t en s et D_{Al} en cm^2/s.

Les deux profils s'ajustent très bien avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. Les coefficients de diffusion de l'aluminium obtenus pour l'essai He-ox-6 et He-ox-25d sont du même ordre de grandeur avec des valeurs respectives de 5.10^{-13} cm^2/s et 3.10^{-13} cm^2/s. Ces valeurs sont proches du coefficient de diffusion de Al dans Ni à 850°C égale à $6{,}5.10^{-13}$ cm^2/s [LUP80]. Pour la suite, on prendra une valeur moyenne **D_{Al} (900°C) = 4.10^{-13}cm^2/s.**

Cadre III.7

A partir de la relation (III.16), avec $[Al]^0 = 1{,}2.10^{-3}$ mol/cm^3, D_{Al} (900°C) = 4.10^{-13} cm^2 et t = 90000 s, on trouve finalement $J_{Al} \cong 1{,}4.10^{-12}$ mol/cm^2/s. D'après la réaction (III.9), la stoechiométrie est de 1,5 fois Al par CO ayant réagi. Par ailleurs, CO ne pourra oxyder Al

qu'aux pieds des nanocanaux. Le flux ainsi pondéré du facteur de surface est $J_{CO}^{nanocanaux} \approx \frac{3}{2} J_{Al} \times (\frac{A}{\Phi^2}) \cong$ **1,4.10^{-15} mol/cm^2/s.**

La valeur de la vitesse de consommation de CO après 15 h à 900°C sur la figure III.60 est inférieure à 10^{-12} mol/cm^2/s donc il est possible que la réaction d'interface et la diffusion de Al dans l'alliage gouvernent la vitesse de consommation de CO.

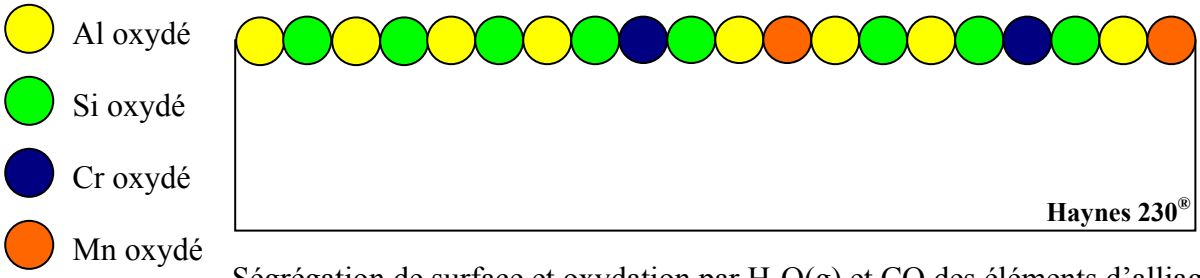
Au final, après avoir étudié les étapes majeures de l'oxydation du Haynes 230® par CO, il est possible de proposer un scénario expliquant la cinétique de consommation de CO :

1. Durant un temps transitoire (<15 h), CO réagit fortement à l'interface alliage/oxyde avec les éléments réactifs Al, Si voire Cr. Au fur et à mesure de l'oxydation, une couche d'oxyde de chrome continue et plus ou moins compacte se forme en surface. La surface réactive et l'activité des éléments réactifs diminuent, la vitesse de consommation de CO décroît.
2. Puis après 15 h d'exposition à 900°C s'établit probablement un régime quasi-stationnaire. La couche d'oxyde est perméable à CO via des courts-circuits de diffusion (joints de grains, nanocanaux). La vitesse de consommation de CO est très faible (<10^{-12} mol/cm^2/s). La cinétique est probablement gouvernée par un régime mixte entre la réaction d'interface avec Al et la diffusion d'Al dans l'alliage sous-jacent.

3.3. Schéma réactionnel de formation de couche d'oxyde sur le Haynes 230® dans l'hélium impur

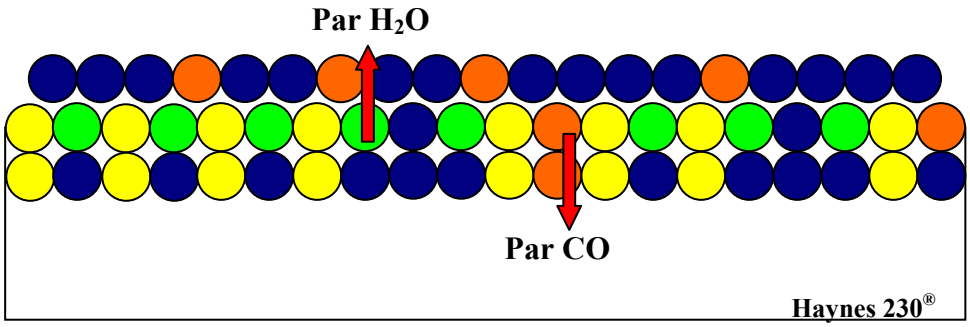
Le schéma global exposé dans ce paragraphe présente l'évolution dans le temps de la couche d'oxyde formée à la surface du Haynes 230® sous He impur à 850°C - 900°C. Dans un souci d'allégement du schéma, les atomes d'oxygène et d'hydrogène ne sont pas représentés. Seuls les éléments d'alliage participant à la couche d'oxyde et à l'oxydation interne y sont symbolisés.

- 900°C : t = 0+ε



Ségrégation de surface et oxydation par $H_2O(g)$ et CO des éléments d'alliage Cr, Mn, Al et Si.

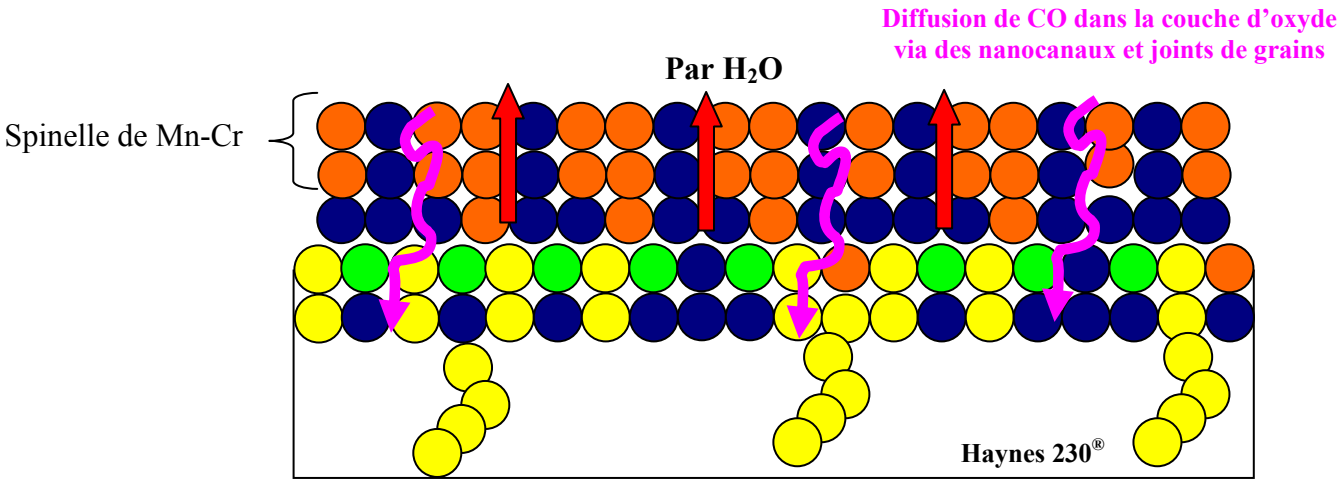
- 900°C : $0<t<t_{transitoire}$ avec $t_{transitoire} \cong 15$ h dans nos conditions d'essais.



Formation d'une couche d'oxyde: croissance d'une couche cationique d'oxyde riche en Cr et Mn majoritairement par réaction avec H_2O et d'oxyde interne riche en Cr et Al majoritairement par réaction avec CO.

Formation de nanocanaux au travers de la couche.

- $t_{transitoire}<t<25$ h



Croissance en externe d'une couche de spinelle de Mn-Cr compacte **par réaction avec H_2O.**

Oxydation intergranulaire d'aluminium.

Très faible réactivité de CO : la surface est appauvrie en éléments très réactifs (Al, Si) et la cinétique est certainement limitée par un régime mixte réaction interfaciale – diffusion de Al dans l'alliage.

4. Bilan

Le Haynes 230® forme sous He impur à 850-900°C **une couche d'oxyde de surface riche en Cr et en Mn** par réaction avec la vapeur d'eau et le monoxyde de carbone. La morphologie de cette couche est dépendante des teneurs respectives en H_2O et CO dans l'hélium.

- **H_2O(g)** réagit principalement à l'interface gaz/oxyde avec les cations Cr^{3+} et Mn^{2+} pour faire croître une couche ***d'oxyde externe***.
- **CO** présente une réactivité fortement dépendante de l'activité en Cr et préférentielle sur les éléments mineurs Al et Si. Il réagit donc principalement à l'interface métal/oxyde favorisant ainsi la croissance ***d'oxyde interne***.

De part l'appauvrissement progressif des éléments mineurs à la surface de l'alliage, la réactivité de CO n'intervient que dans les temps initiaux d'exposition (c'est-à-dire quelques heures). **La cinétique d'oxydation sera donc à long terme déterminée par la réaction avec la vapeur d'eau**.

Par ailleurs, la couche d'oxyde au bout de 25 h d'oxydation sous He impur n'est pas parfaitement imperméable et possède des **imperfections physiques** (nanocanaux, joint de grains) permettant l'accès direct des molécules, notamment CO, à l'interface métal/oxyde.

Chapitre IV

Etude de la réaction de destruction de la couche d'oxyde sous hélium impur à haute température

1. Introduction

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus sur la destruction à haute température (T>900°C) de la couche d'oxyde formée préalablement à 900°C sur le Haynes 230® et les alliages « modèles ». Les différents essais avec leurs conditions expérimentales sont décrits dans le tableau II.des présenté dans le chapitre II.

L'objectif de cette étude est de :

- Caractériser la réaction de destruction de couche d'oxyde se déroulant à haute température à la surface du Haynes 230® en identifiant clairement à la fois les réactifs et les produits de la réaction.
- Comprendre l'influence de différents paramètres sur la réaction de destruction de la couche : concentration des espèces gazeuses dans l'hélium impur notamment CO et CH_4, activité en chrome et en carbone, milieu de préoxydation à 900°C.
- Proposer des éléments sur la cinétique de la réaction.
- Proposer au final un mécanisme de destruction de la couche d'oxyde.

Ce chapitre est séparé en deux parties : d'abord la description du programme expérimental en soulignant les résultats marquants puis sa discussion.
La réaction de destruction associée à une forte décarburation à haute température a été mise en évidence par le passé sur d'autres alliages à base Ni riches en Cr [QUA85b]. Mais peu d'études complètes du phénomène associant identification du schéma réactionnel, quantification des facteurs influents, examen de sa thermodynamique et de sa cinétique, ont été effectuées.
C'est pourquoi, dans un premier temps, nous mettrons en évidence la destruction de la couche d'oxyde formée préalablement à la surface du Haynes 230® à 900°C durant la montée en température (980°C) en couplant analyse in-situ de la composition des gaz dans l'hélium et caractérisation minutieuse de la surface.
Dans un second temps, nous examinerons le rôle du carbone en solution dans l'alliage ainsi que l'influence des espèces gazeuses présentes dans l'hélium impur sur le déroulement de la réaction. Ensuite, on étudiera l'influence de la pression partielle de CO dans l'hélium impur, l'influence de la composition chimique de l'alliage ainsi que l'influence de l'atmosphère de préoxydation sur la réaction de destruction de la couche d'oxyde. Afin de pouvoir comprendre au mieux la destruction de la couche d'oxyde au regard des données physiques de nos alliages, l'activité en

chrome dans le Haynes 230® et les alliages modèles ont été déterminées expérimentalement par Spectrométrie de Masse à Haute Température couplée à une méthode d'effusion dans des cellules de Knudsen (***Annexe F***).

Une fois le schéma de la réaction identifié, nous tenterons d'élucider le mode de transport de CO à travers la couche et de comprendre l'évolution de la morphologie de l'interface métal/oxyde.

Enfin, la cinétique de destruction de la couche d'oxyde et de décarburation peu présentée dans les travaux du passé, sera étudiée. L'évolution de la vitesse de dégagement du monoxyde de carbone au fil du temps pourra nous donner des éléments de réponse sur un éventuel contrôle de la réaction à long terme par la diffusion du carbone dans l'alliage.

2. Essais et résultats expérimentaux

Nous rassemblons ici les résultats expérimentaux selon trois axes.

Tout d'abord, nous exposerons les résultats sur l'exposition de Haynes 230® à haute température (980°C principalement).

Puis nous présenterons des essais réalisés dans le but de permettre une meilleure compréhension des phénomènes rencontrés sur le Haynes 230®.

Enfin, nous étudierons la température de début de destruction de la couche d'oxyde en fonction de la composition de l'alliage (teneur en chrome), de l'atmosphère de préoxydation de l'alliage et de la pression partielle en monoxyde de carbone dans l'hélium.

2.1. Essai de destruction de la couche d'oxyde du Haynes 230® sous atmosphère d'hélium impur

Dans ces essais, deux échantillons subissent le programme thermique rappelé figure IV.1 sous He impur.

De manière générale, on va coupler analyses de gaz et observations de la microstructure. On comparera systématiquement l'aspect des échantillons après l'étape 1 d'oxydation à celui après l'étape 2 afin de déterminer les évolutions morphologiques survenues pendant cette dernière étape.

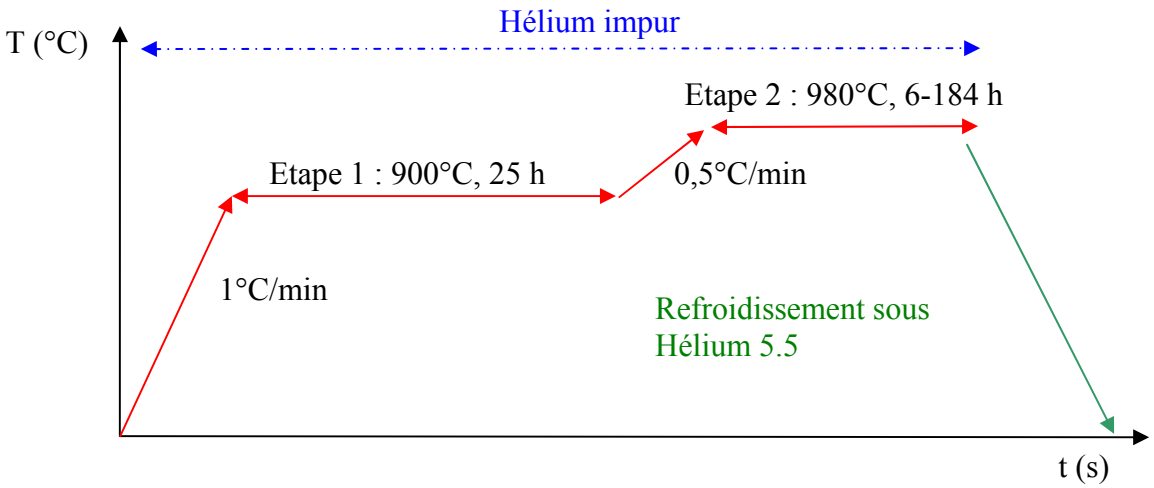


Figure IV.1 : Programme de température des essais de destruction de la couche d'oxyde.

2.1.1. Essai sous He impur avec 50 µbar de CO à 980°C avec temps de maintien de 20 h

2.1.1.1. Analyse en ligne par Chromatographie en Phase Gazeuse

L'analyse chromatographique en phase gazeuse en sortie de four, présentée figure IV.2, révèle durant la première partie de l'essai une consommation de CO (voir chapitre III) puis durant la montée en température à 980°C, un dégagement de monoxyde de carbone.

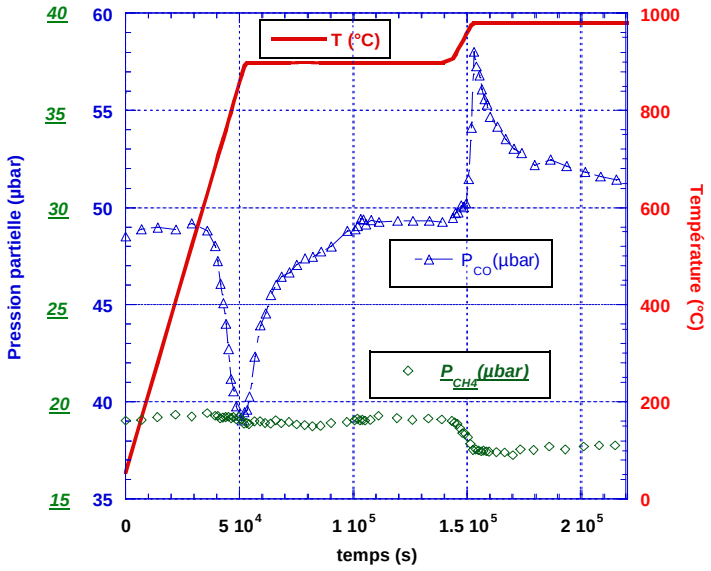


Figure IV.2 : Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse de CO et CH_4 à la sortie du four et programme thermique en fonction du temps durant l'essai He-ox-25b-des-20a[30].

[30] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 49, CH_4 : 21, H_2 : 195, H_2O : 1,6

Le critère établi pour repérer le début de dégagement de CO est $\Delta P_{CO} = P_{COsortie} - P_{COentrée} = 1\mu bar$ (et $\frac{\partial^2 P_{CO}}{\partial t^2} \geq 10^{-3}\,\mu bar^2.s^{-2}$). Il tient compte du pouvoir de résolution de la CPG afin de garantir le début d'une réaction. La température critique à partir de laquelle ce dégagement commence est T_A = 961°C±5°C. Cette production de CO augmente jusqu'à ce que la température atteigne 980°C, puis, diminue progressivement pendant le maintien en température à 980°C. En parallèle, on observe une consommation de CH_4 qui augmente lors de la montée en température à 980°C puis reste sensiblement constante lors du maintien en température à 980°C.

Le dégagement de CO est trop important pour être entièrement corrélé à la consommation de CH_4. En effet, seulement 25% de ce dégagement peut être expliqué par une réaction impliquant CH_4 telle que la réaction :

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \qquad \text{(IV.1)}$$

En outre, la réaction gaz/gaz (IV.1) ne se produit pas en dessous de 950°C comme le montre la figure IV.3 présentant les variations de la composition de l'hélium impur lors d'un essai sans échantillon dans le four.

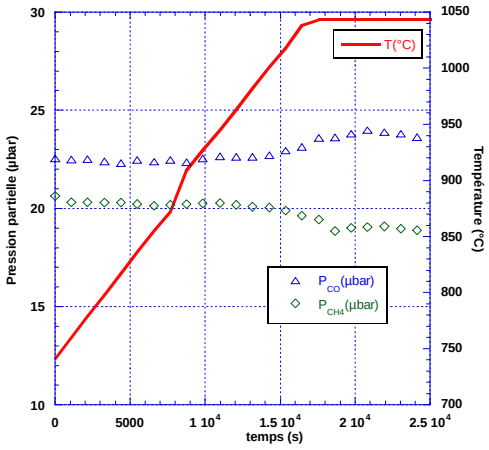


Figure IV.3 : Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse de CO et CH_4 à la sortie du four et programme thermique en fonction du temps durant un essai de balayage d'hélium impur sans échantillon. L'hélium impur est de composition 22,5 µbar CO, 20,5 µbar CH_4, 196 µbar H_2 et environ 2 µbar H_2O.

2.1.1.2.Gain de masse des échantillons

Les échantillons, à la fin de l'essai He-ox-25b-des-20a (étape 2), ont une prise de masse moyenne de +0,06 mg/cm^2, soit uniquement 50% de la prise de masse des échantillons après

l'essai d'oxydation He-ox-25b (étape 1). Aucune trace d'écaillage de la couche n'a été observée dans le four ou sur la surface de l'échantillon ce qui signifie donc que, lors de la montée en température et le maintien pendant 20 h à 980°C, les échantillons ont perdu de la masse.

2.1.1.3.Analyses microscopiques de la surface

Les figures IV.4 et IV.5 montrent une coupe transverse de la surface des échantillons de Haynes 230® respectivement après les essais He-ox-25b (étape 1) et He-ox-25b-des-20a (étape 2).

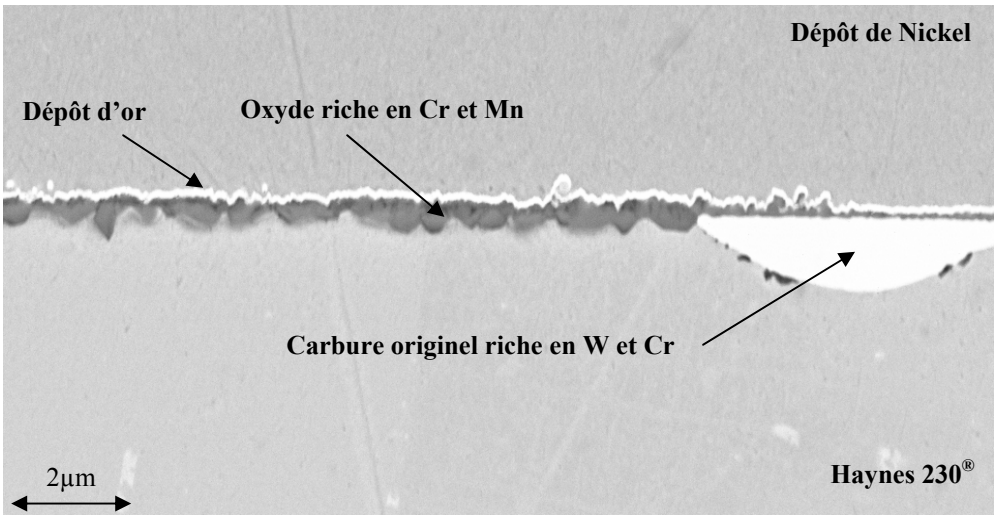


Figure IV.4 : Image MEB-FEG en contraste d'éléctrons rétrodiffusés d'une coupe transverse de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25b.

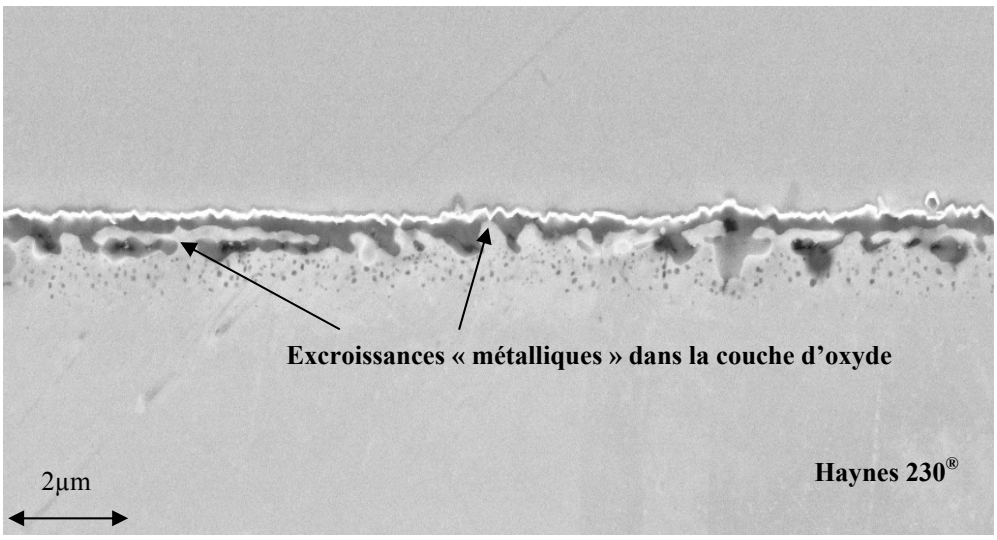
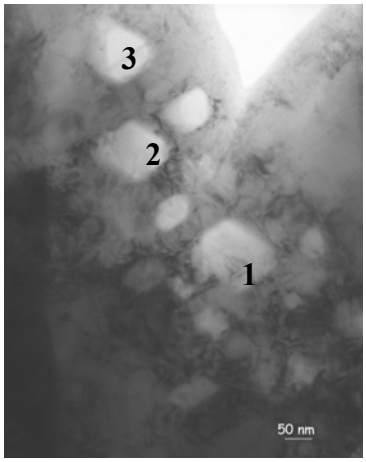


Figure IV.5 : Image MEB-FEG en contraste d'éléctrons rétrodiffusés d'une coupe transverse de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25b-des-20a.

On constate que la couche après la montée et le maintien en température à 980°C est plus fine avec une rugosité importante à l'interface métal-oxyde. Des excroissances « métalliques » reliées à l'alliage sous-jacent apparaissent à plusieurs endroits dans la couche d'oxyde. Elles sont accompagnées de fins nodules sombres présents sous la couche d'oxyde dans l'alliage. Des analyses par MET de ces phases à forme très géométrique ont révélé qu'ils s'agissaient d'oxydes riches en aluminium de type Al_2O_3 (figure IV.6 et tableau IV.1). Leur taille varie entre 25 et 100 nm.



Zone analysée	% at Al	% at O
1	45	55
2	48	52
3	47	53

Tableau IV.1 : Analyse EDS des points 1, 2 et 3 de la figure IV.6 (résultats normalisés à 100%).

Figure IV.6 : Image MET des fins précipités sous la couche d'oxyde.

2.1.1.4.Analyse par Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)

La figure IV.7 compare les profils en profondeur de la surface des échantillons après les essais He-ox-25b et He-ox-25b-des-20a mesurés par SDL.

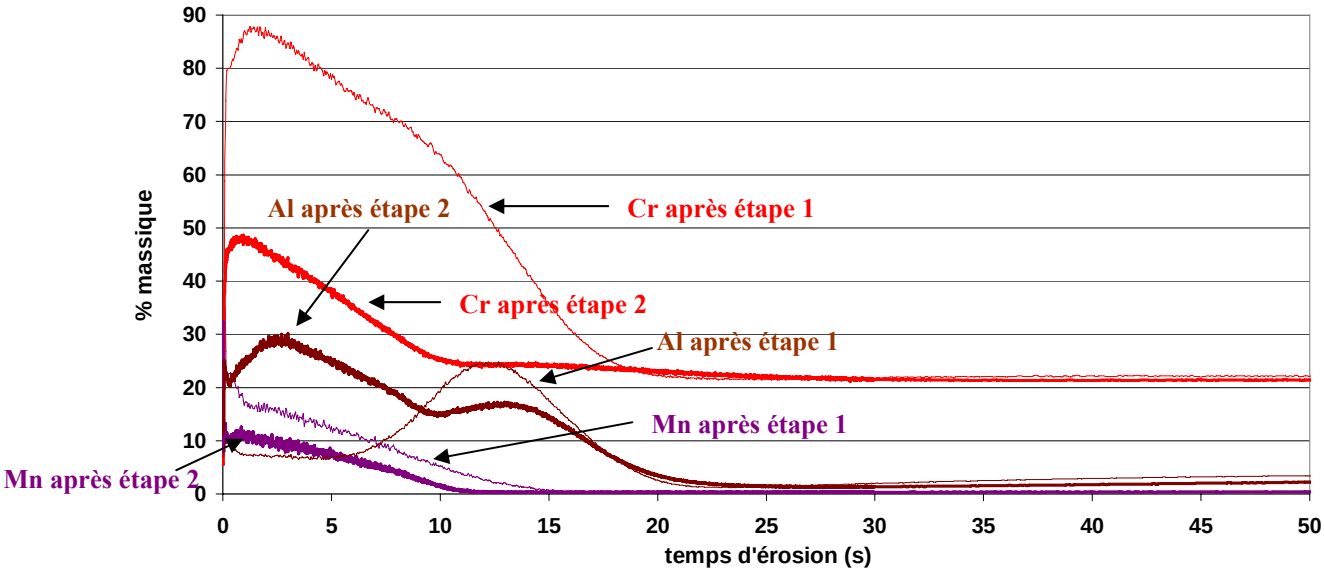


Figure IV.7 : Comparaison des profils SDL des éléments à la surface du Haynes 230® après les essais He-ox-25b et He-ox-25b-des-20a.

Durant l'étape de montée et de maintien à 980°C (étape 2), la couche d'oxyde surfacique s'est fortement appauvrie en chrome (courbe rouge), légèrement en manganèse (courbe violette) et s'est enrichie en aluminium (courbe marron). Un deuxième pic est présent sur le profil d'aluminium plus en profondeur (vers 14 s) après l'essai He-ox-25b-des-20a. Il doit correspondre aux nodules et précipitations internes d'alumine déjà mis en évidence par MET (figure IV.6). L'intérêt de la technique SDL est surtout de pouvoir suivre le profil de carbone dans le matériau. La figure IV.8 présente le profil de carbone à la surface des échantillons après les essais He-ox-25b et He-ox-25b-des-20a.

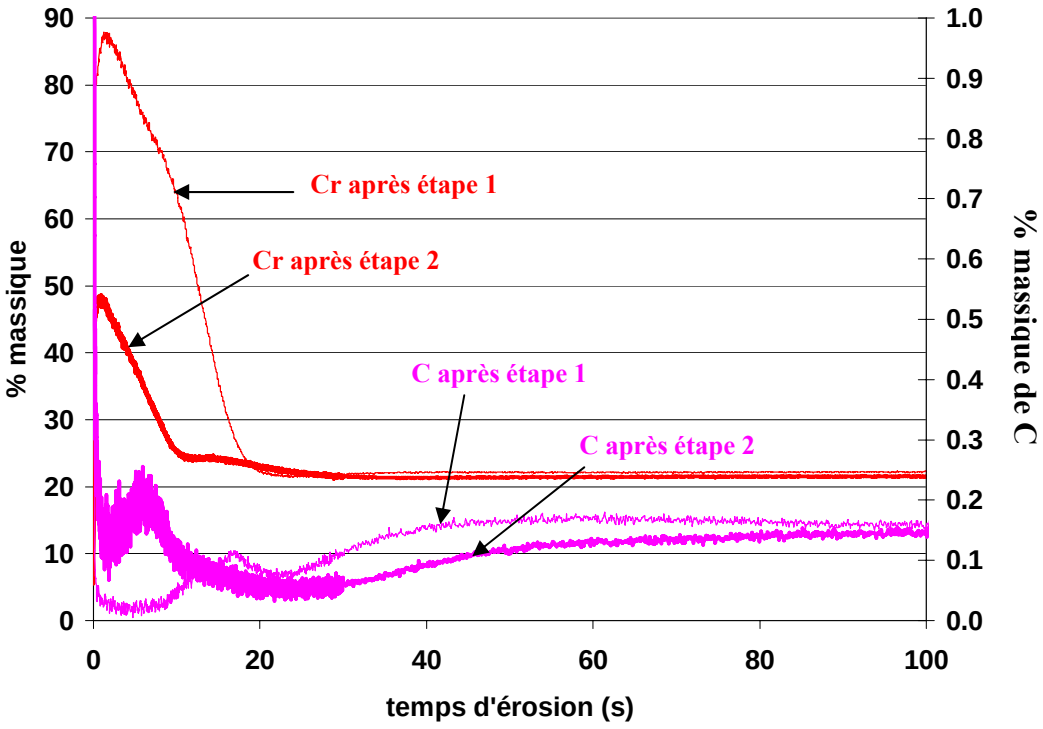


Figure IV.8 : Comparaison des profils SDL du carbone et du chrome à la surface du Haynes 230® après les essais He-ox-25b (étape 1) et He-ox-25b-des-20a (étape 2).

Les profils de chrome ont également été ajoutés afin de localiser la couche d'oxyde. On remarque que l'alliage a été appauvri en carbone sous la couche d'oxyde durant l'essai He-ox-25b-des-20a sur une profondeur d'environ 10 µm - 80 secondes d'érosion. On peut également noter la présence d'un pic de carbone vers l'interface métal/oxyde après les deux étapes. Le pic est beaucoup plus intense après He-ox-25b-des-20a qu'après l'essai d'oxydation à 900°C. Il ne peut ni provenir du craquage des huiles du système de pompage de la chambre d'analyse ni d'espèces carbonées de pollution à la surface des échantillons car si tel était le cas, il apparaîtrait sur les deux profils au bout du même temps d'érosion.

2.1.2. Essai sous He impur avec 50 µbar de CO à 980°C avec un temps de maintien de 184 h

L'essai He-ox-25-des-184[31] a été réalisé sous une atmosphère d'hélium impur avec 54,4 µbar de CO. Cette atmosphère contrairement à celle employée dans l'essai He-ox-25b-des-20a ne contient pas de CH_4. L'analyse CPG de CO est comparable à l'essai He-ox-25b-des20a avec une consommation durant l'étape 1 et une production durant l'étape 2 qui se stabilise à un niveau faible.

2.1.2.1. Analyses microscopiques et DRX de la surface

Les figures IV.9 et IV.10 présentent des images MEB-FEG de la coupe transversale de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25-des-184.

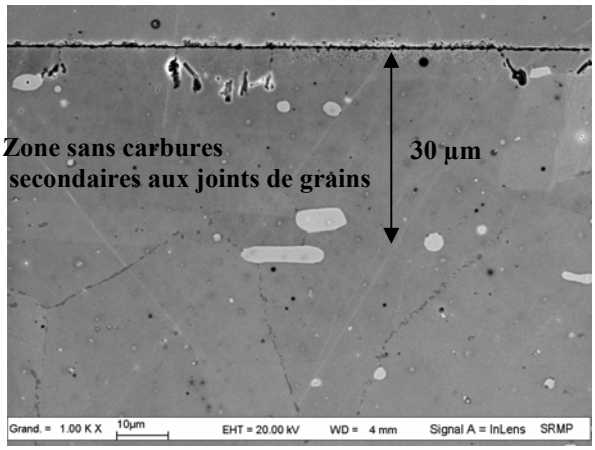


Figure IV.9 : Image MEB-FEG en contraste d'électrons rétrodifffusés de la coupe transversale du Haynes 230® après l'essai He-ox-25-des-184.

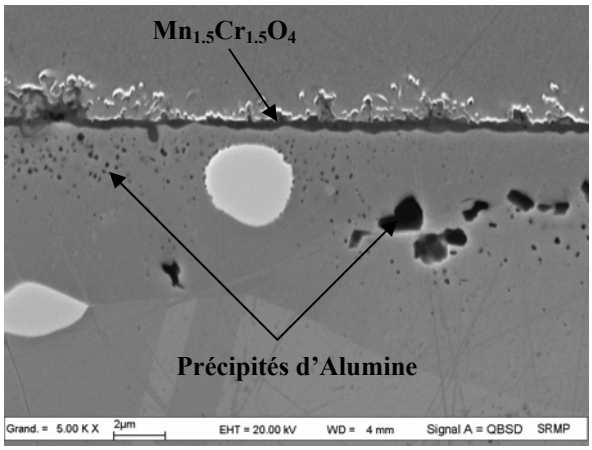


Figure IV.10 : Image MEB-FEG en contraste d'électrons rétrodifffusés de la coupe transversale du Haynes 230® après l'essai He-ox-25-des-184.

On observe la présence d'une fine couche d'oxyde, très peu adhérente et pulvérulente. Une analyse de la couche par diffraction des rayons X en θ/2θ est présentée figure IV.11.

[31] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 54,4, H_2 : 189, H_2O : 0,6

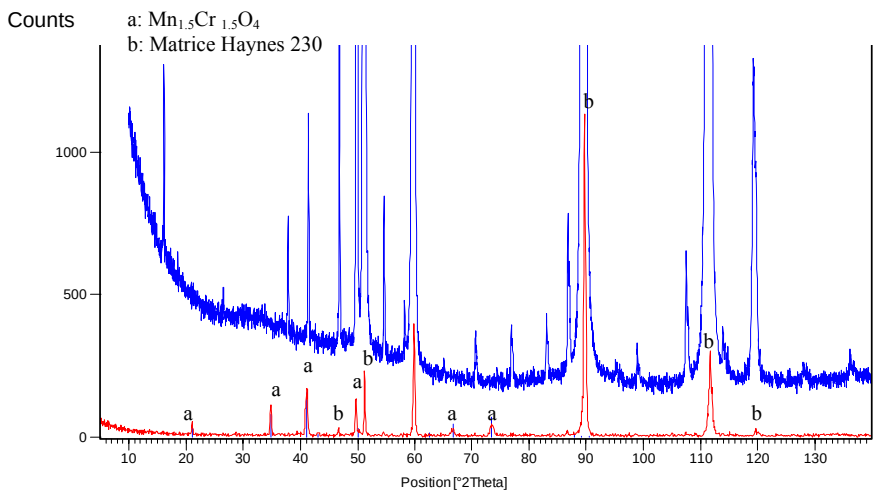


Figure IV.11 : Diffractogramme θ/2θ de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25-des-184 (rouge) comparé au diffractogramme du Haynes 230® à l'état initial (bleu).

Le diffractogramme révèle, d'une part, que l'on caractérise la totalité de la couche d'oxyde puisque des pics de la matrice sont visibles, et d'autre part, que cette couche est constituée entièrement de la phase spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$. La phase Cr_2O_3 présente dans la partie interne de l'oxyde après l'étape d'oxydation à 900°C (voir figure III.10) a totalement disparu. Afin d'identifier parfaitement les pics appartenant à $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$, une analyse plus fine de la couche a été faite par diffraction des rayons X avec une incidence rasante de 1° (figure IV.12).

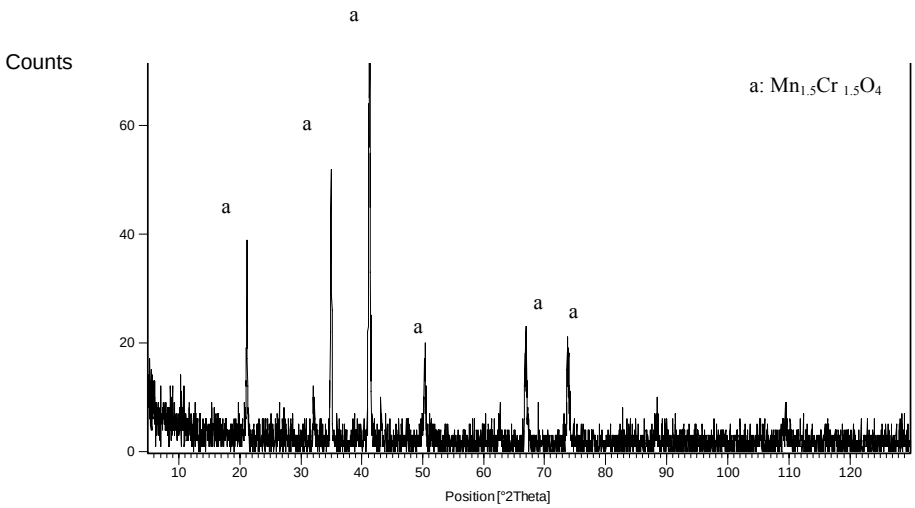


Figure IV.12 : Diffractogramme de la surface du Haynes 230® en incidence rasante (1°) après l'essai He-ox-25-des-184.

Le diffractogramme figure IV.12 confirme la nature de l'oxyde présent en surface : $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$.

On constate aussi sur la figure IV.9 que des carbures secondaires liés au vieillissement thermique ont précipité aux joints de grains à cœur de l'alliage. Ces carbures sont absents sur une profondeur d'environ 30 µm. De l'oxyde inter et intragranulaire d'Al_2O_3 est présent en subsurface. Les carbures riches en W du type M_6C sont toujours présents dans la zone sans carbures secondaires.

2.1.2.2.Analyse par Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)

Les profils de carbone de surface après les essais He-ox-25b (étape 1) et He-ox-25-des-184 (étape 1 et 2) sont présentés figure IV.13.

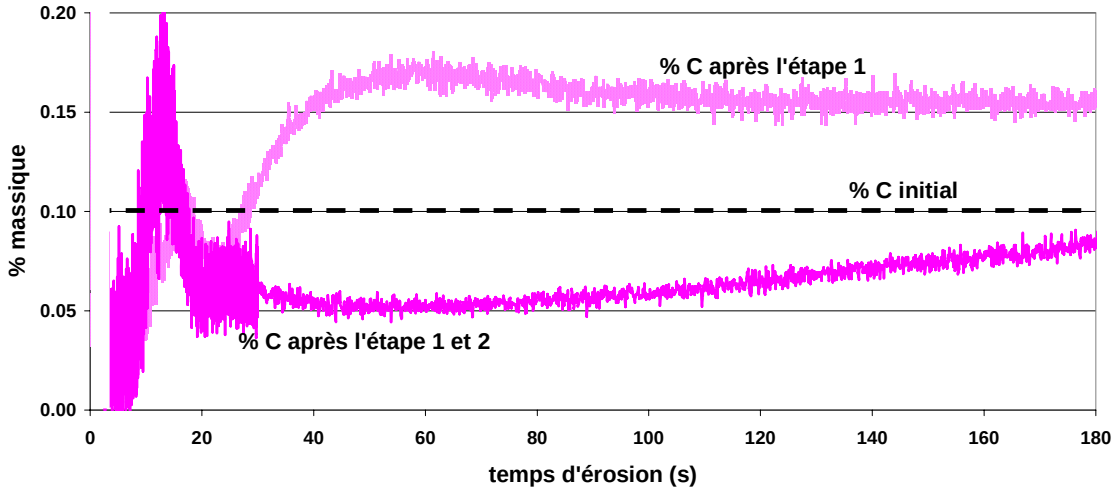


Figure IV.13 : Comparaison du profil SDL du carbone à la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25b (étape 1) et l'essai He-ox-25-des-184 (étape 1 et 2).

La comparaison des profils de carbone après les deux étapes confirme notre observation du paragraphe 2.1.1.4 pour l'essai He-ox-25b-des-20a : il y a une décarburation de la subsurface de l'alliage durant le palier en température à 980°C. Il est à noter que la teneur massique en carbone suite à l'essai He-ox-25-des-184 n'atteint la teneur initiale de 0,1% qu'à environ 250 s. La vitesse d'érosion dans le Haynes 230® étant de 7 µm/min environ, la décarburation atteint donc environ 30 µm. Cette profondeur correspond exactement à la profondeur de disparition des carbures secondaires aux joints de grains visible sur la figure IV.9.

La consommation de carbone augmente avec la durée de maintien à 980°C. La décarburation est d'autant plus visible que l'atmosphère de l'essai ne contient pas de CH_4 qui évite tout enrichissement simultané de la subsurface en carbone. Par ailleurs on constate, comme pour

l'essai He-ox-25b-des-20a, la présence d'un pic de carbone important aux abords de l'interface métal/oxyde.

2.1.3. Essais sous He impur avec 20 µbar de CO à 980°C avec un temps de maintien de 20 h

2.1.3.1. Analyse en ligne par Chromatographie en Phase Gazeuse

La figure IV.14 présente l'analyse chromatographique en phase gazeuse en sortie de four de CO et CH_4 durant l'essai He-ox-25-des-20c[32].

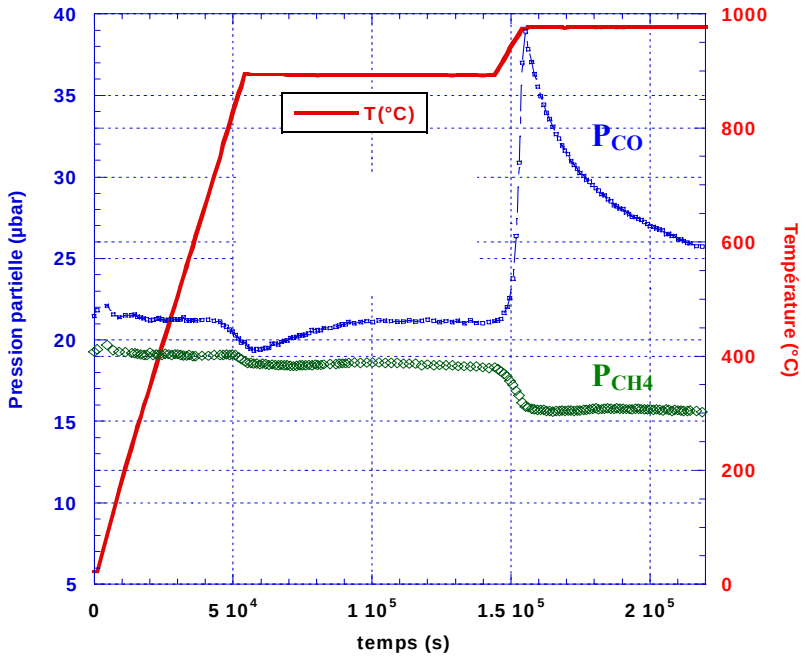


Figure IV.14 : Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse de CO et CH_4 à la sortie du four et programme thermique en fonction du temps durant l'essai He-ox-25-des-20c.

Comme pour l'essai He-ox-25b-des-20a, on constate une consommation de CO durant le maintien à 900°C puis lors de la montée en température un fort dégagement de CO. Le dégagement débute à une température T_A différente de celle de l'essai He-ox-25b-des-20a, à savoir 938 ± 5°C. Parallèlement aux variations de P_{CO}, on observe une consommation de méthane durant le maintien à 900°C (~0,5 µbar) qui augmente durant la montée en température et s'accentue fortement durant le maintien à 980°C pour atteindre environ 4 µbar. Comme pour l'essai He-ox-25b-des-20a, cette consommation est très inférieure au dégagement de CO qui

[32] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 22,4, CH_4 : 19,2, H_2 : 198, H_2O : 0,8

atteint un maximum de 18 µbar à 980°C. Il est à noter par ailleurs que ce dégagement est presque deux fois supérieur à celui enregistré durant l'essai He-ox-25b-des-20a.

2.1.3.2.Analyse microscopiques de la surface

Une coupe transverse de la surface du Haynes 230® observée au MEB est présentée figure IV.15.

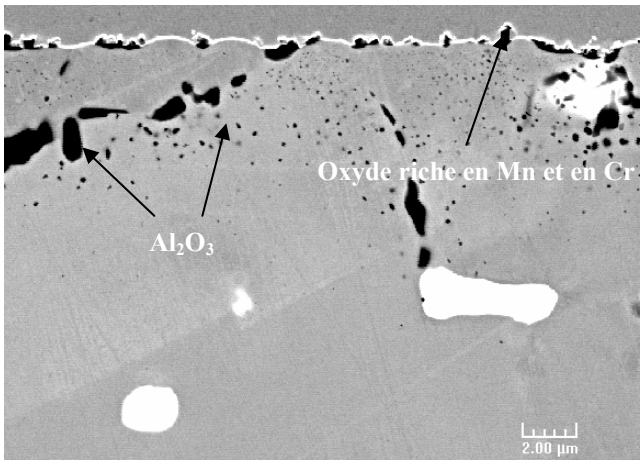


Figure IV.15 : Image MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25-des-20b[33].

Pour ces conditions expérimentales, il n'y a quasiment plus d'oxyde en surface. La surface n'est plus plane mais très perturbée. Sous cette surface apparaissent toujours de nombreux petits nodules noirs ainsi que de l'oxyde intergranulaire. Des analyses EDS de la surface sur la figure IV.15 révèlent que l'oxyde intergranulaire est riche en aluminium, probablement de l'Al_2O_3 déjà présent après l'étape d'oxydation à 900°C mais dont la quantité a augmenté durant la montée et le maintien à 980°C. Le peu d'oxyde encore présent en extrême surface est riche en Mn et Cr.

La figure IV.16 présente la surface de cet échantillon vue de dessus par MEB.

[33] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 22, H_2 : 196, H_2O : 1

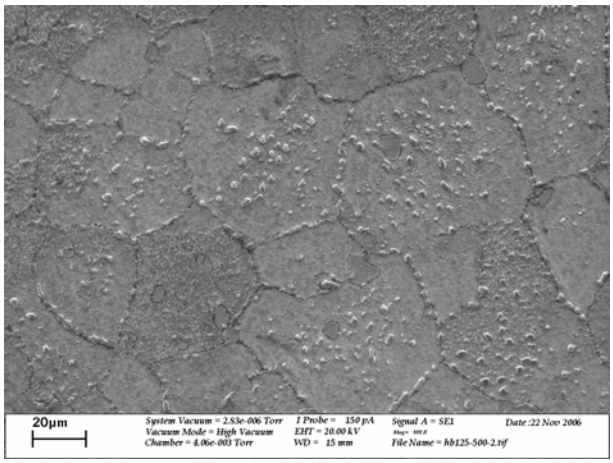
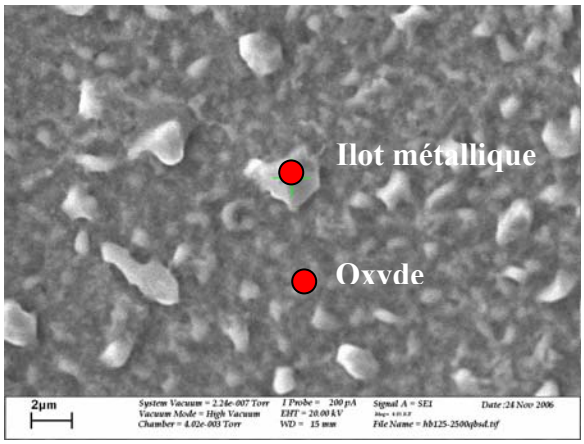


Figure IV.16 : Image MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés de la surface du Haynes 230 après l'essai He-ox-25-des-20b.

On remarque la présence de très nombreux îlots externes fortement présents au dessus des joints de grains de l'alliage mais aussi à cœur des grains d'alliage. Des analyses EDS de ces îlots (figure IV.17 et tableau IV.2) révèlent que leur composition est proche de la matrice initiale contrairement à la zone adjacente riche en oxygène, manganèse et aluminium.



% massique	Ilot métallique	Oxyde	Matrice Initiale
O	~2	~10	~0
Al	0	1.5	0.4
Cr	20.7	20.8	22.0
Ni	59.7	50.1	59.6
Mn	0.6	1.0	0.5
Mo	0.1	0.4	1.3
W	17.0	16.1	14.7

Tableau IV.2 : Analyses EDX des pointés de la figure IV.18.

Figure IV.17 : Image MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25-des-20b.

Afin d'évaluer l'influence du temps de maintien à 980°C sur l'état de la couche, deux essais, He-ox-25-des-20c et He-ox-25-des-6[34] ont été effectués pendant respectivement 20 h et 6 h sous la même atmosphère. Les figures IV.18 et IV.19 présentent des photos MEB en coupe transversale des échantillons après ces deux essais.

[34] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 22, CH_4 : 19,2, H_2 : 200, H_2O : 0,4

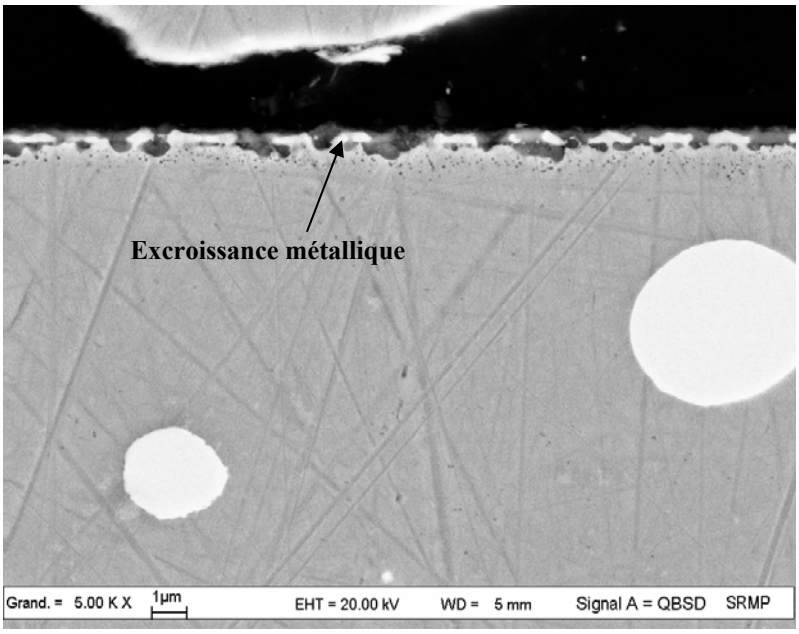


Figure IV.18 : Image MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25-des-6. L'échantillon n'a pas subi de dépôt de nickel.

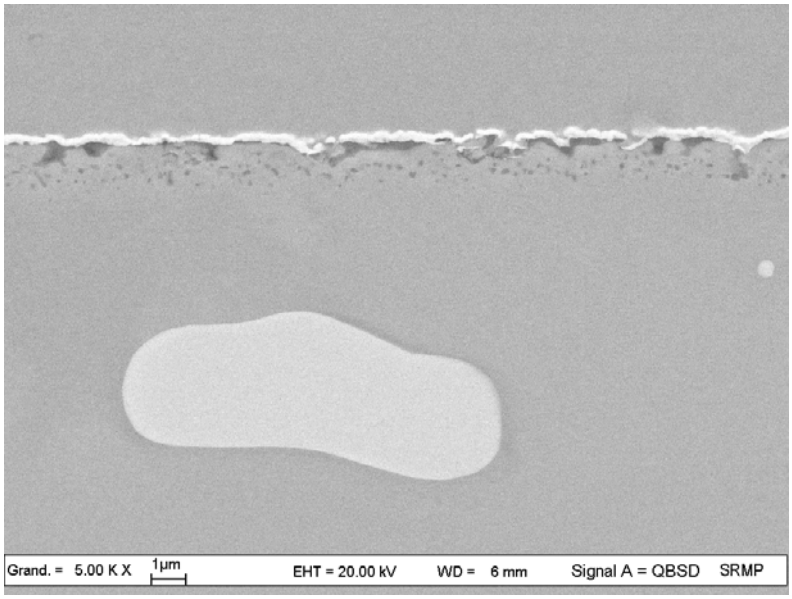


Figure IV.19 : Image MEB en contraste d'électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25-des-20c.

L'observation des deux surfaces montre que l'épaisseur de la couche d'oxyde se réduit dans le temps. La morphologie laisse aussi penser que la réduction s'opère de l'intérieur vers l'extérieur par la formation d'excroissances métalliques (figure IV.18) qui ensuite se rejoignent (figure IV.19)

2.2. Essais de compréhension de la réaction

2.2.1. Comparaison entre l'état de surface à haute température sous He impur d'un alliage avec carbone Ni-22Cr-14W-0,1C et sans carbone Ni-22Cr-14W

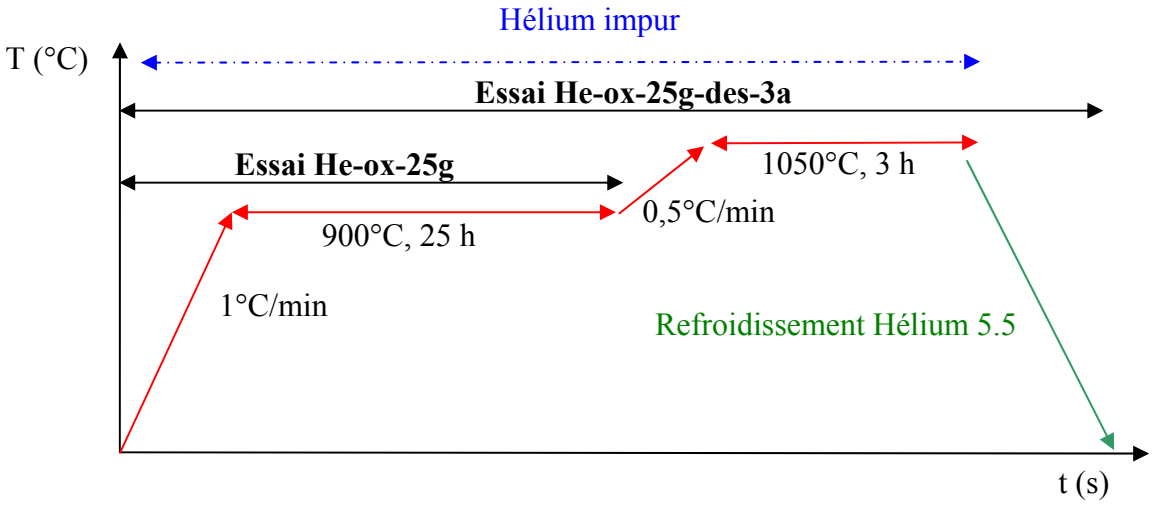


Figure IV.20 : Programme de température des essais He-ox-25g et He-ox-25g-des-3a[35].

Pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C, deux échantillons sont portés à 900°C (1°C/min) sous un mélange d'hélium impur contenant 21 µbar de CO, 196 µbar de H_2, 18µbar de CH_4 et 0,5 µbar de H_2O puis maintenus à cette température pendant 25 h : essai He-ox-25g.

Dans un four en parallèle, deux échantillons du même alliage subissent le même traitement puis sont portés sous le même mélange à 1050°C avec une vitesse de 0,5°C/min et maintenus 3 h : He-ox-25g-des-3a.

Cette procédure est également appliquée pour l'alliage Ni-22Cr-14W sous la même atmosphère: essai He-ox-25g-des-3b.

2.2.1.1. Analyse en ligne par Chromatographie en Phase Gazeuse

La figure IV.21 présente une comparaison entre l'analyse en ligne par CPG de l'essai He-ox-25g-des-3a et He-ox-25-des-3b sur l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C et Ni-22Cr-14W.

[35] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 21, CH_4 : 18, H_2 : 196, H_2O : 5

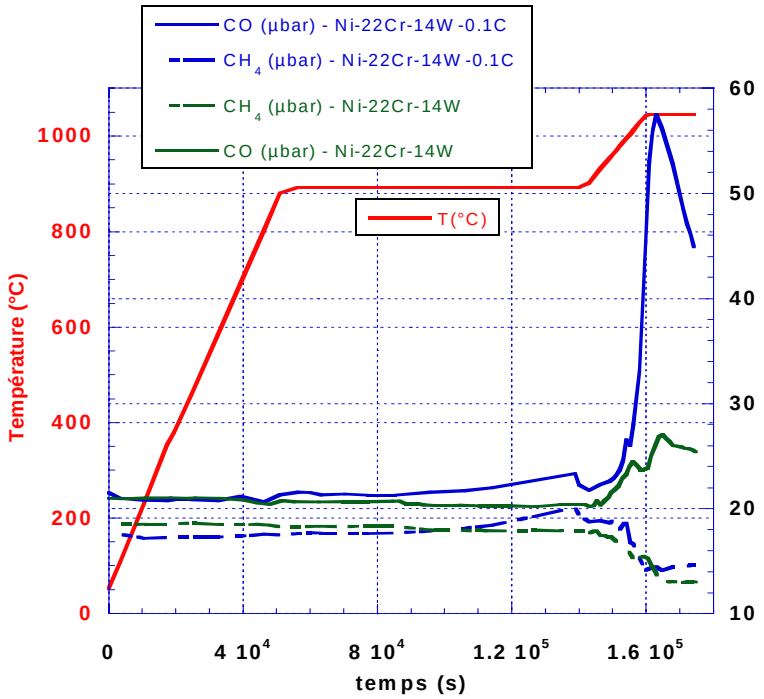


Figure IV.21 : Comparaison de l'analyse CPG de CO et CH_4 après les essais He-ox-25g-des-3a et He-ox-25-des-3b respectivement sur les alliages Ni-22Cr-14W-0,1C et Ni-22Cr-14W.

Pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C, on note un dégagement important de CO (environ 39 µbar) lors de la montée en température à partir de sensiblement 900°C. Il se pourrait même qu'un léger dégagement se produise pendant le maintien en température à 900°C. Parallèlement, CH_4 est consommé à hauteur d'environ 5 µbar soit un peu plus de 10% du CO dégagé.

Pour l'alliage Ni-22Cr-14W, on n'observe qu'un faible dégagement de CO de 6 µbar commençant légèrement au dessus de 900°C ; il est très légèrement supérieur à la consommation de CH_4 observée simultanément qui est de 5 µbar et peut donc quasi entièrement correspondre à la réaction (IV.1).

2.2.1.2.Analyses microscopiques de la surface et des tranches des échantillons de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C

La figure IV.22 compare des photos de l'état de surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C après l'essai d'oxydation à 900°C He-ox-25g[36] et l'essai He-ox-25g-des-3a[37] à plus haute température.

[36] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 22, CH_4 : 18,9, H_2 : 196, H_2O : 1
[37] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 21, CH_4 : 18, H_2 : 196, H_2O : 5

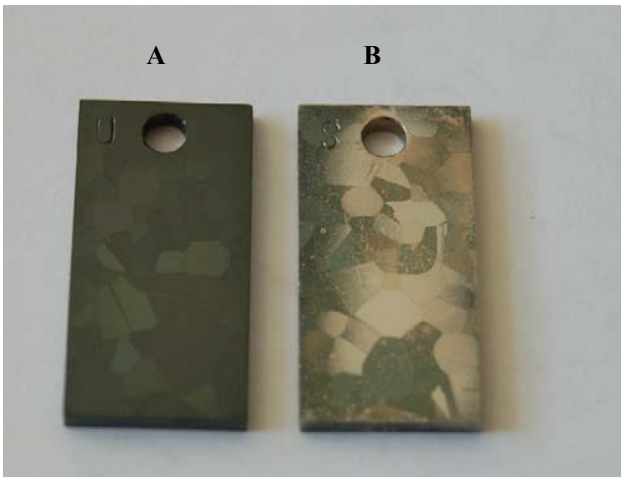


Figure IV.22 : A = Echantillon de Ni-22Cr-14W-0,1C après l'essai He-ox-25g : 900°C-25 h sous He impur, B = Echantillon de Ni-22Cr-14W-0,1C après l'essai He-ox-25g-des-3a : 900°C-25 h puis 1050°C-3 h sous He impur.

Une couche d'oxyde se développe durant le maintien à 900°C. Le dégradé de couleur des grains après oxydation à 900°C suggère une différence d'épaisseur suivant l'orientation du grain.
La couche formée a ensuite été détruite durant la montée en température (essai He-ox-25g-des-3a). Cette destruction n'est pas uniforme sur toute la surface. Elle est plus ou moins complète selon les grains, très probablement suivant leur orientation. L'état de surface après les essais d'He-ox-25g et He-ox-25g-des-3a est visualisé par MEB-FEG avec un contraste en électrons secondaires (voir figures IV.23 et IV.24).

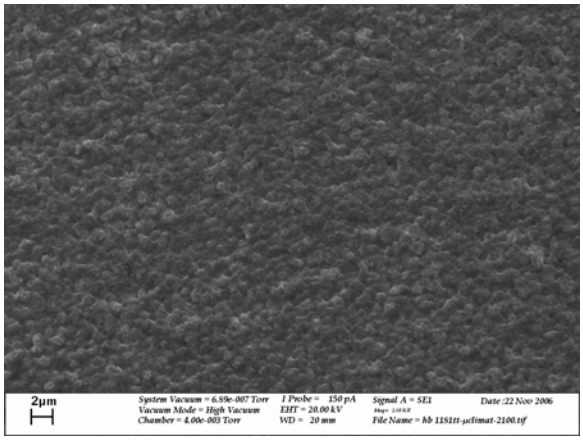


Figure IV.23 : Image MEB-FEG en contraste d'électrons secondaires de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C après l'essai He-ox-25g.

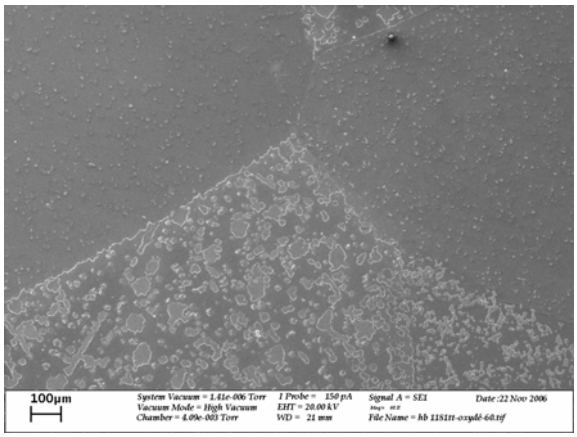


Figure IV.24 : Image MEB-FEG en contraste d'électrons secondaires de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C après l'essai He-ox-25g-des-3a.

Sur la figure IV.23, la couche d'oxyde croit en surface sous forme de boules de taille régulière.

Après 3 h de maintien à 1050°C (figure IV.24), la couche est partiellement détruite : on observe l'apparition zones affaissée appauvrie en oxygène. La destruction de la couche est plus ou moins complète suivant le grain de l'alliage.

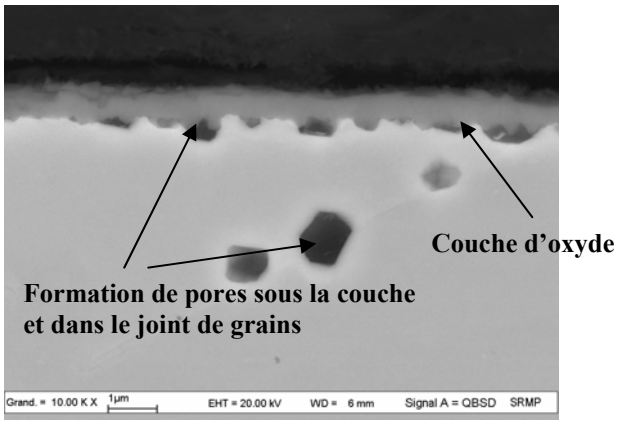


Figure IV.25 : Image MEB-FEG en contraste d'électrons rétrodiffusés de la coupe transverse de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C après l'essai He-ox-25g.

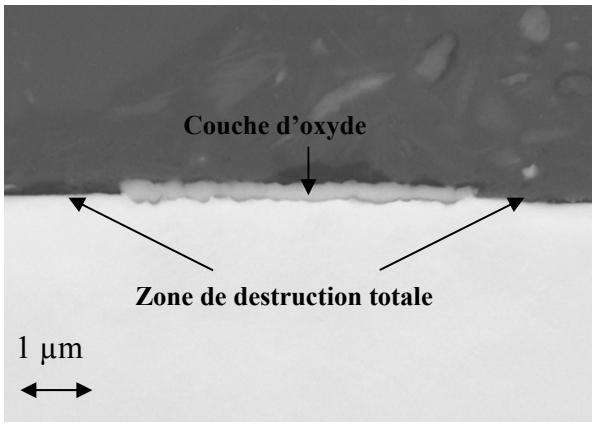


Figure IV.26 : Image MEB-FEG en contraste d'électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C après l'essai He-ox-25g-des-3a

Les figures IV.25 et IV.26 présentent en coupe transverse la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C après respectivement les essais He-ox-25g et He-ox-25g-des-3a.

Sur la figure IV.25, on constate la formation d'une couche continue d'oxyde d'environ 600 nm d'épaisseur. On peut aussi noter la formation de pores à l'interface métal/oxyde et dans les joints de grains de l'alliage qui sont très certainement la conséquence de la coalescence de lacunes de Cr apparues après le départ d'atomes de chrome vers l'extérieur (voir chapitre III).

Après la montée à 1050°C et le maintien pendant 3 h, la couche d'oxyde est plus fine sur certaines zones et a parfois disparue totalement sur d'autres zones. Etant donné l'aspect de la surface après l'essai, sur la figure IV.26, la possibilité n'est pas écartée qu'une partie de la couche se soit écaillée bien qu'aucune trace d'oxyde n'ait été observée dans le four.

2.2.1.3.Analyses microscopiques de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W

La morphologie de la couche après oxydation durant l'étape 1 est comparable à celle de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C avec la croissance d'une couche d'oxyde continue riche en Cr.

L'état de surface après l'étape 2 de montée à 1050°C – essai He-ox-25-des-3b[38] - est présenté figure IV.27.

[38] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 21, CH_4 : 18, H_2 : 196, H_2O : 5

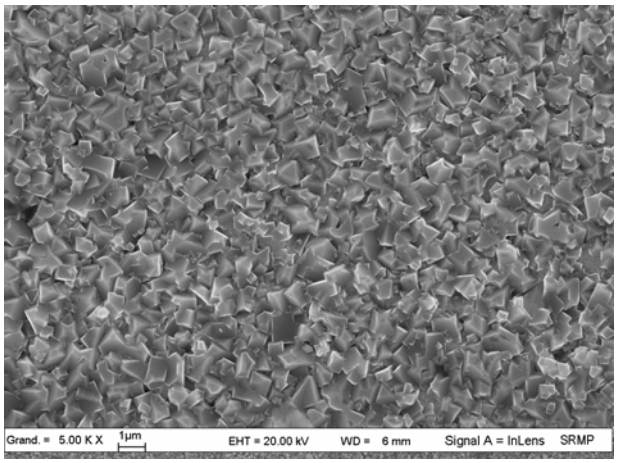


Figure IV.27 : Image MEB-FEG de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W après l'essai He-ox-25-des-3b.

Contrairement à l'alliage Ni-22Cr-14W-0.1C, la surface est toujours recouverte d'oxyde de chrome à morphologie très facettée.

La figure IV.28 présente cette même couche d'oxyde en coupe transverse. Elle est continue sur toute la surface. La morphologie est irrégulière en interne sur tous les grains sans zone de destruction.

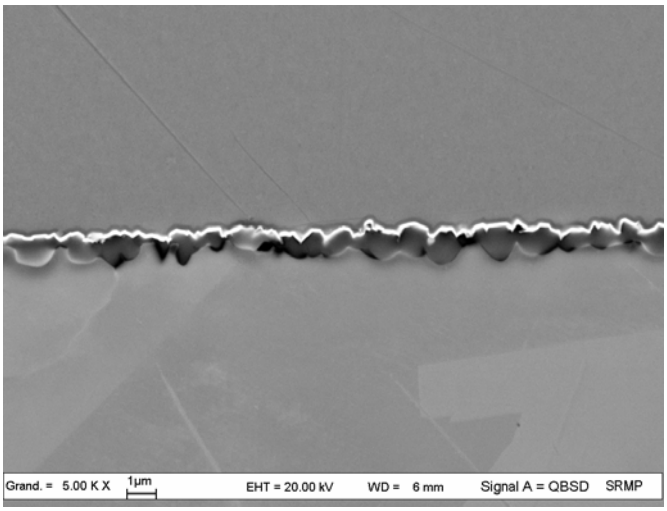


Figure IV.28 : Image MEB-FEG en contraste d'électrons rétrodiffusés de la coupe transverse de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W après l'essai He-ox-25-des-3b.

2.2.1.4.Analyses par SDL des échantillons Ni-22Cr-14W-0,1C et Ni-22Cr-14W

Une comparaison des profils SDL des surfaces des échantillons de Ni-22Cr-14W-0,1C après les essais He-ox-25g et He-ox-25g-des-3a est présentée figure IV.29.

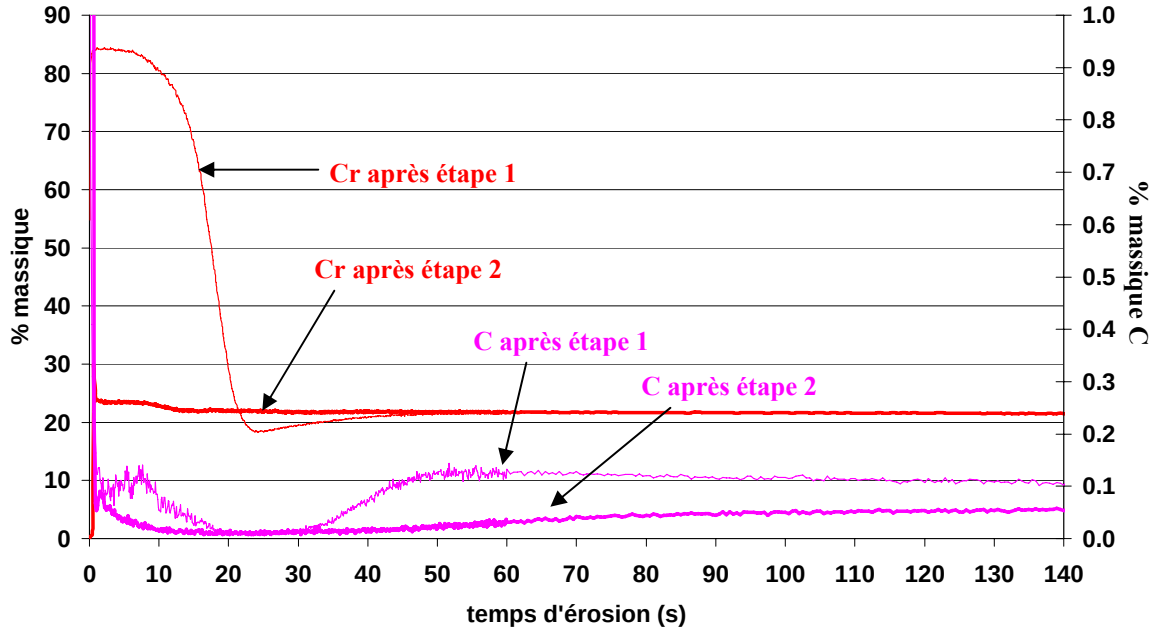


Figure IV.29 : Comparaison des profils SDL de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C après les essais He-ox-25g (étape 1) et He-ox-25g-des-3a (étape 2).

Après l'essai He-ox-25g (étape 1), la surface est faite d'oxyde de chrome. Sous la couche, on note un appauvrissement en Cr et en carbone sur 2,7 µm. La teneur en chrome sous la surface est probablement très inférieure à la valeur de 18% mesurée par la SDL car l'interface métal/oxyde est irrégulière (figure IV.25). La diminution de la teneur en carbone s'accompagne d'un léger enrichissement plus en profondeur de l'alliage. Toutefois, il y a globalement une faible perte de carbone en accord avec le léger dégagement de CO constaté par analyse CPG. On observe également un pic de carbone dans la couche d'oxyde qui ne peut pas correspondre à un pic de pollution (intrinsèque à la technique SDL ou pollution de surface de l'alliage) car il se situe trop en profondeur.

Après l'essai He-ox-25g-des-3a (étape 2), la concentration en chrome est globalement uniforme avec un léger pic en surface. Les teneurs en W et Ni sont également globalement uniformes sur toute la profondeur. L'alliage est fortement décarburé. Au bout d'un temps d'érosion de 250 s soit environ 30 µm de profondeur, la teneur en carbone n'est que de 0,06% au lieu de 0,1% à cœur.

Le profil SDL de la surface de l'échantillon de Ni-22Cr-14W après l'essai He-ox-25-des-3b est présenté figure IV.30.

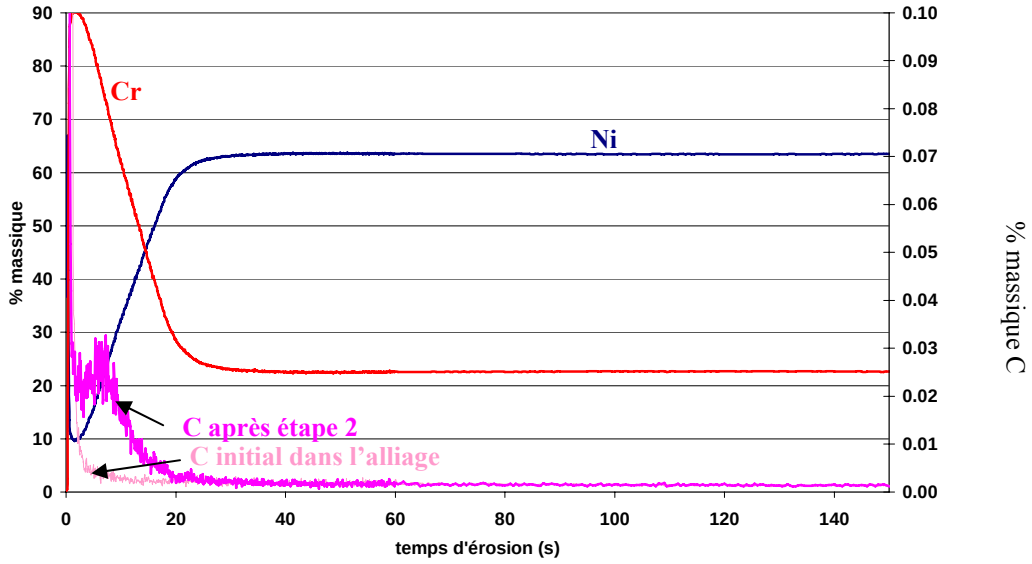


Figure IV.30 : Profil SDL de la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W après l'essai He-ox-25-des-3b (étape 2).

Le signal de carbone de l'échantillon à l'état initial est présenté en rose clair. On constate qu'une couche surfacique riche en chrome s'est formée. L'intensité du signal de C est, sous la couche d'oxyde, égale à celle de l'échantillon initial. Néanmoins, on peut constater dans la couche un pic de carbone d'allure similaire à celui observé sur l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C mais de plus faible intensité. L'alliage n'ayant pas de carbone en volume, le carbone présent provient obligatoirement des espèces carbonées présentes dans l'hélium – CO et/ou CH_4. On peut penser qu'à l'étape d'oxydation ces deux espèces ont transféré du carbone dans l'alliage. Ce dernier aura ensuite réagi à l'étape 2 pour produire du CO à l'interface alliage/oxyde.

2.2.2. Essais de montée rapide du Haynes 230® à 980°C sous hélium pur avec et sans étape d'oxydation à 900°C

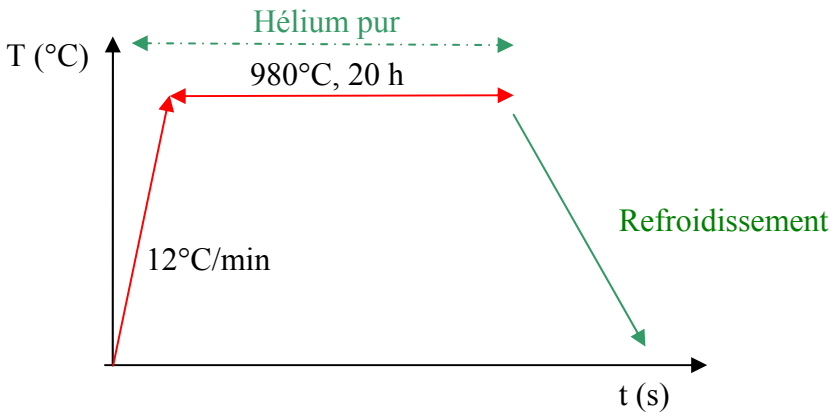


Figure IV.31 : Programme de température de l'essai Hepur-20.

L'essai Hepur-20 consiste à porter rapidement deux échantillons de Haynes 230® à 980°C (12°C/min) sous hélium pur (P_{H2O}~ 4-5 µbar) et à les maintenir à cette température pendant 20 h (figure IV.31).

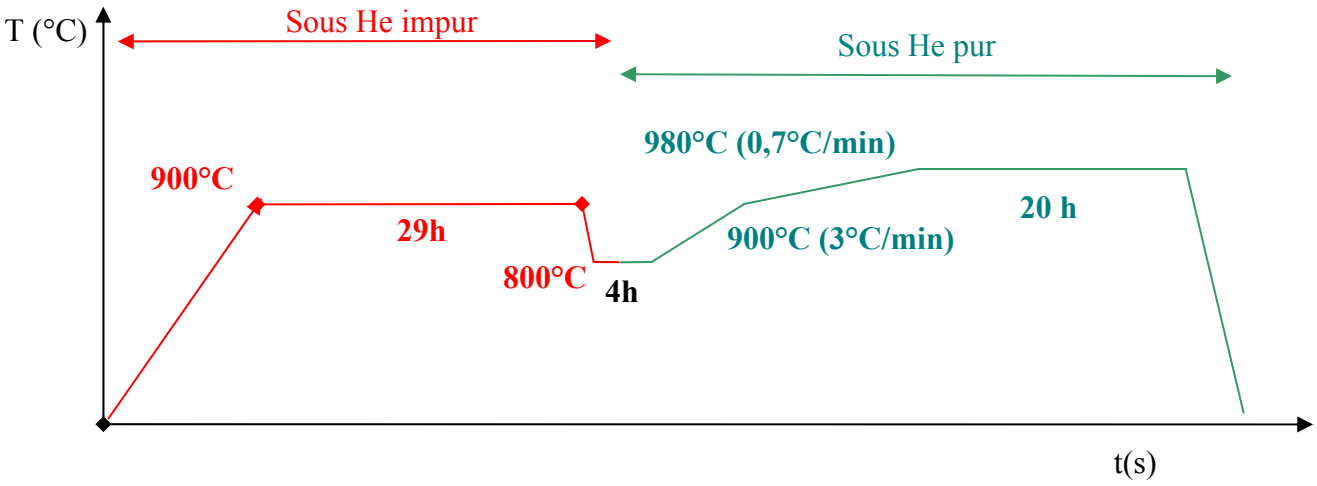


Figure IV.32 : Programme de température de l'essai He-ox-29-des-Hepur-20[39].

Dans l'essai He-ox-29-des-Hepur-20, deux échantillons subissent une montée à 900°C (1°C/min) puis un maintien pendant 29 h sous He impur avec 21µbar de CO, 196µbar de H_2 et environ 10µbar H_2O (figure IV.33). Ils sont alors refroidis à 800°C et le gaz changé par de l'hélium pur. Les échantillons sont ensuite portés à 900°C (3°C/min) puis à 980°C/min (0,7°C/min) sous He pur (même teneur en vapeur d'eau).

2.2.2.1.Analyse en ligne par Chromatographie en Phase Gazeuse

La figure IV.33 présente l'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse en sortie de four durant l'essai Hepur-20.

[39] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 21, CH_4 : 18, H_2 : 196, H_2O ≅ 10

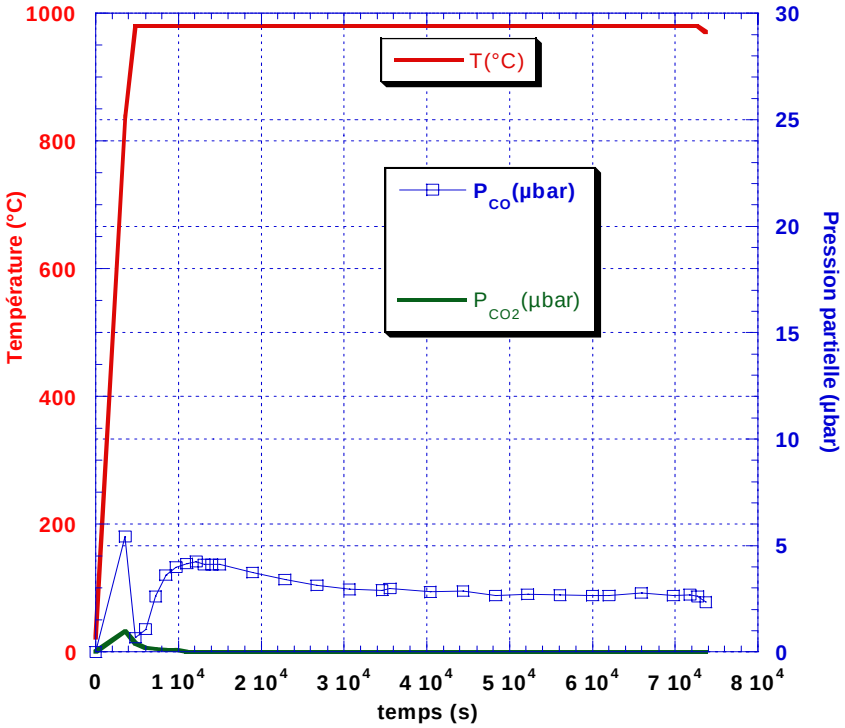


Figure IV.33 : Analyse par CPG de CO et CO_2 en sortie de four et programme thermique en fonction du temps durant l'essai Hepur-20[40].

Lors de la montée en température, un faible dégagement de CO_2 et de CO se produit vers 400°C puis une production de CO à haute température qui atteint un maximum d'environ 4,5 µbar puis qui diminue au cours du temps lors du maintien à 980°C.

La figure IV.34 présente l'analyse CPG de CO en sortie de four pendant l'essai He-ox-29-des-Hepur-20.

[40] Composition de l'hélium (µbar) : H_2O : 4-5

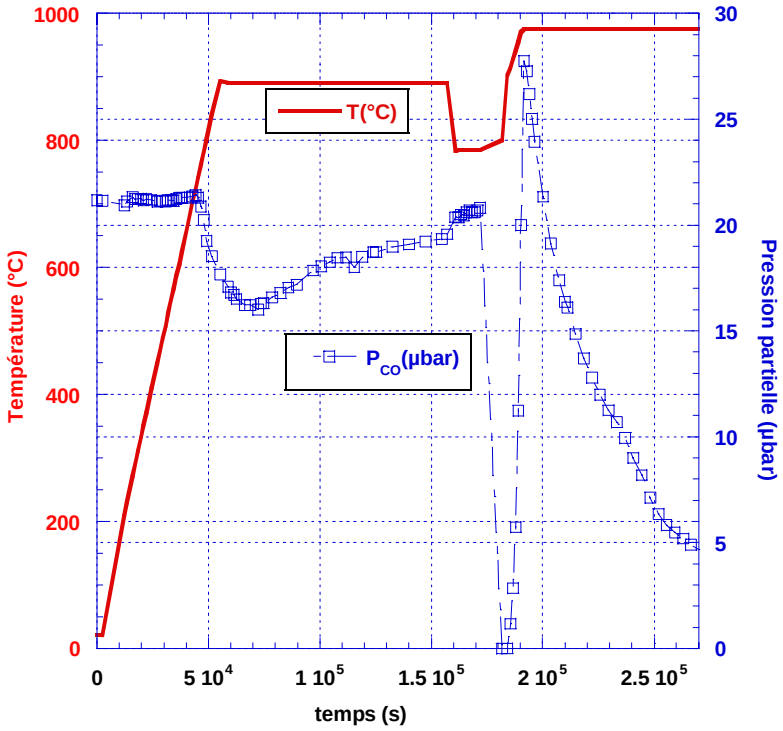


Figure IV.34 : Analyse par CPG de CO en sortie de four et programme thermique en fonction du temps durant l'essai He-ox-29-des-Hepur-20.

On observe une consommation de CO durant le maintien à 900°C pendant 29 h (voir chapitre III), puis lors de la montée en température, un dégagement de CO qui débute entre 860°C et 910°C et qui atteint un maximum à 980°C de 28 µbar. Cette production décroît ensuite au fil du temps lors du maintien en température.

Le dégagement de CO lors de l'essai Hepur-20 sur des échantillons n'ayant pas ou peu formé de couche d'oxyde en surface est environ 6 fois plus faible que lors de l'essai He-ox-29-des-Hepur-20 où les échantillons ont subi une préoxydation à 900°C.

2.2.2.2.Analyses microscopiques de la surface après l'essai He-ox-29-des-Hepur-20

D'après les résultats du chapitre III, on sait qu'après une exposition de 29 h à 900°C sous He impur avec 21 µbar de CO, 196 µbar de H_2 et environ 10 µbar de H_2O, le Haynes 230® aura développé une couche d'oxyde superficielle de plusieurs centaines de nanomètres.

La figure IV.35 présente une coupe transversale de la surface d'un échantillon par MEB-FEG après l'essai He-ox-29-des-Hepur-20.

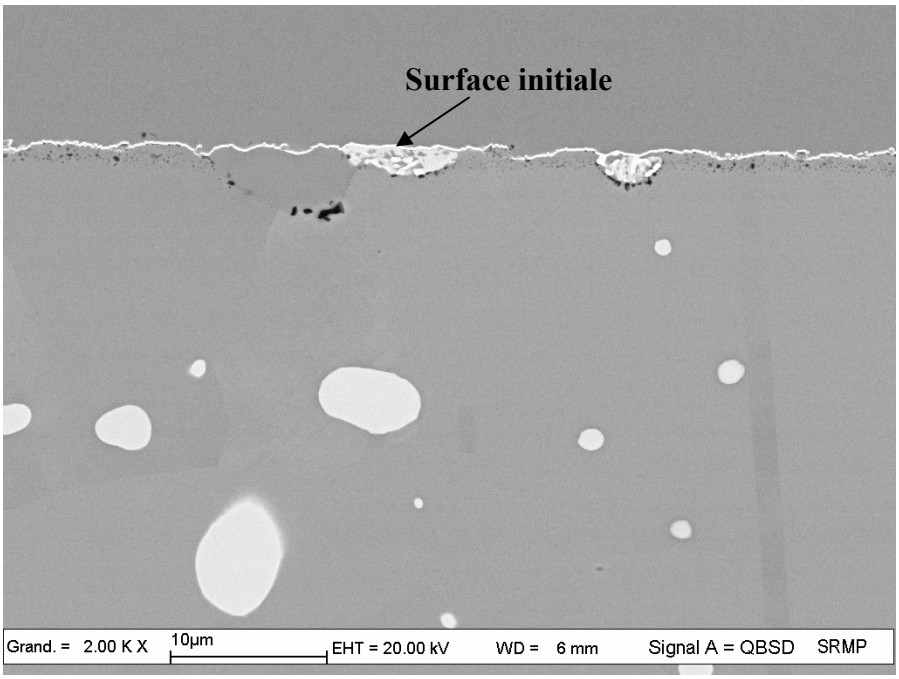


Figure IV.35 : Image MEB-FEG en contraste d'électrons rétrodiffusés de la surface du Haynes 230® en coupe transversale après l'essai He-ox-29-des-Hepur-20.

Toute la couche a été détruite : le seul oxyde subsistant est interne et riche en aluminium. La surface n'est plus plane – alors qu'elle avait été polie miroir avant l'essai – mais très accidentée. Le carbure blanc tranché matérialise la surface initiale et montre que l'alliage présente par rapport à ce niveau des excroissances métalliques et des zones d'affaissement. Suite à la destruction de l'oxyde surfacique, l'alliage s'est reformé avec une forte augmentation de la rugosité de surface.

La figure IV.36 reproduit l'image MEB-FEG de la surface d'un échantillon en vue de dessus.

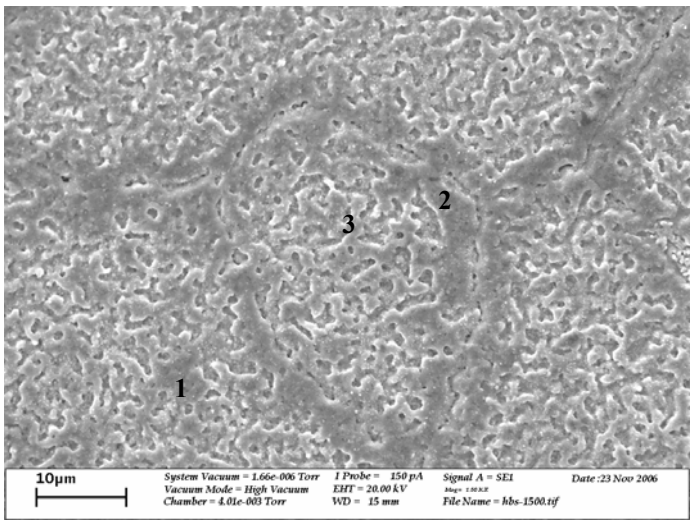


Figure IV.36 : Image MEB-FEG en contraste d'électrons secondaires de la surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-29-des-Hepur-20.

On distingue clairement les joints de grains de l'alliage sous-jacent : autours de ceux-ci se présentent des zones en relief par rapport au reste de la surface. Les résultats des pointés des analyses EDS sont présentés dans le tableau IV.3. Ils indiquent que les protubérances autour des joints de grains et dans les grains ne sont pas riches en oxygène mais plutôt de nature métallique avec une composition proche de celle de la matrice initiale. Par contre, la composition des zones en creux est différente : elles comprennent très certainement des inclusions d'oxyde riche en Al.

% atomique	Point 1	Point 2	Point 3
Cr	25,8	23,9	17,3
Ni	69,1	63,5	40,0
W	5,0	4,8	3,5
Al	/	2,5	8,9
Mn	/	/	1,0
O	/	8,2	30,3

Tableau IV.3 : Analyse EDS des pointés de la figure IV.36.

La figure IV.37 présente une photo par microscopie optique d'une coupe transverse d'un échantillon.

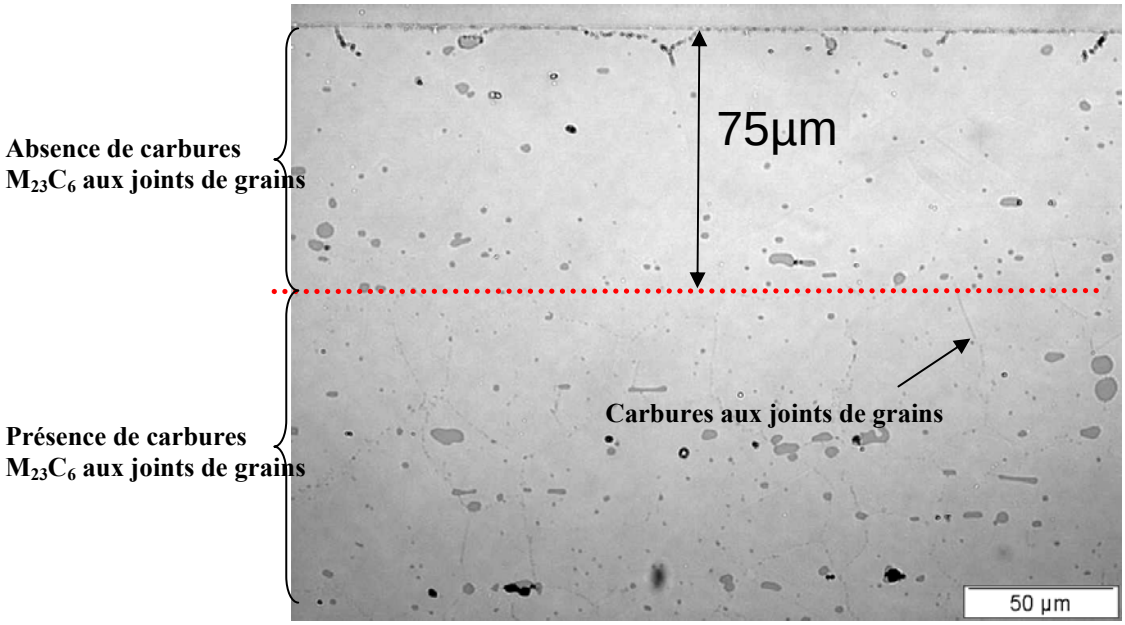


Figure IV.37 : Image par microscopie optique de la coupe transverse du Haynes 230® après l'essai He-ox-29-des-Hepur-20.

Les carbures secondaires, $M_{23}C_6$ présents à cœur aux joints de grains de l'alliage ont disparu sous la surface une profondeur d'environ 75 µm. Les gros carbures primaires du type M_6C sont toujours présents dans cette zone mais néanmoins moins nombreux qu'à cœur.

2.3. Evolution de T_A en fonction de P_{CO}, du matériau et de l'étape de préoxydation

Des essais d'oxydation puis de montée à haute température d'échantillons de Haynes 230 et d'alliages modèles Ni-22Cr-14W-0,1C et Ni-18Cr-14W-0,1C ont été réalisés sous des mélanges d'hélium impur avec différentes pressions partielles de monoxyde de carbone et différentes atmosphères de préoxydation.

Pour chacun de ces essais, la température de début de dégagement de CO a été mesurée précisément suivant le critère :

T_A est égale à la température à partir de laquelle $\Delta P_{CO} = P_{COsortie} - P_{COentrée} = 1$ µbar (et/ou $\frac{\partial^2 P_{CO}}{\partial t^2} \geq 10^{-3} \mu bar^2.s^{-2}$)

Les résultats sont présentés dans le tableau IV.4.

Composition de l'atmosphère de préoxydation à 900°C-25 h	**Matériau**	**Composition de l'atmosphère de maintien à 980°C (µbar)**	**Vitesse de montée en température à 980°C**	**Température critique T_A**
49CO-195H_2-21CH_4, 4H_2O	**Haynes 230®**	Même atmosphère	0,5°C/min	961 ± 5°C
49CO-195H_2-21CH_4, 1,6H_2O				963 ± 5°C
50,3CO-188H_2-20,2CH_4, 1,5H_2O				963 ± 5°C
52,5CO-196H_2-21,1CH_4, 0,5H_2O				969 ± 5°C
22,4CO-198H_2-21,1CH_4, 0,8H_2O				938 ± 5°C
21,8CO-200H_2-19,2CH_4, 0,4H_2O			Montée de 2°C en 2°C avec maintien de 30 min entre chaque montée	940 ± 5°C
6,1CO-205H_2-20CH_4, 5H_2O			0,5°C/min	895 ± 5°C
54,4CO-189H_2, 0,6H_2O				974 ± 5°C
17,4CO-496H_2-310CH_4, 2H_2O				925 ± 5°C
Ar – 1%H_2/33500µbarH_2O		54,4CO-189H_2, 0,6H_2O	Montée rapide à 850°C puis à 0,5°C/min	975 ± 5°C
		6,1CO-205H_2-20CH_4, 5H_2O	Montée rapide à 850°C puis à 0,5°C/min	899 ± 5°C
		50,3CO-188H_2-20,2CH_4, 1,5H_2O	Montée rapide à 850°C puis à 0,5°C/min	970,5 ± 5°C
21,8CO-200H_2-19,2CH_4, 0,4H_2O	**Haynes 230® vieilli 5000h sous vide**	Même atmosphère	0,5°C/min	974 ± 5°C
51,4CO-196H_2-21,1CH_4, 0,8H_2O	**Ni-22Cr-14W-0,1C**	Même atmosphère	0,5°C/min	932 ± 5°C
21CO-196H_2-18CH_4, 0,5H_2O		Même atmosphère	0,5°C/min	900 ± 5°C
Ar – 1%H_2/33500µbarH_2O	**Ni-18Cr-14W-0,1C**	52,1CO-198H_2, 1,1H_2O	Montée rapide à 850°C puis à 0,5°C/min	905 ± 5°C

Tableau IV.4 : Température T_A de début de dégagement de CO en fonction des atmosphères d'essai, des atmosphères de préoxydation et des matériaux.

L'évolution de T_A en fonction de P_{CO}, des étapes de préoxydation et des matériaux est présentée figure IV.38.

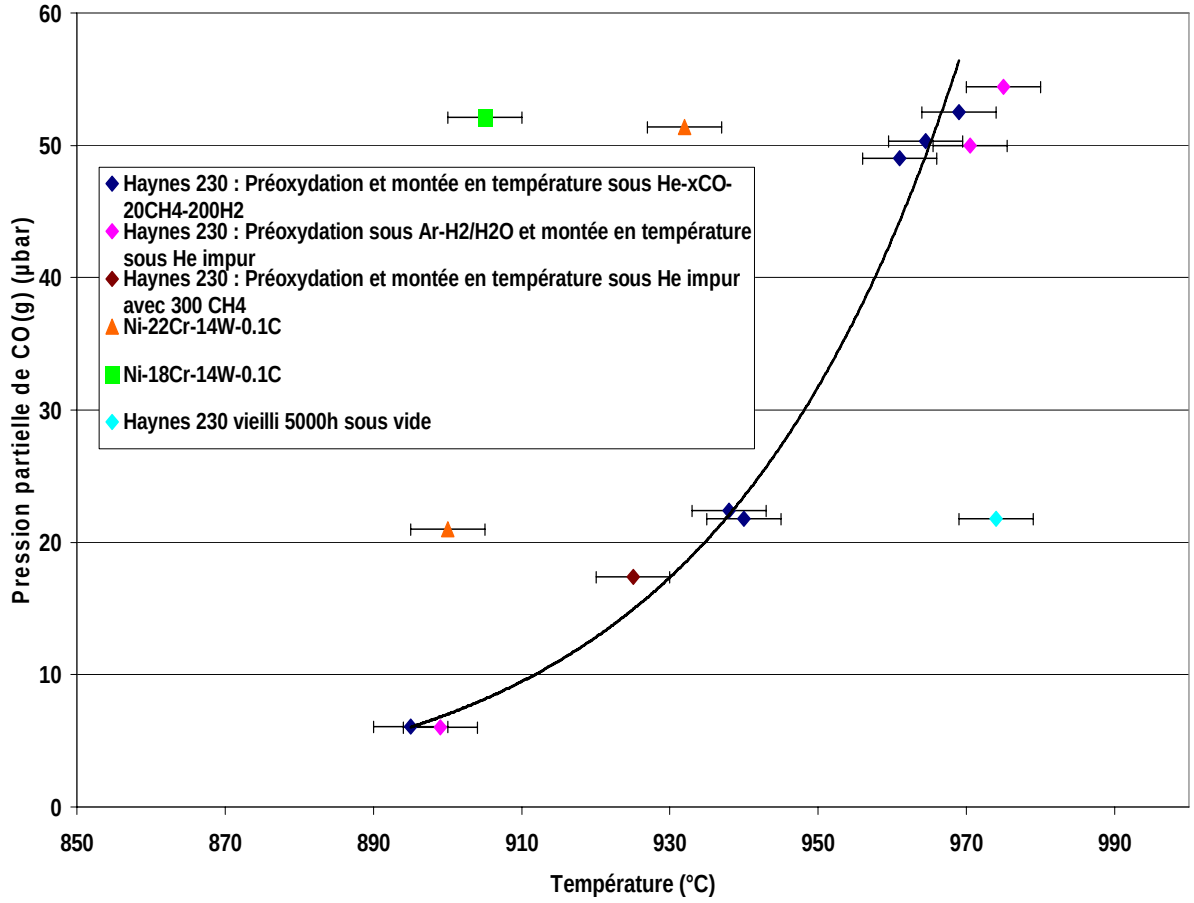


Figure IV.38 : P_{CO} = f (T_A, étape de préoxydation, matériau).
Une fonction de la forme a*exp(b*T) a été ajoutée.

2.3.1. Influence de P_{CO}

Pour un matériau donné, selon la pression partielle de CO initiale dans l'hélium impur, le dégagement commence à partir de températures critiques T_A différentes : plus P_{CO} est faible et plus T_A est faible. Les variations de la teneur en vapeur d'eau certes faibles (1 à 4 µbar) ou de la vitesse de montée en température n'affectent pas significativement T_A.

Par ailleurs, on observe sur les figures IV.2, IV.14 et IV.34 pour le Haynes 230® que plus la pression partielle d'entrée du monoxyde de carbone est faible et plus la vitesse de dégagement de CO à 980°C est importante. ΔP_{CO} est approximativement de 26 µbar sous 6 µbar, 18 µbar sous 22 µbar et 9 µbar sous 49,5 µbar.

2.3.2. Influence de l'étape de préoxydation

En préoxydant le Haynes 230® sous un mélange Ar-H_2/H_2O ou sous He impur sans CH_4, T_A parait légèrement plus élevée que la valeur obtenue avec préoxydation sous un mélange d'He impur avec 20 µbar de CH_4. A l'inverse, suite à une préoxydation en atmosphère riche en CH_4, T_A semble s'établir à une valeur légèrement plus faible. Néanmoins, en tenant compte en toute rigueur de l'incertitude sur la mesure des températures, la température T_A ne varie pas et on peut en conclure que l'effet de l'atmosphère de préoxydation s'avère négligeable sur la température de début de dégagement de CO.

La figure IV.39 montre une comparaison de l'évolution de P_{CO} en fonction du temps durant l'essai He-ox-25-des-20e[41] où les échantillons de Haynes 230® ont été oxydé sous He impur et l'essai Ar-H_2/H_2O-ox-25-des-20[42] où les échantillons ont été préoxydés sous un mélange Ar-H_2/H_2O. L'hélium impur utilisé à l'étape 2 dans les deux essais contient 6 µbar de CO.

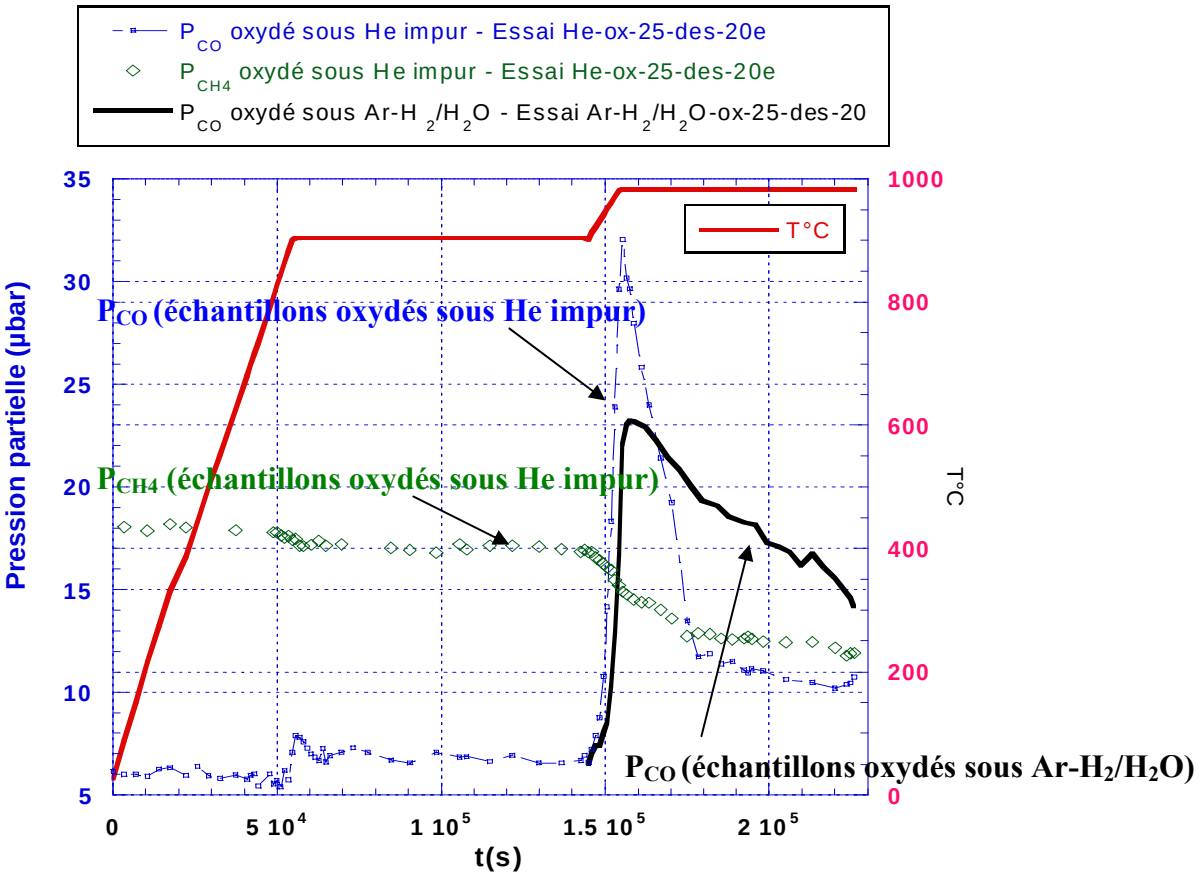


Figure IV.39 : Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse de CO et CH_4 à la sortie du four et programme thermique en fonction du temps durant les essais He-ox-25-des-20e et Ar-H_2/H_2O-ox-25-des-20.

[41] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 6,1, CH_4 : 20, H_2 : 205, H_2O : 5
[42] Composition de l'hélium (µbar) : CO : 6,1, CH_4 : 20, H_2 : 205, H_2O : 2,5

Bien que l'évolution globale de la cinétique de dégagement avec le temps est identique pour les deux essais, le maximum du dégagement de CO sur les échantillons préoxydés sous Ar-H_2/H_2O est moins important que sur les échantillons oxydés sous He impur. De plus, on peut distinguer deux régimes de dégagement de CO pour les échantillons préoxydés sous He impur contrairement aux échantillons préoxydés sous Ar-H_2O/H_2 qui présentent un dégagement de CO plutôt monotone. Par ailleurs, la quantité totale de CO dégagé au final est beaucoup plus importante (plus de deux fois).

2.3.3. Influence de la chimie du matériau

Enfin, les essais sur les alliages modèles montrent que la température de début de destruction de la couche d'oxyde dépend de la teneur en chrome: l'alliage à 18% massique en Cr a une température T_A plus basse que celui à 22% massique en Cr. Pourtant, la quantité de Cr n'est pas le seul facteur influent. En effet, l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C et le Haynes 230® contiennent chacun 22% massique de Cr mais T_A est très différente avec environ 40°C de moins pour l'alliage modèle.
Enfin, l'essai sur l'alliage de Haynes 230® vieilli suggère un effet du vieillissement thermique sur la valeur de T_A : sous un mélange contenant environ 22 µbar de CO, T_A est environ 35°C supérieure par rapport à l'alliage dans l'état de réception.

3. Discussion générale

3.1. Nature de la réaction de destruction de la couche d'oxyde

Deux résultats majeurs se dégagent des essais du Haynes 230® et de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C portés sous He impur à 980°C : **la couche d'oxyde préalablement formée est détruite et un dégagement brusque et important de CO intervient à partir d'une température critique T_A.**

3.1.1. Evaporation de la couche d'oxyde

Tout d'abord, la destruction de la couche d'oxyde riche en chrome se rapproche, à première vue, de nombreux résultats rapportés sur l'évaporation de Cr_2O_3 à haute température sur les alliages chrominoformeurs [CAP61]. La réaction mise en jeu est :

$$\frac{1}{2}Cr_2O_3(s)+\frac{3}{4}O_2(g)=CrO_3(g) \qquad \text{(IV.2)}$$

La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère peut accentuer l'évaporation de la chromine à travers la réaction :

$$\frac{1}{2}Cr_2O_3(s)+\frac{3}{4}O_2(g)+H_2O(g)=CrO_2(OH)_2(g) \qquad \text{(IV.3)}$$

qui est influente à de plus basses températures que (IV.2) [OPI04].

Dans tous les cas, les phénomènes d'évaporation des oxydes riches en Cr à hautes températures nécessitent une forte pression d'O_2(g). Or, l'hélium impur ne contient quasiment pas de O_2(g) (<0,1 µbar dans les atmosphères d'essai). La figure IV.40 présente la pression de vapeur du Mn(g), du Cr(g), de CrO_3(g) et de $CrO_2(OH)_2$ dans nos conditions expérimentales (en majorant la P_{O2} à 0,1µbar qui est la limite de détection du CPG et sous P_{H2O} = 2 µbar) et avec les activités du Cr et du Mn prises égales à leur teneur atomique dans le Haynes 230.

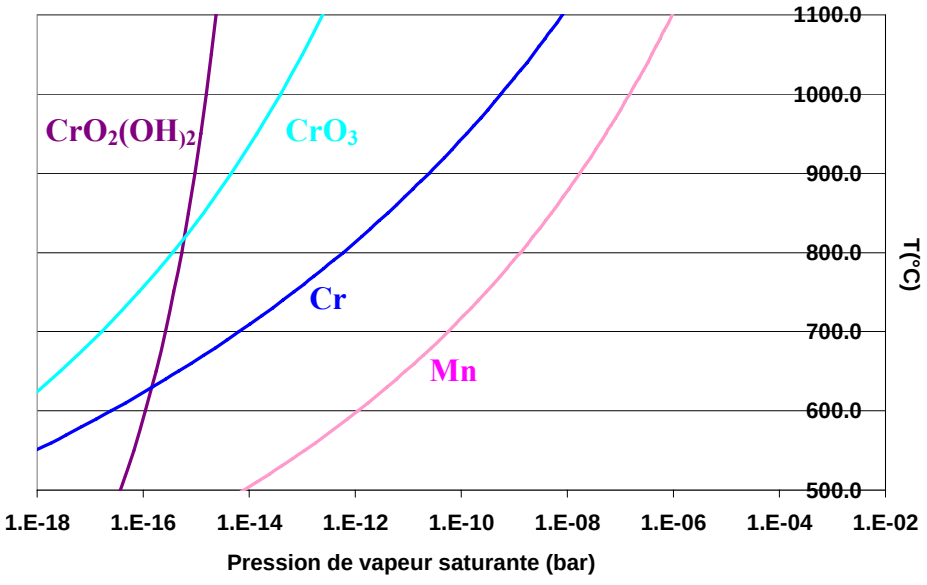


Figure IV.40 : Pression de vapeur des espèces Mn(g), Cr(g), CrO_3(g) et $CrO_2(OH)_2$ en fonction de la température dans un mélange d'hélium impur avec P_{O2} = 0,1 µbar, P_{H2O} = 2 µbar et avec a_{Cr}=0,26 et a_{Mn}=0,006. Les données thermodynamiques des réactions sont fournies par HSC [HSC40] et celle de la réaction [IV.2] par [OPI04].

Selon la figure IV.40, le phénomène d'évaporation de la couche reste négligeable dans l'hélium impur aux températures inférieures à 1000°C. De plus, la présence d'une phase spinelle de type $MnCr_2O_4$ à la surface du Haynes 230® est connue pour réduire la vitesse d'évaporation de la chromine en milieu oxydant. Elle est divisée par 35 à 800°C et 18 à 1000°C [HOL06] donc les pressions de vapeurs des espèces riches en chrome sont vraisemblablement encore plus faibles que sur la figure IV.40.

Les espèces les plus volatiles dans nos conditions ne sont pas les oxydes de Cr mais principalement les éléments métalliques. Il est important de souligner que Mn et dans une moindre mesure Cr peuvent s'évaporer significativement à hautes températures (>1000°C) malgré la formation d'une couche d'oxyde surfacique. Ce phénomène pourrait expliquer l'état de surface du Haynes 230® après l'essai He-ox-25-des-184 où de fins « whiskers » d'oxyde riche en Cr et Mn et non adhérents ont été observés. Shindo et al. [SHI 84] avaient également reporté une telle morphologie de couche après exposition d'Hastelloy XR[43], alliage riche en Cr et Mn, sous He impur à des températures supérieures à 950°C. Ils l'avaient interprété par l'évaporation puis l'oxydation immédiate d'une partie du Cr et Mn ayant diffusé à travers la couche d'oxyde.

Au bilan, une évaporation des éléments Mn et Cr a très certainement lieu aux températures supérieures à 950°C mais celle-ci ne peut rendre compte de la disparition de la couche d'oxyde car elle concerne les éléments métalliques.

3.1.2. Une réaction de réduction de la couche d'oxyde par le carbone en solution dans l'alliage

On peut chercher à rendre compte du dégagement de CO à 980°C par des réactions entre impuretés gazeuses ou entre impuretés et métal telles que :

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \qquad \text{(IV.1)}$$

ou

$$C_{Solution} + H_2O = CO + H_2 \qquad \text{(IV.4)}$$

Toutefois, le dégagement de CO atteint 9 µbar à 980°C alors que la teneur en vapeur d'eau n'est que de 1,5 µbar et la consommation en CH_4 d'environ 3 µbar. Une autre réaction produisant du CO doit donc intervenir. Deux essais nous apportent des informations quant à l'origine de ce fort dégagement de monoxyde de carbone.

[43] Hastelloy XR (%massique) : base Ni, 21,9% Cr, 18,2% Fe, 9,1% Mo, 0.9% Mn, 0,3% Si, 0,08% C.

Comparons, tout d'abord, l'analyse CPG des essai He-ox-29-Hepur-des-20 et He-pur-20 (figures IV.33 et IV.34). Pour le matériau non préoxydé et donc dépourvu d'une couche d'oxyde, la production de CO est très faible. Il existe, certes, un dégagement de monoxyde de carbone mais il correspond à la simple décarburation de l'alliage par la vapeur d'eau selon la réaction (IV.4) comme le dévoile la très bonne adéquation entre la teneur en vapeur d'eau (4-5 µbar) et le maximum de dégagement de CO (4-5 µbar).

Ensuite, l'analyse CPG des essais He-ox-25g-des-3a et He-ox-25-des-3b a mis en évidence que le dégagement de monoxyde de carbone était supérieur sur l'alliage modèle Ni-22Cr-14W-0,1C oxydé que sur l'alliage Ni-22Cr-14W oxydé. Pour la deuxième composition qui ne contient pas de carbone en solution, le faible dégagement de CO à haute température correspond à la réaction stoechiométrique du méthane avec la vapeur d'eau selon (IV.1). Par ailleurs, à la fin de l'étape 2 (maintien à 980°C sous He impur) à l'instar du Haynes 230®, la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1 ne présente que peu d'oxyde alors qu'une couche d'oxyde est adhérente et compacte à la surface de l'alliage Ni-22Cr-14W.

Ainsi, le fort dégagement de monoxyde de carbone ne se produit lors de la montée en température qu'en présence d'un oxyde et de carbone en solution. Comme le suggère la littérature (voir chapitre I.2.1), il doit donc résulter de la réaction entre l'oxygène présent dans l'oxyde et le carbone en solution dans l'alliage suivant l'équation :

$$Oxyde + C_{solution} \rightarrow Métal + CO(g) \quad \text{(IV.5)}$$

Les essais réalisés sur le Haynes 230® et les alliages « modèles » montrent que la réaction de destruction de la couche d'oxyde est sélective par rapport à la nature de l'oxyde.

En effet, sous 50 µbar de CO, après 184 h de maintien à 980°C, on constate qu'il n'y a plus d'oxyde de chrome Cr_2O_3 à la surface du Haynes 230 mais que la phase spinelle de Cr et Mn, $Mn_xCr_{(3-x)}O_4$, et l'alumine sont toujours présents (figure IV.10). Cette destruction préférentielle de la chromine est confirmée par l'essai He-ox-25g-des-3a sur l'alliage modèle Ni-22Cr-14W-0,1C où l'on observe à la fin de 20 h de maintien à 980°C une surface nue de tout oxyde (figure IV.26).

Cette sélectivité s'explique par des différences de stabilité des oxydes vis-à-vis du carbone. En effet, comme le montre la figure III.53, l'oxyde d'aluminium ne peut pas être réduit par le carbone à 980°C et la phase spinelle $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ est également plus stable que Cr_2O_3 (figure III.46). Néanmoins contrairement à l'alumine qui est stable vis-à-vis du carbone pour toutes les conditions expérimentales, en dessous d'une certaine P_{CO} dans l'hélium, le spinelle peut réagir à

980°C comme le montre la photo MEB sur le figure IV.35. Ainsi dans une atmosphère sans CO, la force motrice de réduction de la couche de spinelle par le carbone devient suffisante et la réaction (IV.5) est entièrement vers la droite.

Parallèlement à cette réduction de la chromine, les profils SDL montrent que la subsurface de l'alliage se trouve très légèrement enrichie en Cr. Cet enrichissement est confirmé par des analyses par MET. Celles-ci n'ont pas mis en évidence la présence de chrome pur sous la couche mais ont révélé que cette zone métallique a une composition proche de celle de l'alliage initial ce qui suggère qu'il y a une interdiffusion rapide de tous les éléments de l'alliage.

Par ailleurs, les profils SDL montrent que la teneur en carbone sous la couche diminue et l'appauvrissement s'intensifie au fil du temps (figures IV.8 et IV.13). Le départ de carbone dans le volume du matériau s'accompagne de la disparition aux joints de grains des carbures secondaires du type $M_{23}C_6$ riches en Cr mais pas des carbures primaires riches en W du type M_6C.

Toutes ces observations suggèrent que le bilan global de destruction de la couche d'oxyde qui a lieu lors la montée en température à 980°C est :

$$Cr_2O_3 + 3C_{solution} \rightarrow 2Cr_{solution} + 3CO(g) \qquad \text{(IV.6)}$$

avec $C_{solution}$ le carbone en solution en équilibre avec les carbures $M_{23}C_6$.

Par réaction avec le carbone, la chromine produit un dégagement de monoxyde de carbone dans l'atmosphère et donne du chrome métal qui se dissout dans l'alliage.

3.2. Proposition d'un schéma réactionnel de la destruction de la couche d'oxyde.

3.2.1. Détermination de la température de début de réaction T_A : approche thermodynamique

Aux premiers instants, la destruction de la couche d'oxyde consiste en deux étapes majeures :

- la réaction entre la chromine et le carbone en solution à l'interface métal/oxyde pour donner du $CO^{int}(g)$.
- la diffusion de $CO^{int}(g)$ de l'interface interne vers l'extérieur de la couche et le flux d'hélium.

L'observation à la température T_A d'un dégagement de CO signifie donc à la fois qu'à cette température la réaction (IV.6) a lieu de la gauche vers la droite et que $P_{CO}^{int} > P_{CO}^{ext}$, condition nécessaire pour que $CO^{int}(g)$ diffuse vers l'extérieur de la couche.

Nous avons observé dans le tableau IV.4 que la température T_A de début de réaction n'est pas dépendante de la vitesse de montée en température (pour le Haynes 230® sous 20 µbar environ $T_A \cong 940°C$ aux lignes 4 et 5 du tableau). Cela suggère que la diffusion de $CO^{int}(g)$ à travers la couche d'oxyde est rapide par rapport à la réaction de réduction. Cette observation va dans le sens des études de Quadakkers [QUA85a] qui a proposé que la température T_A correspond à la température d'équilibre de la réaction (IV.6).

En fait, si l'on considère les différentes étapes élémentaires de la destruction de la chromine par le carbone en solution, la réaction (IV.6) s'écrit :

$$Cr_2O_3 + 3C^{i}_{Solution} \rightarrow 3CO^{int} + 2Cr_{pur} \quad \text{(IV.6a)}$$

avec $C^{i}_{solution}$ le carbone en solution dans l'alliage à l'interface métal/oxyde et CO^{int}, le monoxyde de carbone dégagé à l'interface métal/oxyde, puis :

$$Cr_{pur} \rightarrow Cr_{solution} \qquad \text{(IV.6b)}$$

Nous proposons, en outre, qu'à la réduction de la chromine, le chrome libéré est pur dans sa phase (Cr_{pur}). Ensuite, il passe en solution en diffusant dans l'alliage. La constante d'équilibre à considérer lors du début de la réaction est celle de la réaction (IV.6a) et non de la réaction (IV.6). En fait, T_A correspond à la température à partir de laquelle la force motrice de réduction de la chromine par le carbone devient suffisante pour former du Cr pur.

La constante d'équilibre de la réaction (IV.6a) est donnée par l'expression :

$$K(T_A) = \frac{P^3_{CO^{int}} a^{pur}_{Cr}}{a_{Cr2O3} a^3_{C^i_{Solution}}} = \frac{P^3_{CO^{int}}}{a^3_{C^i_{Solution}}} \qquad \text{(IV.7)}$$

avec $P_{CO^{int}}$ la pression partielle de CO à l'interface métal/oxyde en bar, K(T) la constante d'équilibre de la réaction (IV.6a) [HSC40] et $a_{C^i_{Solution}}$ l'activité du carbone en solution dans l'alliage à l'interface métal/oxyde. L'activité de la chromine et de Cr_{pur} est prise égale à 1.

$a_{C^i_{Solution}}$, qui est une donnée importante dans la détermination de T_A, est fortement dépendante des carbures présents dans l'alliage et des teneurs au niveau de l'interface métal/oxyde des éléments participants à la formation des carbures, comme Cr.

Afin de valider l'équation (IV.7), nous allons calculer pour chaque alliage et dans la gamme 850-1000°C, les P_{CO}^{int} d'équilibre de la réaction (IV.6a) à partir des données thermodynamiques à l'interface métal/oxyde après l'étape d'oxydation à 900°C (chapitre III). Puis, nous les comparerons avec les valeurs expérimentales présentées dans le tableau IV.4.

3.2.1.1.Démarche entreprise pour déterminer a_C^i

- **<u>Utilisation du logiciel ThermoCalc® :</u>**

L'activité en carbone est une donnée difficile à obtenir et fortement dépendante à la fois de la nature des carbures et des teneurs en éléments d'alliage qui participent aux carbures, notamment le chrome. On calcule l'activité en carbone à l'aide du logiciel de thermodynamique ThermoCalc® [THE00] qui détermine l'équilibre thermodynamique d'un système en minimisant son énergie de Gibbs (méthode CALPHAD [KAT97]).

La première étape du travail a été de choisir une base de donnée adaptée au Haynes 230® pour la gamme de températures 800-1000°C. Deux bases de données sont disponibles : SSOL2 (base de donnée SGTE Solution version 2) [SSO2] et TTNi7 (base de données adaptée pour les superalliages à base Ni). SSOL2, contrairement à la base TTNi7, prévoit que les carbures $M_{23}C_6$ sont plus stables que les carbures M_6C à hautes températures. Or, la caractérisation par MET d'Haynes 230® vieilli à T>850°C indique la précipitation de carbures de type $M_{23}C_6$ dans les joints de grains et autour des gros carbures M_6C (voir chapitre II et ***Annexe A***). Par ailleurs, la composition massique des carbures $M_{23}C_6$ définis dans SSOL2 (71% Cr, 24% W) est proche de la composition expérimentale des carbures $M_{23}C_6$ présents dans le Haynes 230® (59% Cr, 24% W, 3% Mo, 14% Ni). La base SSOL2, qui offre une meilleure description des phases présentes, en particulier des carbures dans le Haynes 230® à haute température, a donc été retenue.

Ensuite, on définit dans ThermoCalc®, le système à l'interface métal/oxyde. L'activité du carbone en solution, calculée par le logiciel, est principalement imposée par l'équilibre :

$$M_{23}C_6 = 23M^i + 6C^i_{solution} \qquad \text{(IV.8)}$$

où M sont les éléments de l'alliage participant aux carbures.

La donnée qui influe la plus fortement sur l'activité en carbone est l'activité du chrome à l'interface car les carbures $M_{23}C_6$ sont riches en Cr. Cette donnée doit donc être impérativement déterminée précisément à l'interface métal/oxyde.

- **Activité du chrome dans l'alliage a_{Cr}^{i} :**

La littérature fournit des valeurs de l'activité en chrome très dispersées comme l'ont montré les publications de Quadakkers [QUA84] [QUA85a] [QUA85b]et Warren [WAR86]. En effet, pour le même alliage, IN617[44], les deux auteurs font référence à deux valeurs totalement différentes tirées de la bibliographie, respectivement 0,34 [HIL79] et 0,77 [PEI78]. Ceci souligne la nécessité d'obtenir des valeurs fiables de l'activité en chrome dans nos alliages. Dans cet objectif la mesure des activités a été faite au moyen de cellules de Knudsen couplées à un Spectromètre de Masse à Haute Température. Les résultats sur les alliages modèles Ni-22Cr-14W-0,1C et Ni-18Cr-14W-0,1C et les alliages commerciaux Haynes 230® et IN617 sont présentés en détail et discutés au regard d'autres valeurs de la littérature en ***Annexe F***. Cette étude mérite une attention particulière car la technique utilisée (cellules de Knudsen multiples) a permis d'obtenir avec une grande fiabilité des données thermodynamiques sur les alliages d'ordinaire peu accessibles. Par la suite, on calcule l'activité en chrome à l'interface métal/oxyde par la relation :

$$a_{Cr}(T) = \gamma(T,\%Cr) \times \%Cr \quad \text{(IV.9)}$$

avec %Cr, le pourcentage massique de Cr dans l'alliage.
Les valeurs de γ (massique) pour chaque alliage sont données dans ***l'Annexe F*** et seront supposées, pour chaque alliage, indépendantes du %Cr, ceci afin de pouvoir calculer l'activité du carbone dans la zone déchromée de l'alliage.

Au final, afin de trouver l'activité du carbone dans les alliage à l'interface métal/oxyde, il est nécessaire de mesurer, dans un premier temps, la concentration de Cr à l'interface métal/oxyde au moyen de différentes techniques d'analyse comme le MET/MEB muni d'un analyseur EDS puis de la relier à l'activité et enfin d'injecter cette valeur dans ThermoCalc®.
La démarche employée pour aboutir à l'activité du carbone à l'interface métal/oxyde est schématisée figure IV.41 :

[44] IN617 (%massique) : base Ni, 22,3% Cr, 8,7% Mo, 11,7% Co, 1,3% Al, 1,1% Fe, 0,06% C

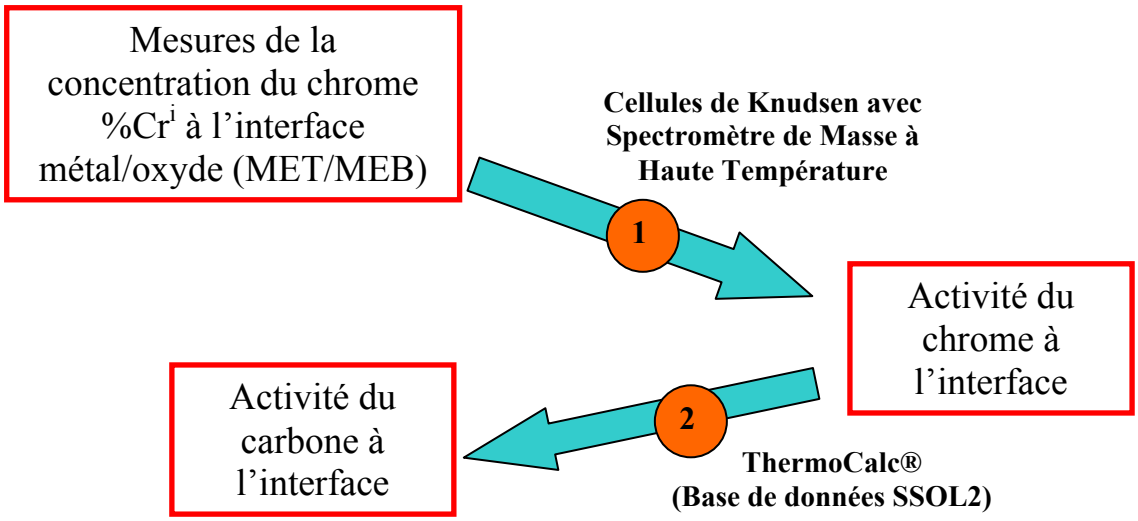


Figure IV.41 : Démarche entreprise pour trouver l'activité du carbone à l'interface métal/oxyde après l'oxydation à 900°C (étape 1).

3.2.1.2.Comparaison entre les prédictions de T_A par le modèle et les valeurs expérimentales

Les analyses de surface des échantillons du Ni-22Cr-14W-0,1C, du Ni-18Cr-14W-0,1C et du Haynes 230® après les essais d'oxydation sous He impur à 900°C, fournissent $\%Cr^i$ et $\%C^i$ à l'interface métal/oxyde. Les valeurs sont reportées dans le tableau IV.5.

En l'absence de mesure, on va également supposer que le $\%Cr^i$ de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C est égal à celui obtenu du Haynes 230®. En effet, on s'attend à un appauvrissement en chrome identique car les deux alliages ont des compositions très similaires et présentent une couche d'épaisseur semblable.

	$\%Cr^i$
Ni-22Cr-14W-0,1C après l'essai d'oxydation à 900°C He-ox-25g	~15 à 16%
Ni-18Cr-14W-0,1C après l'essai d'oxydation à 900°C sous Ar – 1%H_2/33500µbarH_2O	~13 à 14%
Haynes 230® après l'essai d'oxydation à 900°C He-ox-25a	~15 à 16%

Tableau IV.5 : % Cr^i expérimentaux à l'interface métal/oxyde après l'étape d'oxydation.

A partir des valeurs de $\%Cr^i$, nous déterminons l'activité du carbone selon la démarche présentée dans le paragraphe 3.2.1.1.

Enfin, en injectant les valeurs de a_C^i dans l'expression (IV.7) égale à la constante d'équilibre de la réaction (IV.6), on obtient :

$$Log(P_{CO^{int}}) = \frac{Log(K(T_A))}{3} + Log(a_{C^i_{Solution}}) \quad \text{(IV.10)},$$

avec $K(T_A)$ du logiciel HSC [HSC40], il est possible de représenter le $Log(P_{CO}^{int})$ en fonction de $1/T_A$.

Les valeurs de $Log(P_{CO}^{int})$ obtenues pour chaque alliage sont majorées et minorées par, d'une part, les deux teneurs en $\%Cr^i$ présentées dans le tableau IV.5 et, d'autre part, l'incertitude due à l'extrapolation faite à plus basse température de la régression linéaire des valeurs expérimentales $a_{Cr}=f(T)$ (voir annexe F). Le tableau IV.6 présente, à titre d'exemple, les valeurs numériques des $Log(P_{CO}^{int})$ majorées et minorées obtenues pour le Haynes 230®.

	% Cr^i = 15%				**% Cr^i = 16%**			
T(°C)	a_{Cr}^i	$(a_{Cr}^i)^{inf}$	$(a_C^i)^{inf}$	$Log(P_{CO})^{inf}$	a_{Cr}^i	$(a_{Cr}^i)^{sup}$	$(a_C^i)^{sup}$	$Log(P_{CO})^{sup}$
850	0,69	0,65	$1,5.10^{-3}$	-6,10	0,74	0,78	$7,6.10^{-3}$	-6,40
900	0,58	0,55	$4,1.10^{-3}$	-5,15	0,62	0,66	$2,0.10^{-3}$	-5,46
950	0,50	0,47	$1,0.10^{-2}$	-4,29	0,53	0,56	$4,9.10^{-3}$	-4,59
1000	0,43	0,41	$2,3.10^{-2}$	-3,49	0,46	0,49	$1,1.10^{-3}$	-3,80

Tableau IV.6 : Bornes inférieure et supérieure de $Log(P_{CO})$ théoriques déterminées à partir des valeurs du %Cr à l'interface métal/oxyde mesurées sur le Haynes 230® après l'étape d'oxydation (tableau IV.5) et à partir de l'erreur sur l'activité du chrome dans l'alliage (6%, voir annexe F)

La figure IV.42 présente les courbes théoriques comparées aux points expérimentaux Log (P_{CO}^{ext}) en fonction de $(1/T_A)$. Pour tenir compte des incertitudes faites sur la mesure des activités (voir ***Annexe F***) et sur la mesure de $\%Cr^i$, on propose pour chaque alliage une courbe minorante et majorante.

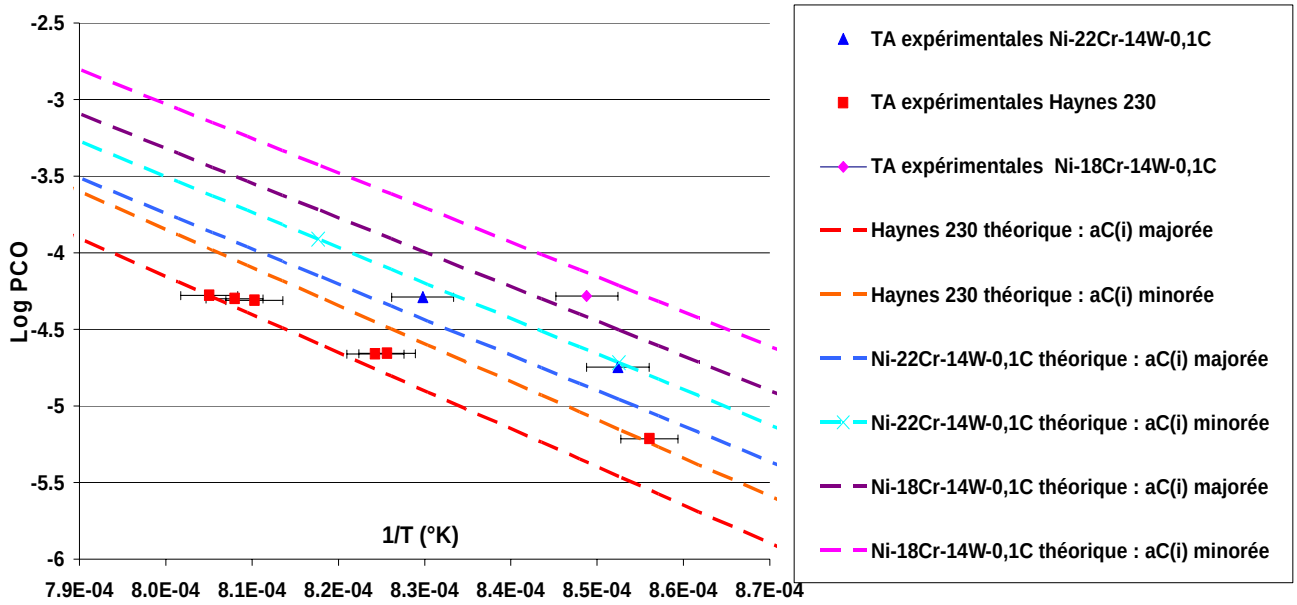


Figure IV.42 : Log(P_{CO}) = f ($1/T_A$) pour le Haynes 230® et les alliages « modèles ».

Pour les trois alliages, le Haynes 230®, le Ni-22Cr-14W-0,1C et le Ni-18Cr-14W-0,1C, les courbes théoriques encadrent parfaitement les températures T_A de début de dégagement de CO déterminées expérimentalement. Cette bonne adéquation à toutes températures suggère encore qu'il n'y a pas de limitation cinétique à la réaction (IV.6a) liée à la diffusion de CO à travers la couche.

Néanmoins, on peut constater que la courbe expérimentale semble présenter une pente légèrement plus faible qu'en théorie. On peut avancer plusieurs explications.

Tout d'abord, T_A expérimentale n'est pas exactement la température de début de réaction mais une valeur supérieure qui correspond à la température où un dégagement de 1 µbar de CO est observé. Ceci explique pourquoi dans l'ensemble les T_A se retrouvent plutôt dans la borne supérieure de l'estimation théorique.

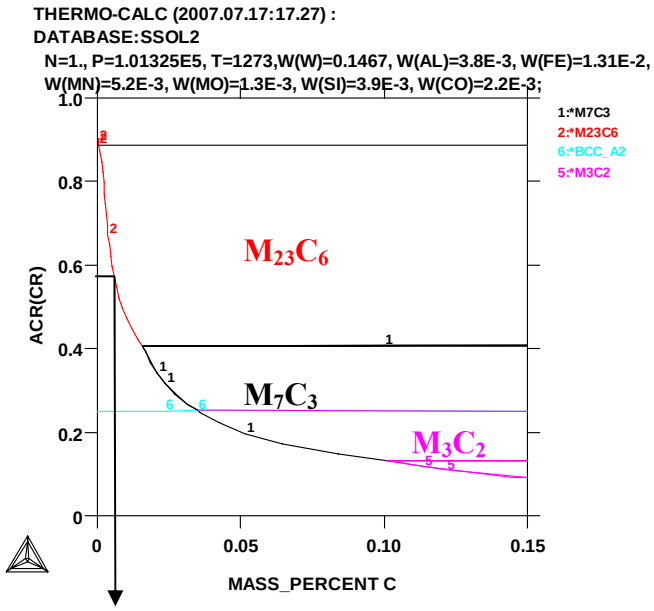
En outre, les courbes théoriques et expérimentales divergent légèrement, en particulier aux faibles températures. Les activités en Cr dans les alliages ont été mesurées par SMHT (voir Annexe F) dans le domaine de température [1150°C-1300°C] puis on a extrapolé leur évolution vers les basses températures. Ainsi, l'activité du chrome (pour le Haynes 230®, a_{Cr}(900°C) = 0,86) est certainement surestimée aux basses températures et la courbe théorique devrait donc passer pour une même température à des P_{CO} plus élevées.

Au final, on peut donc conclure que notre modèle qui assimile T_A à la température de début de la réaction (IV.6a) est en bon accord avec l'expérience. T_A dépend uniquement de P_{CO} dans

l'hélium impur et de l'activité du carbone en solution à l'interface métal/oxyde, elle-même dépendante de la teneur en chrome à cette même interface. Tant que ces grandeurs n'évoluent pas, la température de début de la réaction (IV.6a) ne change pas. Ceci explique finalement pourquoi, sur la figure IV.38, T_A est identique pour des échantillons de Haynes 230® préoxydés sous un mélange Ar-H_2/H_2O, sous hélium impur à 20 µbar de CH_4 ou sous He très riche en CH_4. En effet, durant l'étape d'oxydation, des couches uniquement constituées d'oxyde et d'épaisseur sensiblement égale se sont formées donc on peut supposer que $\%Cr^i$ était proche pour tous les essais et que par conséquent l'activité du carbone en solution était la même. On attendrait un changement marqué de a_C^i pour le cas où se développeraient des carbures de surface de stoechiométrie différente de $M_{23}C_6$ [WAR86].

Cependant, à première vue, notre modèle ne permet pas d'expliquer pourquoi il existe une différence de 35°C pour T_A sous P_{CO} = 22 µbar entre le Haynes 230® vieilli 5000 h à 950°C et l'alliage à l'état de réception.

Cette influence bénéfique du vieillissement thermique a également été observée par Warren sur l'alliage IN617 [WAR86]. Warren a avancé que l'activité du carbone en solution dans l'alliage non vieilli est égale à l'activité du carbone du IN617 à 1200°C, température de solvus des carbures $Cr_{23}C_6$, alors qu'après vieillissement à 950°C, elle devient égale à l'activité en équilibre avec les carbures $M_{23}C_6$ à cette température. Cette interprétation est donc en contradiction avec nos hypothèses puisque l'on considère que l'activité en carbone en solution est, à tout instant et toute température, en équilibre avec les carbures $M_{23}C_6$. En réalité, une analyse par LECO® de la teneur globale en carbone de l'échantillon de Haynes 230® vieilli a révélé que le pourcentage massique en carbone a été divisé par deux lors du traitement de vieillissement à 950°C (%C ≅ 0,05%). Malgré le bon niveau de vide, l'alliage a subi une décarburation lors du traitement thermique vraisemblablement par l'oxygène résiduel. La figure IV.43 reproduit le diagramme de stabilité des carbures dans le Haynes 230® à 1000°C en fonction du pourcentage massique de C et de a_{Cr} par le logiciel ThermoCalc® avec la base de données SSOL2.



%C massique≅ 0.01%

Figure IV.43 : Diagramme de stabilité des carbures dans le Haynes 230® à 1000°C en fonction du %C et de a_{Cr} d'après ThermoCalc® avec SSOL2.

D'après le diagramme, on peut supposer que l'alliage a été décarburé fortement en surface et que la teneur en carbone en surface est inférieure à la teneur limite de formation des carbures $M_{23}C_6$, c'est-à-dire environ 0,01% massique. L'activité en carbone est alors fortement diminuée et d'après l'expression de la constante d'équilibre (IV.7), T_A augmente.

La perte de carbone pendant le traitement thermique de vieillissement à 950°C suffit donc à justifier le décalage de T_A de l'échantillon vieilli et il n'apparaît pas nécessaire de se rapporter à l'interprétation de Warren [WAR86]. Il est possible que ce phénomène de décarburation se soit également produit dans les essais de vieillissement de Warren ce qui expliquerait ses observations.

3.2.2. Une réaction qui a lieu en fond de nanocanaux au point triple métal/oxyde/gaz

Dans le chapitre III, nous avons montré que la couche après oxydation à 850-900°C sous He impur peut présenter deux voies de transport de CO :

- les joints de grains de l'oxyde
- des nanocanaux

Nous allons vérifier si ces voies de transport de CO peuvent rendre compte du dégagement de CO observé à T_A. Pour cela, nous calculons, à T_A, les flux de CO maximaux par les joints de grains de l'oxyde et les nanocanaux. Nous les comparerons au flux de CO mesuré expérimentalement par CPG à T_A.

La géométrie des joints de grains et des nanocanaux est présentée sur le schéma III.63.

Le cadre IV.1 détaille les calculs.

Flux de CO observé lors du dégagement à T_A par CPG :

Avec le critère retenu en IV.2.1.1.1, le flux de CO mesuré par analyse CPG à T_A lorsque $P_{CO}^{int} - P_{CO}^{ext} \cong 1$ µbar est égale à

$$J_{CO}(mol/cm^2/s) = \frac{Débit \times \Delta P_{CO}}{S} \cong \mathbf{8\ 10^{-12}\ mol/cm^2/s}$$

en prenant S = 14,6 cm^2 et Débit= 1,157 10^{-4} mol/s.

Calcul du flux maximale de CO par les nanocanaux selon le schéma III.63 :

Le coefficient de diffusion dans un nanocanal de 1 nm de diamètre est donné par l'expression :

$$D_k = (\frac{l}{3}) \times (\frac{8kT}{\pi M})^{\frac{1}{2}} \quad \text{[WAL66]}$$

avec M la masse moléculaire de CO = 4.7 10^{-26} kg, l = 10^{-7} cm, T=1223 K et k la constante de Boltzmann,
on trouve $\mathbf{D_k \cong 3\ 10^{-3}\ cm^2/s.}$

A travers une section contenant deux nanotunnels par grain (d'après la figure III.63), l'expression du flux est donnée, selon la première relation de Fick, par l'expression :

$$J_{CO} = D_{CO}(\frac{A}{\Phi^2}) \times 2 \times \frac{[CO]^{int} - [CO]^{ext}}{X}.$$

avec Φ la largeur moyenne d'un grain d'oxyde et A l'aire de la section du nanocanal ($A=\frac{\pi l^2}{4}$), avec X l'épaisseur de la couche d'oxyde (cm), D_{CO} le coefficient de diffusion de CO dans la couche d'oxyde et $[CO]$ la concentration molaire en CO à chaque interface (mol/cm^3).

D'après la loi des gaz parfaits, $[CO] = \frac{P_{CO}}{RT}$ donc $[CO]^{int} - [CO]^{ext} = \frac{P_{CO}^{int} - P_{CO}^{ext}}{RT}$

En prenant maintenant T_A = 950°C, X = 5 10^{-7} m et $P_{CO}^{int} - P_{CO}^{ext} \cong 1$ µbar (qui est le critère pour déterminer T_A) on trouve que le flux maximal est $\mathbf{J_{CO}(950°C) \cong 2{,}6\ 10^{-13}\ cm^2/s.}$

Calcul du flux de diffusion de CO aux joints de grains selon le schéma III.63:

Selon la même démarche, en prenant d'après le cadre III.6 du chapitre III, D_{CO} (950°C) ≅ D_{CO} (850°C) ≅ 10^{-14} cm^2/s, δ = 5 10^{-8} cm et Φ = 60 10^{-7} cm, le flux maximal de CO à travers la couche est : $J_{CO} = D_{CO}(\frac{\delta * \Phi}{\Phi^2} * 3)\frac{[CO]^{int} - [CO]^{ext}}{X} \cong \mathbf{4{,}9.10^{-23}\ mol/cm^2/s.}$

cadre IV.1

Selon le cadre IV.1, la diffusion du CO via les joints de grains de l'oxyde est très insuffisante pour rendre compte du dégagement observé expérimentalement. **Le dégagement de CO a donc**

certainement lieu via des chemins de diffusion beaucoup plus rapides comme des nanocanaux traversant tout l'oxyde et formés durant l'étape d'oxydation. Néanmoins, le schéma III.63 retenu au chapitre III considérant un nanocanal de 1 nm de diamètre à chaque joint triple de l'oxyde n'est pas suffisant pour soutenir le flux observé.

Pour rendre compte de la production de CO, il faudrait que les nanocanaux soient plus larges. On peut supposer, comme le proposent Tomlison et al [TOM89], que les nanocanaux s'établissent dans le volume d'un joint de grains d'oxyde avec une largeur de joint de grains estimée par exemple à 5 nm. Avec cette nouvelle hypothèse, il est possible de calculer la proportion de joints de grains d'oxyde poreux correspondant au flux de CO dégagé. Le cadre IV.2 pose le calcul.

Calcul de la proportion de joints de grains poreux minimale pour soutenir le flux de CO mesuré à T_A :

Le flux de CO à travers les joints de grains poreux est donné par :

$$J_{CO} = D_{CO}\left(\frac{l \times \Phi}{\Phi^2} \times 3\right)\frac{[CO]^{\text{int}} - [CO]^{ext}}{X}$$

Avec $D_{CO}^{\text{nanocanal}} \cong 1{,}5\ 10^{-2}$ cm^2/s et l = 5.10^{-7} cm, on trouve $\mathbf{J_{CO} = 7\ 10^{-10}\ mol/cm^2/s.}$

Puisque le flux de CO estimé par CPG est de $8\ 10^{-12}$ mol/cm^2/s, **il faut donc qu' environ 1% des joints de grains soient poreux** pour soutenir le dégagement de CO.

cadre IV.2

Ainsi il faudrait que 1% des joints de grains de l'oxyde de largeur 5 nm soient poreux pour que le flux de CO mesuré par CPG soit intégralement transporté par cette voie. Cette proportion est viable mais elle est fortement dépendante de la largeur du joint de grains choisie de façon arbitraire.

On peut comparer les analyses CPG des essais d'exposition à haute température sous He impur avec 6 µbar de CO du Haynes 230® soit préoxydé sous Ar-H_2/H_2O soit préoxydé sous He impur (figure IV.39). La cinétique du dégagement de CO n'est pas identique : les échantillons préoxydés sous Ar-H_2/H_2O présentent un pic de CO plus petit associé à une décroissance lente de la vitesse de dégagement alors que les échantillons préoxydés sous He impur présentent un pic de CO plus important avec une décroissance rapide et deux régimes de dégagement. Ces observations pourrait peut être résulter d'une différence de densité de nanocanaux selon la nature de l'atmosphère dans l'étape d'oxydation. Préoxyder sous Ar-H_2/H_2O pourrait produire une couche plus épaisse comprenant moins de nanocanaux ce qui aurait pour conséquence de ralentir la destruction de la couche. Le flux diffusif de CO à travers la couche serait diminué mais l'équilibre final resterait néanmoins la réduction totale de celle-ci. La préoxydation sous Ar-

H_2/H_2O n'a donc pas à terme d'effet bénéfique sur la résistance vis-à-vis de la destruction de l'oxyde.

La présence de deux régimes de dégagement de CO dans l'essai He-ox-25-des-20e peut probablement être associée à la présence d'une couche d'oxyde plus fine après préoxydation que lors de l'essai Ar-H_2/H_2O-ox-25-des-20 : la première partie du dégagement correspond à la destruction de la couche d'oxyde puis une fois que celle-ci est totalement détruite, on a une rupture de pente sur le dégagement de CO qui caractérise cette fois-ci la réaction directe de décarburation par H_2O. Pour l'essai Ar-H_2/H_2O-ox-25-des-20, la couche d'oxyde est plus épaisse : le dégagement de CO caractérise uniquement la réaction de destruction de la couche d'oxyde par le carbone en solution. Après 25h, celle-ci n'est pas détruite totalement ce qui pourrait expliquer l'absence du second régime.

Pour expliquer la présence des deux régimes, il avait été également envisagé la destruction de deux types de carbures différents ($M_{23}C_6$ puis M_6C) mais l'avancée du front de décarburation sans disparition des carbures M_6C exclue ce scénario.

Au bilan, il faut retenir que le CO produit par la réaction (IV.6a) de réduction de l'oxyde par le carbone est évacué via des nanocanaux à travers l'oxyde qui ont été très probablement formés durant l'étape d'oxydation. Les techniques analytiques mises en œuvres ne peuvent pas apporter la preuve de l'existence des nanocanaux dont la taille peut être très réduite (une largeur de l'ordre de quelques nanomètres suffit à l'évacuation de CO).

3.2.3. Morphologie de l'interface métal/oxyde

Nous avons posé l'hypothèse que l'oxyde se réduit à proximité du fond de nanocanaux ce qui implique que la destruction se produit dans des zones localisées. Ceci est en accord avec la morphologie ondulée de l'interface métal/oxyde et l'apparition de protubérances métalliques à l'intérieur de l'oxyde. Les différentes analyses des protubérances métalliques ont révélé que leur composition élémentaire est proche de celle de l'alliage. La réduction de l'oxyde par le carbone libère de l'espace où les éléments de la matrice peuvent diffuser afin de baisser leur énergie libre. Puisque aucun trou n'est visible (à l'échelle du MEB-FEG) sur la figure IV.5 entre la zone métallique formée et l'oxyde environnant, tout se passe comme si durant la réaction (IV.6a), le volume rendu disponible par la réduction de l'oxyde est immédiatement occupé par l'alliage sous-jacent. Comme le montre la comparaison des figures IV.19 et IV.29 après 6 h et 25 h de maintien à 980°C, les excroissances métalliques vont progressivement grossir puis coalescer ce

qui conduit, après un temps plus ou moins long suivant l'atmosphère et l'alliage, à une surface nue de tout oxyde (à l'exception des inclusions d'alumine) et fortement rugueuse (figure IV.35).
La présence durant la destruction de l'oxyde surfacique d'un pic de carbone à proximité de l'interface métal/oxyde juste au dessus de la zone décarburée (figures IV.8 et IV.13) suggère la présence de molécules riches en carbone. Il pourrait s'agir de molécules de CO piégées dans des nanocavités à l'interface métal/oxyde. Ce phénomène d'enrichissement en carbone à l'interface métal/oxyde a été également observé sur des aciers pendant l'exposition sous air à 900°C [GEN06] et correspond, selon les auteurs à la présence d'une espèce gazeuse carbonée produite par l'oxydation du carbone de l'alliage et piégée par l'oxyde. Cette observation nous invite à proposer que, dès que T_A est dépassée, la réaction entre l'oxyde et le carbone a lieu sur toute la surface de contact. Dans les zones adjacentes à un nanocanal, le CO peut être évacué rapidement et la réaction continue alors que dans les autres zones le CO reste piégé dans un pore et la réaction s'arrête car en équilibre avec le système présent. La réduction préférentielle d'oxyde par le carbone au niveau de chemins de diffusion rapide pour le gaz formé a été également observé par la passé sur Fe_2O_3 [STR69]. Cela explique la morphologie ondulée de l'interface alliage/oxyde. L'évolution morphologique de l'interface métal/oxyde durant la destruction de la chromine est schématisée sur la figure IV.44.

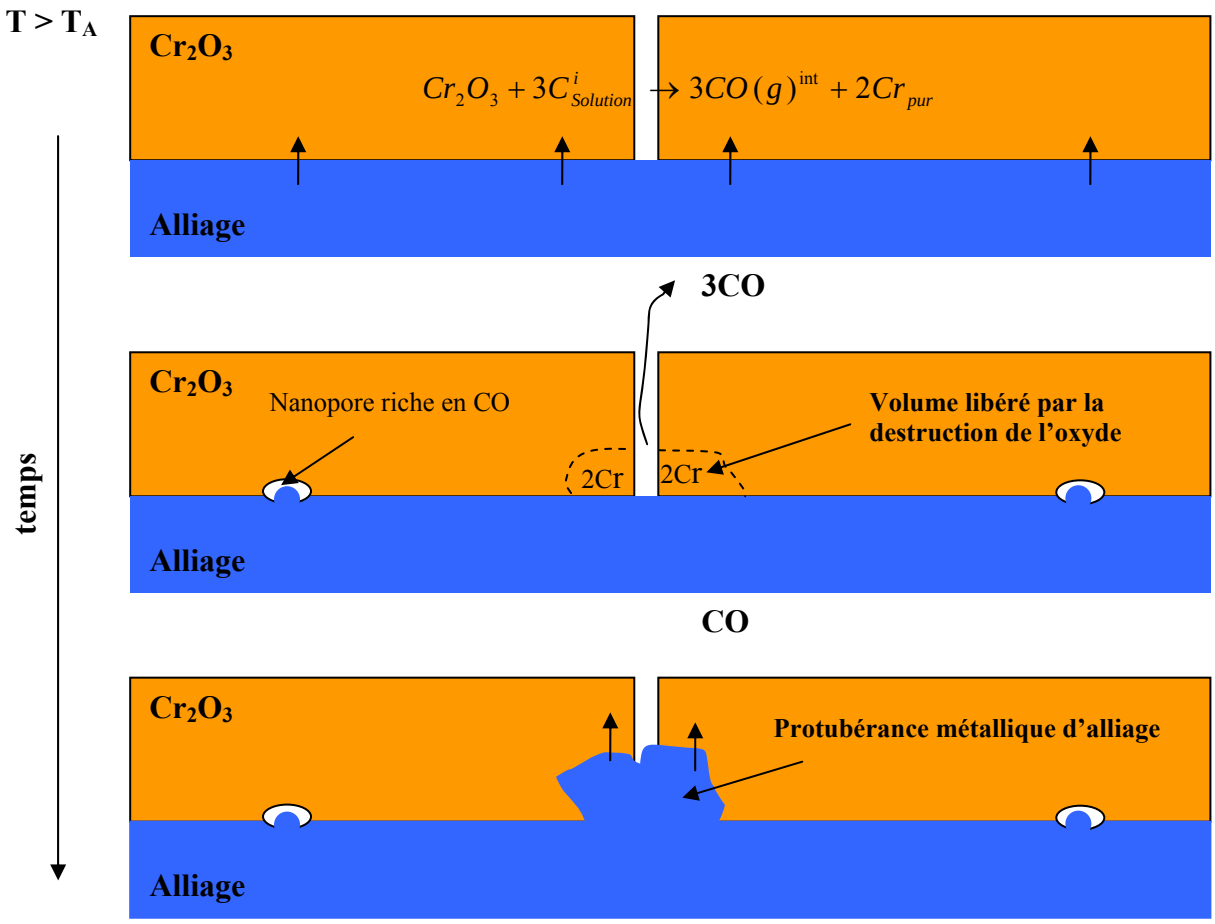


Figure IV.44 : Schéma de l'évolution morphologique de l'interface métal/oxyde durant la destruction de la chromine par (IV.6a).

3.2.4. Une réaction solide/solide

Brenner [BRE82] propose que la réaction de réduction de la chromine se fait dans un pore à l'interface métal/oxyde par l'intermédiaire des espèces gazeuses $H_2(g)/H_2O(g)$ présentes dans l'hélium. La réaction globale qu'il appelle « réaction de microclimat » car elle se produirait dans un espace très localisé avec un environnement différent du volume, est en fait la somme de deux réactions : la réduction de la chromine par $H_2(g)$ suivie de l'oxydation du carbone par $H_2O(g)$:

$$\frac{1}{3}Cr_2O_3 + H_2(g) \rightarrow H_2O(g) + \frac{2}{3}Cr_{pur} \qquad \text{(IV.11a)}$$

$$C_{Solution} + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad \text{(IV.11b)}$$

$$\frac{1}{3}Cr_2O_3 + C_{Solution} \xrightarrow{H_2,H_2O} CO(g) + \frac{2}{3}Cr_{pur} \qquad \text{(IV.11)}$$

Au regard des deux réactions (IV.11a) et (IV.11b), la quantité de CO dégagée ne peut excéder la quantité de vapeur d'eau présente initialement dans l'hélium ou formée par la réduction de la chromine par $H_2(g)$. Or dans l'essai He-ox-29-des-Hepur-20, l'hélium ne contient pas de $H_2(g)$ et seulement au plus 10 µbar de $H_2O(g)$. Pourtant, le dégagement de CO atteint 28 µbar soit trois fois plus que la quantité d'eau disponible et reste supérieur à 10 µbar pendant quasiment deux heures. Ce résultat infirment l'hypothèse selon laquelle les espèces $H_2(g)/H_2O(g)$ seraient les intermédiaires gazeux de la réaction de réduction de la chromine.

Un autre couple réducteur/oxydant a été proposé dans la littérature pour la réduction de l'oxyde de fer par le carbone [RAO71] [BAL55] [BIC66] et de l'oxyde de chrome par les carbures de chrome [MAR73] : $CO(g)/CO_2(g)$. Avec ces intermédiaires, la réduction de la couche d'oxyde sur nos alliages s'écrit :

$$\frac{1}{3}Cr_2O_3 + CO(g) \rightarrow CO_2(g) + \frac{2}{3}Cr_{pur} \quad \text{(IV.12a)}$$

$$C_{Solution} + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g) \quad \text{(IV.12b)}$$

$$\frac{1}{3}Cr_2O_3 + C_{Solution} \xrightarrow{CO,CO_2} CO(g) + \frac{2}{3}Cr_{pur} \quad \text{(IV.12)}$$

Bien que ces deux réactions soient envisageables thermodynamiquement, ce mécanisme de destruction de l'oxyde semble peu plausible dans notre cas. Supposons, en effet, que la réaction (IV.12a) se produise. On s'attend alors à ce que du Cr_{pur} se forme en tout point de contact entre le gaz et l'oxyde. Or on observe des excroissances métalliques contenant du Cr mais aussi du Ni, du W, du Mo… uniquement à l'interface oxyde/alliage ce qui implique que l'oxyde est spécifiquement réduit à cette interface. Le même raisonnement pour la réaction (IV.11a) conduit à priori à écarter la participation d'intermédiaires gazeux dans (IV.6a). Ce constat conforté par le fait qu'aucune cavité n'a jamais été observée entre l'alliage et l'oxyde durant le processus de réduction de l'oxyde (voir figure IV.5) suggère fortement que la réaction a lieu via un mécanisme solide/solide entre $C_{Solution}$ et Cr_2O_3.

3.2.5. Cinétique de destruction de la couche d'oxyde

On va maintenant s'interroger sur la cinétique de la réaction (IV.6a).

Les analyses par CPG du CO produit pendant l'étape 2 montrent que durant le maintien en température au dessus de T_A, la vitesse de la réaction diminue avec le temps (figure IV.2).

Cette réaction, a priori, est constituée de trois principales étapes réactionnelles en série:

- La réaction d'interface entre le carbone en solution dans l'alliage et Cr_2O_3
- La diffusion du carbone en solution, du cœur de l'alliage vers l'interface métal/oxyde.
- La diffusion du CO dans le nanocanal.

La figure IV.45 schématise les principales étapes réactionnelles de la destruction de la couche d'oxyde.

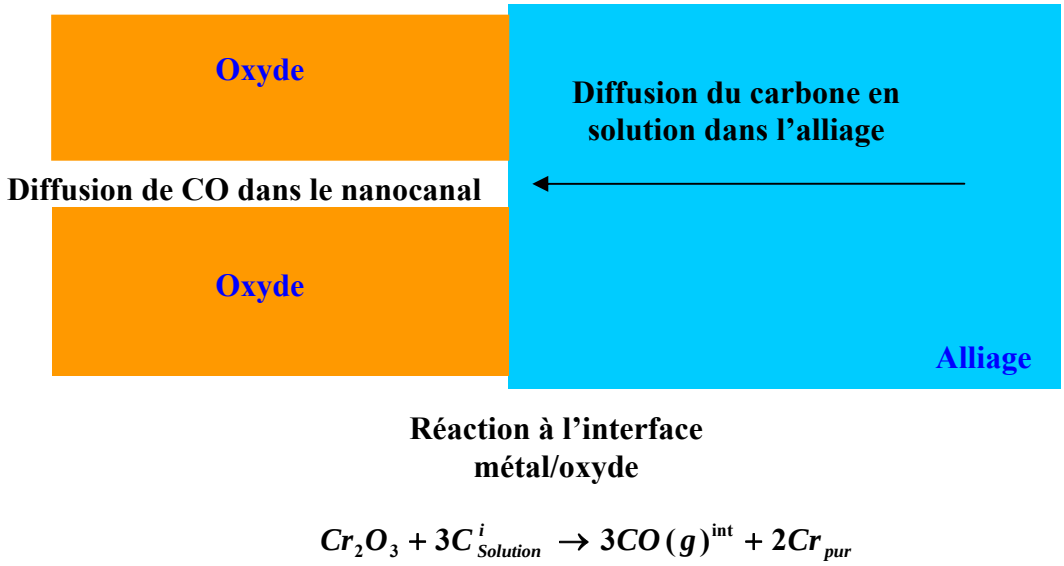


Figure IV.45 : Schéma des principales étapes réactionnelles mises en jeu lors de la destruction de la couche d'oxyde par le carbone en solution dans l'alliage.

Il a déjà été mis en évidence précédemment (paragraphe IV.3.2.1) que la diffusion de CO dans le nanocanal était rapide par rapport à la réaction d'interface.

Par ailleurs, d'après la figure III.44, la surface réactionnelle tend plutôt à augmenter (tout du moins dans les temps initiaux) avec la formation de protubérances métalliques ce qui implique que la vitesse de la réaction d'interface augmente avec le temps, ou au minimum reste constante si l'augmentation de la surface réactionnelle est négligeable [SAR00] : on aurait un augmentation de la vitesse de dégagement de CO au fil du temps. Or ce n'est pas ce que l'on observe expérimentalement. Par conséquent, la réaction pure d'interface ne peut pas être l'étape limitante.

Les profils SDL du carbone à la surface du Haynes 230® après 20 h et 184 h (figures IV.8 et IV.13) montrent que le carbone s'appauvrit au fil du temps. Ce résultat accompagné des

considérations précédentes sur les autres étapes réactionnelles suggère que la diffusion du carbone du cœur de l'alliage vers l'interface métal/oxyde pourrait être l'étape limitante du processus réactionnel. Nous avons constaté que la zone décarburée correspond exactement à la zone de disparition des carbures $M_{23}C_6$ (paragraphe IV.2.1.2.1). Nous considèrerons donc par la suite que le carbone en solution est en équilibre avec les carbures $M_{23}C_6$. Testons maintenant la pertinence de cette hypothèse.

Supposons dans un premier temps que la vitesse de la réaction est contrôlée par le régime pur de diffusion du carbone dans l'alliage. Nous considérerons donc que la réaction d'interface a une vitesse infinie.

La vitesse de production de CO est alors donnée par l'expression :

$$V_{CO} = J_C(t) \times S(t) \qquad \text{(IV.13)}$$

avec $J_C(t)$ le flux de diffusion du carbone dans l'alliage et S(t) la surface réactive. D'après la figure IV.44, S(t) pourrait augmenter avec le temps à cause de la formation de protubérances métalliques dans l'oxyde. Néanmoins, l'évolution n'est probablement pas significative et nous poserons pour la suite S(t)=constante.

La loi de Fick généralisée [SAR00] en présence d'un gradient de potentiel chimique s'écrit :

$$J_C(t) = -\frac{[C]D_C}{RT}\frac{\partial \mu_C}{\partial x} \qquad \text{(IV.14)}$$

avec D_C le coefficient de diffusion du carbone dans l'alliage, R la constante des gaz parfaits, T la température, [C] la concentration en carbone en solution, x(t), la distance de diffusion et μ_C le potentiel chimique du carbone défini par la relation :

$$\mu_C = \gamma_C[C] \quad \text{(IV.15)}$$

On supposera, en première approximation, que la solution est infiniment diluée donc le coefficient d'activité du carbone γ_C ne dépend pas de la concentration du carbone en solution mais uniquement de la température. A température fixée, γ_C est donc constant (loi de Henry) [SAR00].

L'expression de la loi de Fick s'écrit dans ces conditions [PHI85]:

$$J_C(t) = -D_C \frac{\partial [C]}{\partial x} = D_C \frac{[C]^0 - [C]^i}{X(t)} \qquad \text{(IV.16)}$$

avec X(t) la profondeur de diffusion du carbone en fonction du temps, $[C]^0$ la concentration en carbone à cœur de l'alliage et $[C]^i$ la concentration en carbone à l'interface alliage/oxyde.
La concentration molaire en carbone s'exprime par la relation :

$$[C] = \%massiqueC \times \frac{\rho(Haynes230)}{M_C} = \frac{\%atomiqueC \times \rho(Haynes230)}{5{,}2 \times M_C} \quad \text{(IV.17)}$$

avec $\rho(Haynes230)$ la masse volumique du Haynes 230® et M_C la masse molaire du carbone.
Dans le cas d'une vitesse de réaction d'interface infinie, la concentration $[C]^i$ à l'interface métal/oxyde est constante et fixée par l'équilibre de la réaction (IV.6a) (relation (IV.7):

$$[C]^i = [C]^{gaz}_{éq} = \frac{a_C^{gaz} \times \rho(Haynes230)}{\gamma_C \times 5{,}2 \times M_C} = \frac{P_{CO}^{\text{int}} \times \rho(Haynes230)}{K_{6a}^{\frac{1}{3}} \times \gamma_C \times 5{,}2 \times M_C} \qquad \text{(IV.18)}$$

avec P_{CO}^{int} la pression partielle de CO égale à P_{CO}^{ext} dans l'hélium impur et K la constante d'équilibre de la réaction (IV.6a).
L'expression du flux de diffusion du carbone dans l'alliage devient:

$$J_C(t) = D_C \frac{[C]^0 - \frac{P_{CO}^{ext} \times \rho(Haynes230)}{K_{6a}^{\frac{1}{3}} \times \gamma_C \times 5{,}2 \times M_C}}{X(t)} \quad \text{(IV.19)}$$

D'après cette expression, la vitesse de dégagement de CO doit diminuer lorsqu'on augmente P_{CO} et augmenter lorsqu'on la diminue.
Afin de tester la validité de ce scénario, un essai de « décrochement » en P_{CO} a été réalisé sur le Haynes 230® à 1000°C.
Deux échantillons de Haynes 230® sont exposés pendant 25 h à 900°C sous He impur comprenant 21 µbar de CO et 200 µbar de H_2. Puis ils sont montés à 1000°C, maintenus pendant environ 1h30. L'atmosphère est alors rapidement changée pour de l'hélium pur et on procède à un nouveau maintien à 1000°C pendant environ 2 h. Ensuite, et toujours à 1000°C, les échantillons sont réexposés à l'hélium impur de même composition qu'à la première étape pour

2h30. Finalement, ils sont de nouveau placés 1h30 sous hélium pur. Après ces trois « décrochements » successifs, un nouveau mélange est injecté : de l'hélium impur avec 50 µbar de CO et 200 µbar de H_2. Ce mélange est maintenu pendant environ 16 h. Enfin, un dernier décrochement est effectué sous He pur et dure environ 1h30. L'analyse par CPG est présentée sur la figure IV.46. La durée entre les deux analyses est de 12 min.

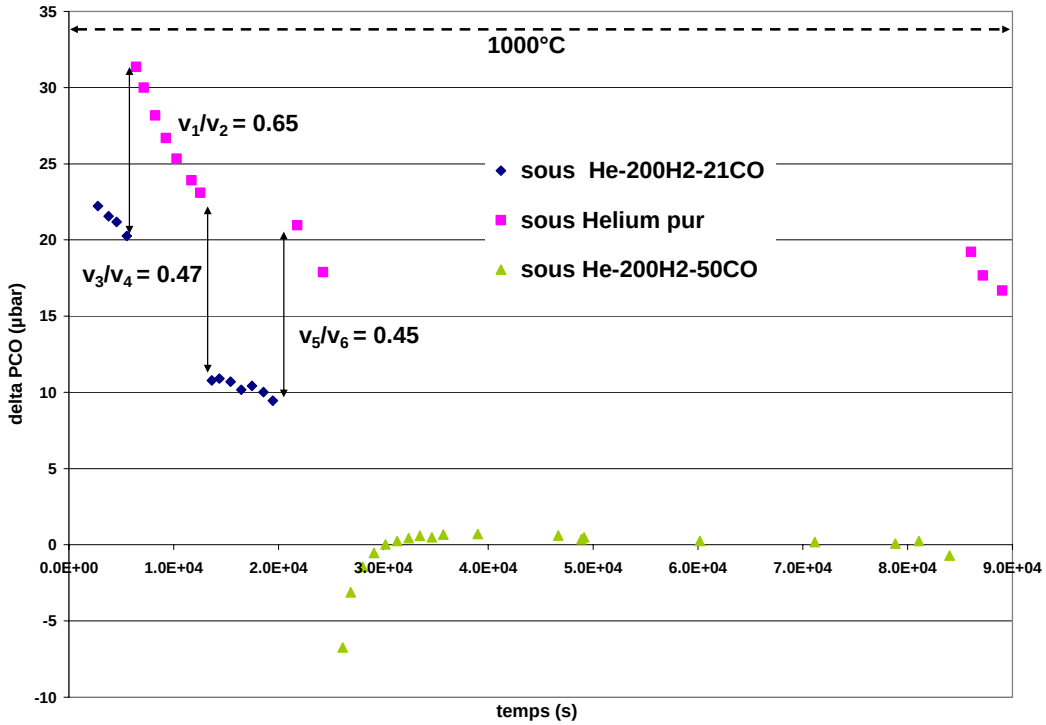


Figure IV.46 : Analyse CPG de CO lors du maintien à 1000°C de Haynes 230® sous différentes atmosphères.

La dépendance de la vitesse de dégagement en fonction de P_{CO} est en accord avec l'expression (IV.19), c'est-à-dire que la vitesse de dégagement augmente lorsque P_{CO} diminue. Ainsi, il est possible que la diffusion du carbone soit limitante dans la réaction de destruction de l'oxyde.

Si on calcule maintenant le rapport des vitesses sur les trois « décrochements » en P_{CO}, on remarque que les deux derniers sont sensiblement égaux (0,47 et 0,45) mais différent du premier (0,65). On peut alors proposer que la réaction de destruction de la couche d'oxyde est contrôlée par deux régimes purs consécutifs suivant l'avancement de la réaction [SOU06]. Les deux régimes purs pourraient être, comme c'est souvent le cas en cinétique hétérogène, un régime interfacial (réaction entre le carbone en solution et l'oxyde) puis un régime diffusionnel (diffusion du carbone du cœur de l'alliage vers l'interface alliage/oxyde). Néanmoins, nous avons déjà discuté précédemment le fait qu'un régime interfacial pur est incohérent avec la décroissance de la vitesse (augmentation de la surface réactionnelle quand apparition de

protubérances métalliques). Pour rendre compte de l'évolution des rapports de vitesses, on pourrait également proposer un régime mixte constitué d'abord d'un temps transitoire (le rapport des vitesses évolue) suivi d'un régime stationnaire (le rapport des vitesses devient constant) [SOU06].

La figure IV.47 présente schématiquement un scénario imaginé pour la période transitoire : le point rouge place la valeur de la concentration du carbone en solution en équilibre avec l'atmosphère au fond du nanocanal. Le point bleu correspond à la concentration du carbone en solution en équilibre à l'interface métal/oxyde avant le début de la réduction de l'oxyde. $[C]^i$ diminue progressivement jusqu'à $[C]_{éq}^{gaz}$.

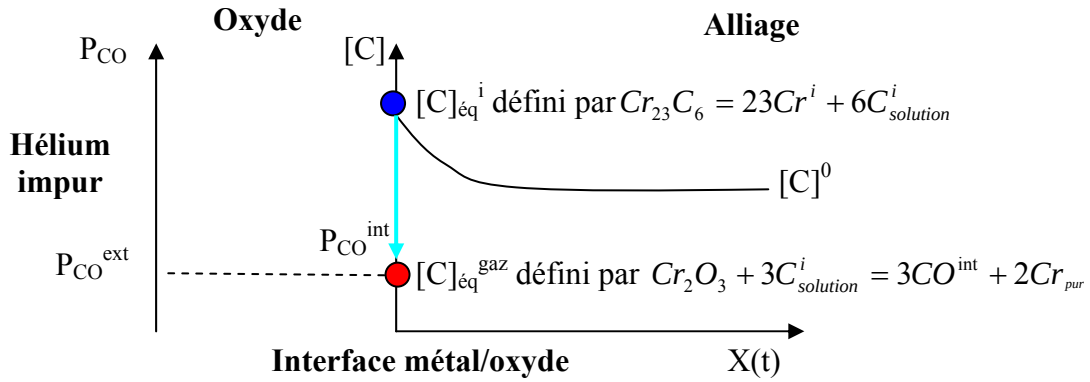


Figure IV.47 : Scénario envisagé pour le temps transitoire de la destruction de la couche d'oxyde.

Une fois que la concentration du carbone en solution à l'interface a atteint celle d'équilibre avec la phase gazeuse (point rouge), le régime doit devenir stationnaire et la vitesse est limitée par la diffusion du carbone dans l'alliage selon (IV.19).

La figure IV.48 présente schématiquement le scénario pour ce cas.

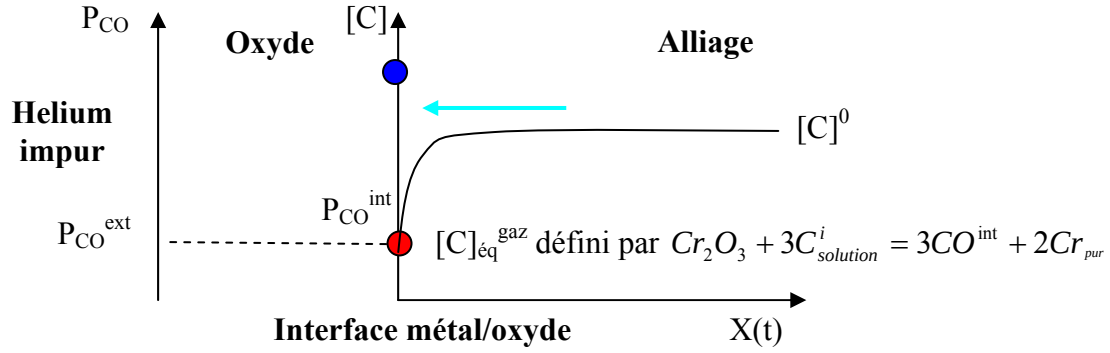


Figure IV.48 : Scénario envisagé pendant le régime stationnaire de la destruction de la couche d'oxyde.

Il est important de signaler que ce mécanisme reste très spéculatif car les raisonnements s'appuient sur un unique essai avec quelques décrochements. Ce type d'expérience mériterait d'être rééditer pour tenter nombreuses hypothèses émises.

Dans le cas de la figure IV.48, un régime stationnaire est établi et il est possible de calculer la constante d'équilibre K_{6a} grâce à la valeur du rapport des vitesses. On considère que lors d'un décrochement S(t) et X(t) restent constants [SOU06].

Le rapport des vitesses $\frac{V_a}{V_b}$ pour deux pressions partielles de CO repérées par a et b, est égal à :

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{D_C \times \dfrac{[C]^0 - ([C]_{éq}^{gaz})^a}{X(t)}}{D_C \times \dfrac{[C]^0 - ([C]_{éq}^{gaz})^b}{X(t)}} = \frac{[C]^0 - \dfrac{(P_{CO}^{ext})^a \times \rho(Haynes230)}{K_{6a}^{\frac{1}{3}} \times \gamma_C \times 5{,}2 \times M_C}}{[C]^0 - \dfrac{(P_{CO}^{ext})^b \times \rho(Haynes230)}{K_{6a}^{\frac{1}{3}} \times \gamma_C \times 5{,}2 \times M_C}} \qquad \text{(IV.20)}$$

En prenant $(P_{CO}^{ext})^a = 21.10^{-6}$ bar et $(P_{CO}^{ext})^b = 0$ bar, on obtient l'expression :

$$\frac{V_a}{V_b} = 1 - \frac{(P_{CO}^{ext})^a \times \rho(Haynes230)}{[C]^0 K_{6a}^{\frac{1}{3}} \times \gamma_C \times 5{,}2 \times M_C} \qquad \text{(IV.21)}$$

D'où finalement :

$$\frac{V_a}{V_b} = 1 - \frac{(P_{CO}^{ext})^a}{{a_C}^0 K^{\frac{1}{3}}} \qquad \text{(IV.22)}$$

La valeur de a_C^0 est calculée à 1000°C par ThermoCalc® à partir de la composition du Haynes 230® mais en prenant la valeur de l'activité mesurée par SMHT à cette même température (voir ***Annexe F***).

En prenant $\frac{V_a}{V_b} \cong 0{,}46$; $3{,}3.10^{-3} < {a_C}^0 < 5{,}4.10^{-3}$ (avec l'incertitude sur la mesure de l'activité du chrome dans le Haynes 230®) et $P_{CO}^{ext} = 21.10^{-6}$ bar, on trouve finalement :

$$3{,}7.10^{-7} \le K(1000°C) \le 1{,}6.10^{-6}$$

La valeur de K à 1000°C donnée par HSC [HSC40] est $2{,}9.10^{-6}$.

L'ordre de grandeur entre les deux valeurs est respecté. Le décalage pourrait s'expliquer par l'approximation faite en supposant le coefficient d'activité γ_C constant quelque soit %C.

Pour résumer, l'ensemble de ces résultats est en accord avec l'hypothèse que la diffusion du carbone dans l'alliage est l'étape limitante de la destruction de la couche d'oxyde.

La réduction de la couche peut continuer jusqu'à ce que tout l'oxyde soit détruit. Le phénomène de décarburation peut ensuite se prolonger par la réaction de la vapeur d'eau avec le carbone de l'alliage.

Un autre fait marquant de la figure IV.46 est que du CO est consommé lors du dernier « décrochement » sous P_{CO} = 50 µbar. On s'attendrait au contraire à 1000°C sous 50 µbar à un dégagement de CO car la température T_A sous cette atmosphère est d'environ 970°C (voir figure IV.38). On peut relier l'absence de production de CO au « passé » de l'échantillon qui a subi un maintien pendant huit heures à 1000°C pendant lequel la réaction (IV.6a) s'est déroulée. Pendant cette durée, la concentration du carbone en solution à l'interface métal/oxyde a progressivement diminué, à la fois par la décarburation de la surface et par l'enrichissement en Cr issu de la réduction de la chromine (par l'équilibre de la réaction (IV.8)). Au final, l'activité en carbone à l'interface métal/oxyde a atteint une valeur où la réaction (IV.6a) n'est plus possible thermodynamiquement à 1000°C sous 50 µbar de CO ; à l'inverse, l'activité du chrome en solution devient suffisante pour que CO réagisse.

Cette évolution du comportement permet notamment de comprendre des résultats de la littérature [QUA85b] où certains échantillons passent, en maintien isotherme, d'un comportement d'oxydation « passive » à une forte décarburation sous la seule action du temps. Ce phénomène appelé « switch over » ou « turn over » par Quadakkers [QUA85b] peut être attribuée à la diminution de l'activité du chrome à l'interface métal/oxyde (sous l'effet de la croissance de l'oxyde riche en Cr) qui induit une augmentation de l'activité du carbone en solution : après un certain temps en conditions d'oxydation, la teneur en Cr interfaciale atteint un seuil critique en dessous duquel la réduction de la couche de chromine devient possible.

Considérant les conclusions du chapitre III sur la structure et la nature de la couche d'oxyde formée à la surface du Haynes 230®, ainsi que les éléments de cette discussion, nous proposons figure IV.49 un schéma réactionnel global pour décrire la destruction de l'oxyde à haute température en différentes étapes élémentaires.

Au dessus de T_A durant les premiers instants de la réaction de destruction de l'oxyde (**régime transitoire**), la concentration du carbone à l'interface alliage/oxyde $[C]^i$, définie à t = 0 par l'équilibre de la réaction (IV.8) ($[C]_{éq}^i$), diminue jusqu'à atteindre la valeur minimale pour que la

réaction (IV.6a) ait lieu ($[C]_{éq}^{gaz}$). Un **régime stationnaire** s'établit alors : le carbone du cœur de l'alliage $[C]^0$ diffuse vers l'interface alliage/oxyde pour réagir avec l'oxyde.

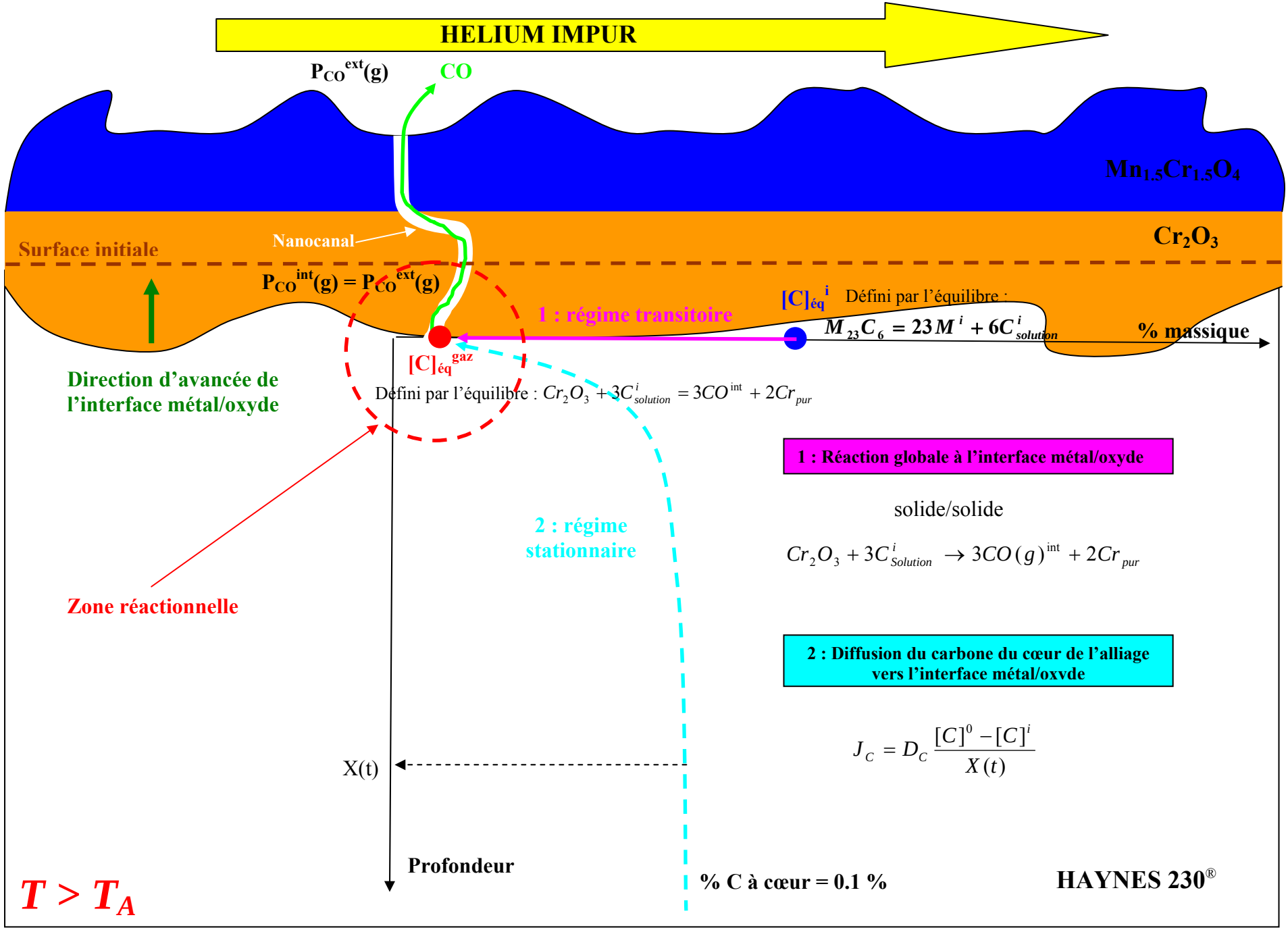


Figure IV.49 : Schéma réactionnel global de la destruction de la couche d'oxyde à la surface du Haynes 230®

4. Bilan

A haute température, le Haynes 230® subit à partir d'une température critique T_A une forte décarburation due **à la réduction à l'interface métal/oxyde de la chromine par le carbone en solution dans l'alliage** selon la réaction :

$$Cr_2O_3 + 3C^{i}_{Solution} \rightarrow 3CO(g)^{\text{int}} + 2Cr_{pur} \qquad \text{(IV.6a)}$$

La température de début de réaction dépend à la fois de la pression partielle en monoxyde de carbone dans l'hélium et de la teneur en chrome à l'interface métal/oxyde qui fixe l'activité du carbone en solution à cette interface. L'oxyde $Mn_xCr_{(3-x)}O_4$, présent dans la partie supérieure de la couche et plus stable thermodynamiquement, se réduit à plus hautes températures que Cr_2O_3. En outre, aux plus hautes températures (T>1000°C), l'évaporation du Cr et du Mn métalliques devient importante et une couche d'oxyde riche en Mn et Cr non adhérente se forme.

La réaction de destruction de la couche d'oxyde s'opère préférentiellement **aux points triples gaz/alliage/oxyde** via une réaction solide/solide entre le carbone en solution et l'oxyde: elle nécessite la présence de **nanocanaux**, formés préalablement à plus basse température durant l'étape d'oxydation et qui évacuent rapidement le CO produit.

Après un temps transitoire de quelques heures, la diffusion du carbone devient probablement l'étape limitante de la réaction. Elle se produira jusqu'à ce que tout l'alliage soit appauvri en carbone ou jusqu'à ce que tout l'oxyde ait disparu.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse est l'étude de la réactivité du Haynes 230® en hélium impur à haute température (850°C-1000°C) en vue d'une utilisation en tant que matériau d'échangeur thermique dans le VHTR (réacteur de 4ème Génération). L'enjeu est de taille puisque, d'une part les propriétés mécaniques de ce matériau dans la gamme de température visée s'avèrent égales voire supérieures à celles de l'alliage IN617 communément proposé pour cette application, et d'autre part cette nuance ne possède pas de cobalt, élément activable, comme renfort. Néanmoins, le comportement en corrosion de l'Haynes 230® reste inconnu dans de l'hélium impur de type caloporteur de VHTR, c'est-à-dire contenant des polluants tels H_2O, CO, CH_4, H_2 en quantité allant du µbar à la centaine de µbar.
De nombreux travaux ont été effectués par le passé sur d'autres alliages à base Ni ou Fe riches en Cr tels que le IN617, l'Hastelloy X et XR et l'alliage 800H. La revue bibliographique de ces études a permis de mettre en évidence deux comportements majeurs des alliages chrominoformeurs dans les conditions d'un réacteur refroidi à l'hélium : la formation lente d'une couche d'oxyde, qui est le comportement recherché pour l'alliage, et la destruction de la couche d'oxyde, qu'il faut en toute circonstance éviter puisqu'elle entraîne un endommagement en corrosion très pénalisant pour les propriétés mécaniques du matériau (carburation ou décarburation).

L'axe principal de recherche s'est donc concentré, dans un premier temps, sur l'étude de la formation à 850-900°C de la couche d'oxyde à la surface du Haynes 230® avec l'étude des réactivités respectives de H_2O et CO. Puis, nous avons étudié la stabilité de cette couche par rapport à la température et la composition de l'hélium impur. Une parfaite compréhension des phénomènes impliqués s'avère indispensable afin de pouvoir, à terme, proposer des conditions adéquates (température et composition de l'atmosphère) pour préserver l'oxyde en surface de l'alliage tout au long de son utilisation.

- ***Formation de la couche d'oxyde à la surface du Haynes 230® à 850-900°C sous He impur (5-50 µbar CO, 200 µbar H_2, 0-20 µbar CH_4 et 0,5-5 µbar H_2O) pendant 25 h***

Suite à une exposition de 25 heures sous He impur à 850-900°C de composition 5-50 µbar CO, 200 µbar H_2, 0-20 µbar CH_4 et 0,5-5 µbar H_2O, le Haynes 230® développe en surface une couche d'oxyde riche en chrome et en manganèse par réaction avec CO et H_2O. L'oxyde de manganèse forme avec le chrome, dans la partie supérieure de la couche, une phase spinelle $Mn_xCr_{(3-x)}O_4$.

De l'oxyde d'aluminium est également observé sous la couche d'oxyde et dans les joints de grains de l'alliage.

Il a pu être mis en évidence dans le processus d'oxydation une compétition de réactivité entre H_2O et CO. Grâce à différents essais réalisés avec des espèces marqués $^{13}C^{18}O$ et sous différentes teneurs en vapeur d'eau, nous avons montré que **H_2O** réagit principalement à l'interface gaz/oxyde avec les cations Cr^{3+} et Mn^{2+} pour faire croître une couche **d'oxyde externe** alors que **CO** réagit principalement à l'interface métal/oxyde sur les éléments mineurs Al, Si et le chrome de forte activité favorisant ainsi la croissance **d'oxyde interne**. Aucun carbure de surface n'est observé ce qui suggère que le carbone issu de la réaction avec CO passe directement en solution dans le substrat. Par ailleurs, une dissolution d'hydrogène a été observée dans la couche et nous suggérerons que celui-ci provient de H_2 plutôt que de H_2O. Son mécanisme de solubilisation reste néanmoins inconnu.

Un autre résultat important est que **la réactivité du CO est limitée dans le temps et que la vitesse d'oxydation est gouvernée à long terme par la vapeur d'eau dans l'hélium impur**: cette limitation de la réactivité de CO n'est pas due, comme on pourrait le penser, à l'établissement d'une couche compacte qui empêcherait le CO d'atteindre la surface de l'alliage mais à l'appauvrissement des éléments d'alliage à l'interface métal/oxyde. En effet, nous avons montré que, malgré la présence d'une épaisse couche d'oxyde à la surface du Haynes 230® (~1 µm), **CO peut toujours atteindre l'interface métal/oxyde via** des courts-circuits de diffusion. Ce transport est très certainement assuré par **des joints de grains de l'oxyde et/ou des nanocanaux** même si la présence physique de ces derniers n'a pu être démontrée.

Des essais d'exposition sous hélium impur d'alliages modèles ont montré que c'est plus précisément **la diffusion de l'aluminium** dans l'alliage qui, après un temps transitoire, pourrait **réguler la réactivité de CO.**

- ***Stabilité de la couche d'oxyde formée à la surface du Haynes 230® à 950-1000°C sous He impur (5-50 µbar CO, 200 µbar H_2, 0-20 µbar CH_4 et 0,5-5 µbar H_2O)***

A partir d'une température critique T_A, nous avons observé que la couche d'oxyde riche en chrome, préalablement formée en surface de l'alliage à plus basse température (850-900°C), se détruit par réaction avec le carbone en solution dans l'alliage à l'interface métal/oxyde.

Des essais sur des alliages « modèles », avec des teneurs variables d'impuretés dans l'hélium et des étapes de préoxydation différentes (sous hélium impur et sous mélange Ar-H_2O/H_2) ont été

réalisés pour comprendre les paramètres influant sur la réaction et tenter de proposer un mécanisme. Ils ont permis d'aboutir à deux conclusions majeures:

- la température de début de réaction **T_A dépend principalement de la pression partielle en monoxyde de carbone dans l'hélium et de la teneur en chrome à l'interface métal/oxyde** qui fixe l'activité du carbone en solution à cette interface.
- La réaction a lieu à l'interface gaz/métal/oxyde (zone que l'on nomme « point triple ») et nécessite donc **la présence de nanocanaux à travers la couche d'oxyde.**

La réaction mise en jeu implique principalement la chromine et l'on propose de l'écrire:

$$Cr_2O_3 + 3C^{i}_{Solution} \rightarrow 3CO(g)^{int} + 2Cr_{pur} \qquad \text{(IV.6a)}$$

avec $C^{i}_{Solution}$, le carbone en solution à l'interface métal/oxyde en équilibre avec le chrome et les carbures présents à cette même interface.

Le très bon accord entre les T_A expérimentales et les T_A théoriques déduites de notre modèle thermodynamique basée sur la réaction (IV.6a) a été permise grâce à d'excellentes mesures de l'activité en chrome dans les alliages.

Il a été observé que le spinelle Mn-Cr présent dans la partie supérieure de l'oxyde du Haynes 230® est plus stable vis-à-vis du carbone et nécessite des plus hautes températures que la chromine (>30°C environ) pour être réduit. Néanmoins, même s'il ne se réduit pas, cet oxyde n'est plus protecteur à T>950°C car l'évaporation probable de Cr et Mn métalliques rend la couche poreuse et peu adhérente.

L'étape de préoxydation de l'alliage (sous hélium impur ou sous mélange Ar-H_2/H_2O) et des variations des teneurs en impuretés CH_4 et H_2O (de 0 à 20 µbar de CH_4 et jusqu'à 5 µbar de H_2O) dans l'hélium **ne présente pas d'influence significative** sur le déroulement de la réaction: la réaction a toujours lieu et la température critique T_A reste inchangée.

Enfin, nous proposons que la réaction ne nécessite par d'intermédiaires gazeux (H_2O/H_2 ou CO_2/CO) comme cela a pû être proposé dans la littérature mais se déroule via un mécanisme directe solide/solide entre le carbone en solution dans l'alliage et l'oxyde. L'étape limitante devient rapidement, après un temps transitoire, la diffusion du carbone dans l'alliage.

Perspectives scientifiques

Des perspectives d'étude s'offrent à nous afin de répondre à quelques interrogations ayant surgi lors notre travail et pour confirmer certaines propositions émises à la fois pour ce qui est de l'oxydation de l'alliage et en ce qui concerne la destruction de la couche d'oxyde à plus haute température:

- nous avons mis en évidence **la présence d'hydrogène dans la couche d'oxyde**. Il serait intéressant de comprendre le mécanisme d'incorporation de cet élément, et d'identifier notamment qui de H_2 ou H_2O libère de l'hydrogène. Pour cela, nous pourrions effectuer un essai d'oxydation à 900°C du Haynes 230® sous un mélange D_2O/H_2 ce qui devrait permettre d'élucider par analyse SIMS post-essai des échantillons quelle molécule fournit l'hydrogène présent dans l'oxyde. Cette étude présente un intérêt particulier puisque l'incorporation de protons dans l'oxyde peut influer sur sa cinétique de croissance.

- nous avons suggéré la présence de nanocanaux à travers l'oxyde mais n'avons pu, avec notre moyen d'analyse (MEB), les visualiser. **Des analyses de lames minces de la couche par microscopie électronique à transmission (de haute résolution) pourraient être envisagées.**

- la perméabilité de la couche à CO a été mise en évidence. **Il serait maintenant intéressant d'évaluer la perméabilité de la couche à CH_4**. Pour cela, des essais en deux étapes pourrait être entrepris: une première étape d'oxydation sous $He\text{-}H_2O/H_2/CO$ puis une seconde sous $He\text{-}^{13}CH_4/CO$ à 950°C. Une analyse SIMS de la surface devrait permettre de vérifier si du carbone provenant du craquage du méthane est présent sous la couche. Cet essai représente un véritable enjeu industriel car il permettrait de vérifier si la couche d'oxyde « protège » véritablement d'une carburation de l'échantillon.

- L'atmosphère de préoxydation ne semble pas influer significativement sur la réaction de destruction de la couche d'oxyde. Que cela soit après une préoxydation sous He impur et sous un mélange $Ar\text{-}H_2/H_2O$, il semble que des nanocanaux se forment puisque l'on observe, dans les deux cas, une destruction de la couche d'oxyde. **Il serait intéressant de tester l'influence d'une couche faite cette fois-ci sous air** : est-elle moins

perméable aux espèces gazeuses ? est-elle plus protectrice vis à vis de la destruction de la couche d'oxyde?

Perspectives industrielles

Au regard du travail effectué durant cette thèse et de résultats publiés par ailleurs pour l'alliage IN617, on peut conclure qu'un des critères déterminants pour garantir la bonne tenue du matériau candidat dans les conditions VHTR est de fonctionner à une température inférieure à T_A. Par exemple sur la base de notre étude, la température ultime pour le Haynes 230®, sous un mélange d'hélium contenant 50 µbar de CO, 200 µbar de H_2, 0-20 µbar de CH_4 et 0-10 µbar de H_2O serait de 970°C±5°C. Néanmoins, cette température doit être minorée industriellement car elle est fonction de l'activité du Cr à l'interface métal/oxyde, a_{Cr}^{i} qui diminue au fil du temps à cause de la croissance de la couche d'oxyde en surface. On s'expose au risque d'un basculement d'une oxydation « passive » à un comportement de corrosion « actif » (forte décarburation ou carburation). Il convient donc de connaître la valeur de a_{Cr}^{i} stationnaire pour pouvoir ajuster la température limite de fonctionnement en service.
Notre étude montre que des solutions peuvent être suggérées pour repousser T_A vers de plus hautes valeurs. Il est possible d'agir sur deux paramètres différents : soit sur le matériau, soit sur l'atmosphère.

D'un point de vue matériau, il convient d'envisager :

- **d'utiliser des alliages chrominoformeurs à fortes teneurs en chrome** pour augmenter l'activité du chrome dans l'alliage. Néanmoins, le Haynes 230® possède déjà une forte activité en Cr (0,7-0,8 à 950°C) et il semble peu probable que des alliages chrominoformeurs possèdent une activité très supérieure.
- **d'utiliser des alliages n'ayant pas ou très peu de carbone** or cela reste peu envisageable pour des raisons de propriétés mécaniques.
- Enfin, **d'utiliser des alliages aluminoformeurs** dont la couche d'oxyde est très stable en température et ne se détruit pas en dessous de 1000°C. Le souci est que ces alliages présentent de moins bonnes propriétés de fluage que les alliages chrominoformeurs alors que la résistance au fluage est l'un des critères principaux de sélection pour le matériau envisagé. De plus, leur conductivité thermique est moins bonne ce qui pose un problème vis-à-vis d'une application en tant qu'échangeur de chaleur.

Il nous apparait qu'aucune « solution matériau » n'est satisfaisante. L'une des solutions les plus adéquates serait alors de **contrôler l'atmosphère circulant dans l'échangeur thermique du VHTR**. Il faudrait pouvoir ajuster la pression partielle en CO dans l'hélium au dessus de la valeur critique P_{CO}* en fonction de la température de fonctionnement. Dans le choix de la P_{CO} injectée dans le circuit, il conviendrait de tenir compte des évolutions temporelles dues à l'éventuelle diminution de a_{Cr}^{i} provoquée par la croissance de la couche d'oxyde. A titre d'exemple il est possible de fonctionner avec le Haynes 230® jusqu'à une température de 1000°C (en considérant que $\%Cr^{i}$ sous la couche d'oxyde est de 16%) seulement si P_{CO} dans l'hélium est supérieure à 200 µbar. Cette pression est très supérieure à celle utilisée dans les essais de corrosion réalisés durant cette thèse. Avant d'envisager cette solution, il est donc nécessaire d'étudier le comportement du Haynes 230® sous ces fortes pressions de CO et de vérifier que le comportement observé dans la gamme de Pco investiguée ici (<60µbar) est encore valide.

Si tel était le cas, l'un des enjeux technologiques pour l'utilisation du Haynes 230® dans le VHTR serait le contrôle parfait des teneurs en impuretés dans l'hélium (optimisation du système de purification en sortie de coeur).

Références bibliographiques

[ATK79]: A. Atkinson and R. I. Taylor, Philosophical Magazine A39 (1979), 581

[ATK81]: A. Atkinson and R. I. Taylor, Philosophical Magazine A43 (1981), 979

[ATK88]: A. Atkinson, D. W. Smart, Journal of the Electrochemical Society (1988), 2886

[BAL55]: B. G. Baldwin, Journal of the Iron and Steel Institute 179 (1955), 30-36

[BAS87]: S. N. Basu and J. W. Halloran, Oxidation of metals 27 n°3/4 (1987), 143-155

[BER02]: P. Bernard, F. Carré et G. Walgenwitz, RGN International Edition n°4 (août-septembre 2002), 36-44

[BIC66]: E. Bicknese and R. Clark, Transactions of the Metallurgical Society of AIME 236 (1966), 2-9

[BIR83]: N. Birks and G. M. Meier, Introduction to High temperature oxidation of metals (1983)

[BON89]: K. Bongartz, W. J. Quadakkers, R. Schulten and H. Nickel, Metallurgical Transaction A 20A (1989), 1021-1028

[BRE82]: K. G. E. Brenner, Gas Cooled Today, BNES, London (1982), 191-196

[BRE83]: K. G. E. Brenner and L. W. Graham, Nuclear Technology 66 (1983), 404-414

[BRU65]: A. Bruckman and J. Romanski, Corrosion Science 5 (1965), 185

[CAB01]: C. Cabet, *Note technique du CEA NT-SCCME 575* (2001)

[CAP61]: D.Caplan and M. Cohen, Journal of the Electrochemical Society, 108 (1961), 438

[CHE03]: S. Chevalier, G. Strehl, J. Favergeon, F. Desserey, S. Weber, O. Heintz, G. Borchardt and J. P. Larpin, Materials at High Temperatures 20 n°3 (2003), 253-259

[CHR87]: H. J. Christ, U. Künecke, K. Meyer and H. G. Sockel, Materials Science and Engineering 87 (1987), 161-168

[DEF03]: J. Hinfray, C. Abou et V. Minassian, Défi du CEA n°95 avril-mai 2003, 13-25

[FRA82]: F. J. Franck, P. Tambuyser and I. Zubani, Journal of Materials Science 17 (1982), 3057-3065

[GAL01]: A. Galerie, Y. Wouters and M. Caillet, Materials Science Forum 231-8 (2001), 369-372

[GAU04]: J. C. Gauthier, G. Brinkmann, B. Copsey and M. Lecomte, 2nd International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology (2004), 1-13

[GEN06]: D. Genève, D. Rouxel, B. Weber, M. Confente, Materials Science and Engineering A 435-436 (2006), 1-11

[GIB73]: G. B. Gibbs, Oxidation of metals 7 n°3 (1973), 173-200

[GIB77]: G. B. Gibbs and R. Hales, Corrosion Science 17 (1977), 487

[GIB80]: J. M. Gibson and D. W. Dong, Journal of Electrochemical Society 127 (1980), 2722

[GIG69]: C. S. Giggins and F. S. Petit, Trans. AIME 245 (1969), 2495

[GIL77]: J. Gilewicz-Wolter, Oxidation of metals 11 n°2 (1977), 81-90

[GRA76]: L. W. Graham, M. R. Everett, D. Lupton, F. Ridealgh, D. W. Sturge, M. Wagner-Löffler, Proceedings of a Symposium Jülich, IAEA Vienna (1976) 1, 319-352

[GRA90]: L. W. Graham, Journal of Nuclear Materials (1990), 76-83

[GRI85]: H. Grimmer, EIR Report n°555, Swiss Federal Institute for Reactor Research (1985), 55-62

[GUE03]: L. Guétaz, D. Vincent, J-P. Millier, R. Couturier, J-M. Gentzbittel, *Rapport technique DTEN/DR/2003/072* (2003)

[GUE04]: L. Guétaz, D. Vincent, D. Venet, R. Couturier, J-M. Gentzbittel, *Rapport technique DTEN/DR/2004/070* (2004)

[GUE05]: L. Guétaz, C. Genevois, D. Vincent, D. Venet, R. Couturier, J-M. Gentzbittel, *Rapport technique DTEN/DR/2005/04* (2005)

[HAN02]: M. Hänsel, W. J. Quadakkers and D. J. Young, Oxidation of Metals 59 n°3/4 (2003), 285-301

[HAR57]: E.W. Hart, Acta Metallurgica 5 (1957), 597

[HAR61]: L. G. Harrison, Transactions of the Faraday Society 57 (1961), 1191-1199

[HIL79]: K. Hilpert, H. Gerads and D. F. Lupton, Journal of Nuclear Materials 80 (1979), 126-131

[HIR81]: T. Hirano, H. Araki, H. Yoshida, Journal of Nuclear Materials 97 (1981), 272-280

[HOL06]: G.R. Holcomb and D.E Alman, Scripta Materialia (2006), 1821-1825

[HOL94]: A. Holt and P. Kofstad, Solid State Ionics 69 (1994), 127-143

[HOU97]: P. Hou, Oxidation of Metals (1997), 595-605

[HSC40]: HSC thermodata software version 4.0

[JDG84a]: G. Sainfort, Les joints de grains dans les matériaux, Ecole d'été de Métallurgie Physique, Carry le Rouet 20-28 septembre 1984, les Editions de Physique, 3

[JDG84b]: M. Guillope, Les joints de grains dans les matériaux, Ecole d'été de Métallurgie Physique, Carry le Rouet 20-28 septembre 1984, les Editions de Physique, 139

[KAT97], U. R. Kattner, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society (JOM) 12 (1997), 14-19

[KLA01]: D. L. Klarstrom, Material Design approaches and experiences (2001), 297-307

[KOF85]: P. Kofstad, Oxidation of metals 24 n°5/6 (1985), 265-276

[KOF88]: P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, 1988.

[KOF95]: P. Kofstad, Oxidation of Metals 44 n°1/2 (1995), 3-25

[KRO81]: K. Krompholz, J. Ebberink and G. Menken, Proceedings of the 8th International Congress on Metallic Corrosion, Mainz II, (1981), 1613-1621

[KUB79]: O. Kubaschewski and C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition (Pergamon Press) (1979)

[KYU00]: H. Kyung and C. K. Kim, Materials Science and Engineering B76 (2000), 173-183

[LEC63]: A. D. Le Claire, Journal of Applied Physics 14 (1963), 351

[LEV86]: M. Levy, P. Farell and F. S. Petit, Corrosion NACE 42 (1986), 708

[LIA06A]: L. Jian, P. Jian, X. Guangyuan, W. Shunxu, X. Jianzhong, Journal of Power Sources 157 (2006), 368-376

[LIA06B]: L. Jian, P. Jian, H. Bing and G. Xie, Journal of Power Sources 159 (2006), 641-645

[LOB91]: R. E Lobnig, H. P. Schmidt, K. Hennesen, and H. J. Grabke, Oxidation of Metals (1991), 81-93

[LUP80]: D. F. Lupton, Report JUL-1639 Kernforschungsanlage Jülich GmbH IRW (1980)

[MAR04]: L. Marchetti, Rapport de stage DEA (2003)

[MAR73]: Y. Maru, Y. Kuramashu, Y. Awakura and Y. Kondo, Metallurgical Transactions 4 (1973), 2591-2598

[MAZ73]: F. N. Mazandarany and R. D. Pehlke, Metallurgical Transaction A 4(9) (1973), 2067-2076

[MIS97]: Y. Mishin, Chr. Herzig, J. Bernardini, and W. Gust, International Materials Reviews 42 n°4 (1997), 155-178.

[MOU77]: P. Moulin, A. M. Huntz, G. Beranger and P. Lacombe, Scripta Metallurgica 11 (1977), 533

[MRO80]: S. Mrowec, Defects and diffusion in solids : an introduction, Materials Science Monographs 5, Edition Elsevier (1980)

[NOR90]: T. Norby, Solid State Ionics 40/41 (1990), 857-862

[NOR93]: T. Norby, Journal de Physique IV Colloque C9 3 (1993), 99-106

[OPI04]: E. J. Opila, Materials Science Forum 461-464 (2004), 765-774

[PEI78]: P. A. J. Peignier and H. P. Degisher, Report n° 3013 (Osterreichische Studiengesellschaft für Atomenergie) (1976)

[PHI85]: Diffusion et transport de matière dans les solides, Jean Philibert, Monographie de Physique, Les Editions de Physique (1985)

[PIN96]: B. A. Pint, Oxidation of Metals 45 (1996), 1

[POP06]: D. Pop and K. Wolski, Applied Surface Science 253 (2006), 2244-2250

[QUA84]: W. J. Quadakkers and H. Schuster, Nuclear Technology 66 (1984), 383-391

[QUA85a]: W. J. Quadakkers and H. Schuster, Werkstoffe und Korrosion 36 (1985), 141-150

[QUA85b]: W. J. Quadakkers, Werkstoffe und Korrosion 36 (1985), 335-347

[QUA96]: W. J. Quadakkers, J. F. Norton, S. Canetoli, K. Schuster and A. Gil, Proceedings of the 3rd Conference of Microscopy of Oxidation (1996), 609

[RAH84]: A. Rahmel, G. C. Wood, P. Kofstad and D. L. Douglass, Oxidation of metals 23 n°5/6 (1985), 301-305

[RAO71]: Y. K. Rao, Metallurgical Transactions 2 (1971), 1439-1447

[RAY84]: G. Raynaud and R. Rapp, Oxidation of Metals 21 (1984), 89

[ROB88]: J. Robertson and M. I. Manning, Materials Science and Technology 4 (1988), 1064

[ROS87]: E. Ross and W. Sims, *Superalloys II* John Wiley and Sons, edited by Sims, Stoloff and Hagel, 111

[SAR00]: Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique, P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, Monographie de Materialogie EDP Sciences (2000), 187-189

[SHI81]: Y. Shida, G. C. Wood, F. H. Stott, D. P. Whittle and B. D. Bastow, Corrosion Science 21 n°8 (1981), 581-597

[SHI82]: M. Shindo and T. Kondo, Proceedings in the Conference on Gas Cooled Reactors Today 2 (British Nuclear Energy Society, London) (1982), 179-184

[SHI84]: M. Shindo and T. Kondo, Nuclear Technology 66 (1984), 429-438

[SHI86]: M. Shindo, W. J. Quadakkers and H. Schuster, Journal of Nuclear Materials (1986), 94-105

[SHI92]: Y. Shida and T. Moroishi, Corrosion Science 33 n°2 (1992), 221-224

[SIM91]: M. T. Simnad, The early history of high temperature helium gas-cooled nuclear power reactor, Energy 16 n°1/2 (1991), 25-32

[SIN80]: P. Singh and N. Birks, Werkstoffe und Korrosion 31 (1980), 682-688

[SOU06]: M. Soustelle, Cinétique Hétérogène 1 Edition Hermes France Lavoisier (2006)

[SSO02]: SGTE, Scientific Group Thermodata Europe Database version 2

[STR69]: P. K Strangway, H. O. Lien and H. U. Ross, Canadian Metallurgical Quaterly 8 n°2 (1969), 235-244

[STR70]: J. Stringer, Corrosion Science 10 (1970)

[STR89]: M. F. Stroosnijder and W. J. Quadakkers, Corrosion Science 29 n°9 (1989), 1059-1072

[TAL73]: R. L. Tallman and E. A. Gulbransen, Journal of the Electrochemical Society 120 (1973), 769

[TAW84]: H. M. Tawancy, D. L Klarstrom, and M. F. Rotham, Journal of Metals 36 (1984), 58-62

[TAW92]: H. M. Tawancy, Journal of Materials Science 27 (1992), 6481

[TAW96]: H. M. Tawancy, Oxidation of Metals 45 n°3/4 (1996), 323-348

[TEC93]: Techniques de l'Ingénieur, P 2 2715 « Spectroscopie de décharge luminescente »

[THE00]: Thermo-Calc version Q : Foundation for Computational Thermodynamics, Stockholm, Sweden, Copyright (1993, 2000)

[TOM89]: L. Tomlison and N. J. Cory, Corrosion Science 29 n°8 (1989), 839

[TSA96]: S. C. Tsai, A. M. Huntz and C. Dolin, Materials Science and Engineering A 212 Issue (1996), 6-13

[WAL66]: P.L Walker, L.G Austin and S. P. Nandi, Chemistry and Physics of Carbon (edition P. L Walker), vol 2 (1966), 257

[WAR86]: M. R. Warren, High Temperature Technology 4 n°3 (1986), 119-130

[WOL88]: I. Wolf, H. J. Grabke and P. Schmidt, Oxidation of metals 29 n°3/4 (1988), 289-306

[WOU96]: Y. Wouters, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (1996)

[YOU95]: D. J. Young and S. Watson, Oxidation of metals 44 n°1/2 (1995), 235-264

[ZHE94]: X. G. Zheng and D. J. Young, Oxidation of metals 42 n°3/4 (1994), 163-190

Publications et présentations orales

Les résultats obtenus durant cette thèse ont fait l'objet d'articles scientifiques, de nombreuses présentations orales dans des congrès nationaux et internationaux et de posters dont vous trouverez les références ci-dessous.

1. Articles

- **High temperature corrosion of a nickel base alloy by helium impurities**

F. Rouillard, C. Cabet, K. Wolski, A. Terlain, M. Tabarant, M. Pijolat, F. Valdivieso, ***Journal of Nuclear Materials 362 Issue 2/3 (2007), 248-252.***

- **Oxide formation and stability on a nickel base alloy at high temperature in impure helium**

F. Rouillard, C. Cabet, K. Wolski, M. Pijolat, ***Oxidation of Metals 68 n°3/4 (2007) 133-148.*** .

- **High temperature reactivity of two HTR alloys in impure helium**

C. Cabet, J. Chapovaloff, F. Rouillard, D. Kaczorowski, K. Wolski, M. Pijolat, soumis dans ***Journal of Nuclear Materials*** sous presse.

- **Gas Cooled Reactor: Corrosion behaviour of a high strength nickel base alloy**

F. Rouillard, C. Cabet, K. Wolski, A. Terlain, ***Proceeding in the congress of the European Federation of Corrosion 2005.***

- **High temperature corrosion of two structural nickel base alloys in the primary coolant helium of a VHTR**

C. Cabet, J. Chapovaloff, F. Rouillard, D. Kaczorowski, K. Wolski, F. Valdivieso, M. Pijolat, A. Terlain, P. Combrade, E. Wallé, ***Proceeding in the congress HTR2006, October 1-4, 2006, Johannesburg, South Africa.***

2. Présentations orales

- **36èmes Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène**, Limoges-France, 7-8 avril 2005.
- **Atelier GEDEPEON-NOMADE**, Montrouge-France, 21-22 novembre 2005.
- **EUROCORR 2005 Conference**, Lisbonne-Portugal, 4-8 septembre 2005 **avec article dans les actes de congrès.**

- **37èmes Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène**, Dijon-France, 6-7 avril 2006.
- **European Material Research Society 2006 Spring Meeting (EMRS)**, Symposium Nuclear, Nice-France, 29 mai-2 juin 2006 **avec article dans les actes de congrès.**
- 1st International Topical Seminar : **Coolants and Innovative Reactor Technologies**, Aix en Provence-France, 27-28 novembre 2006.
- **NACE CORROSION 2007,** Symposium Passivity and Localized Corrosion, Nashville-USA, 11-15 Mars 2007.
- **38èmes Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène**, Grenoble-France, 29-30 mars 2007.

3. Poster

- 5ème journée scientifique de la DEN/DANS du CEA, 23 juin 2005.
- 6ème journée scientifique de la DEN/DANS du CEA, 7 juin 2006.
- **Gordon Research Conference 2007** session **High Temperature Materials**, New London - New Hampshire-USA, 29 juillet - 2 août 2007.

4. Prix

- **2ème prix au Graduate Student Award** du symposium Nuclear du congrès E-MRS IUMRS ICEM 2006, Nice.
- **Prix Jean Besson 2007** des 38èmes Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène, Grenoble, 29-30 mars 2007.

Annexe A

Etude par Microscopie Electronique à Transmission des carbures présents dans le Haynes 230® à l'état de réception et après vieillissement thermique à haute température sous He impur et sous vide

Les analyses MET présentées dans cette annexe ont été réalisées dans deux laboratoires dans le cadre de différents projets :

- Les analyses des carbures après un maintien à 900°C pendant 25 h sous He impur ont été réalisées dans le cadre de ma thèse. Les observations ont été effectuées à ***l'Université Paul Sabatier de Toulouse par M. C. Lafont (laboratoire CIRIMAT).***
- Les analyses des carbures dans le Haynes 230® à l'état de réception et après des maintiens de plus longues durées sous vide (850°C-1000h et 4000h, 950°C-1000h et 5000h) se sont déroulées ***au DTEN/S3ME du CEA de Grenoble***. Les résultats ont fait l'objet de trois rapports : [GUE03] [GUE04] [GUE05].

1. Etat de réception

L'alliage contient, à l'état de réception, de gros carbures répartis dans les grains. Les analyses par EDS effectuées sur un microscope en transmission ont montré que ces carbures sont riches en tungstène et contiennent du chrome et du nickel. Vu leur forte épaisseur, il n'a pas été possible d'obtenir de clichés de diffraction mais il s'agit très probablement de carbure de type M_6C. Leur structure est probablement du type Ni_3W_3C [TAW92]. La composition des carbures M_6C, présentée dans le tableau A.1, est proche de la stoechiométrie $(Ni_{1,9}Fe_{0,1}Cr_{1,6}Si_{0,2})(W_{1,6}Mo_{0,6})C$ trouvée dans la référence [GRI85].
L'observation des joints de grains par MET révèle la présence de petits carbures (figure A.1). Les analyses par EDS et par diffraction électronique montrent que ces carbures sont riches en Cr et qu'ils sont du type $M_{23}C_6$. Ces carbures sont néanmoins en très faible quantité à l'état de réception de l'alliage (figure A.2) [GUE03].

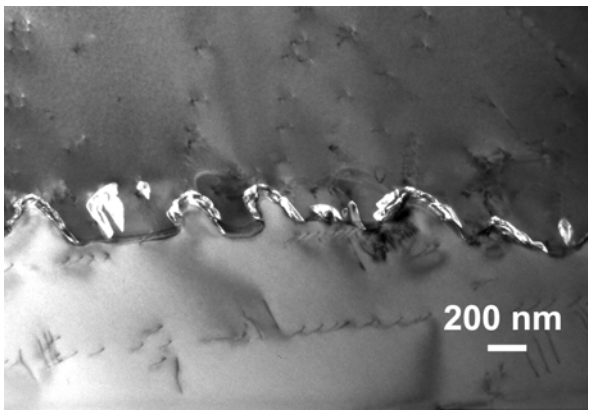


Figure A.1 : Alliage Haynes 230® à l'état de réception.
Joint de grains dentelés contenant des carbures (en clair) riches en Cr de type $M_{23}C_6$.

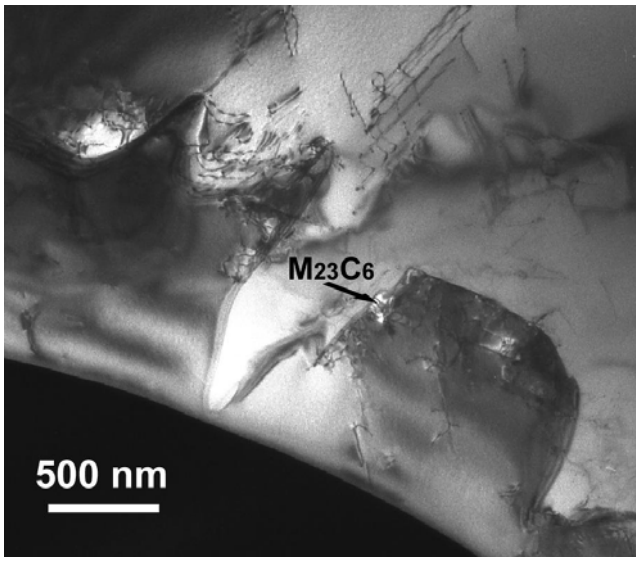


Figure A.2 : Alliage Haynes 230® à l'état de réception. Joints de grains observés par MET Peu de carbures de type $M_{23}C_6$ ont pu être mis en évidence le long des joints de grains.

La composition moyenne des carbures M_6C et $M_{23}C_6$ est présentée dans le tableau A.1.

% atomique	Ni	Cr	W	Mo	Fe
M_6C	36	27	**30**	6	1
$M_{23}C_6$	14	**74**	8	4	/
matrice	68	27	3	1	2

Tableau A.1 : Alliage Haynes 230® à l'état de réception. Composition atomique moyenne des carbures et de la matrice (sans le carbone).

2. Après un maintien à 900°C pendant 25 h sous He impur (essai He-ox-25a)

L'analyse du Haynes 230® après un maintien à 900°C pendant 25 h sous He impur (essai He-ox-25a, voir tableau II-ox) montre une abondante précipitation de carbures riches en Cr de type $M_{23}C_6$ à cœur des grains de l'alliage (figure A.3), dans les joints de grains (figure A.4) et en périphérie des gros carbures originels M_6C (figure A.5). Leur nature a été révélée par diffraction électronique. Le tableau A.2 compare les distances inter-réticulaires des carbures $M_{23}C_6$ calculées à partir des clichés de diffraction au MET et celles obtenues par Carine® pour les carbures $Cr_{23}C_6$ (paramètre de maille = 1,066 nm).

Famille de plans	{200}	{111}	{220}	{113}	{331}	{422}	{442}
d ($M_{23}C_6$) (Angstrom)	5,6	6,3	4	3,3	2,5	2,3	1,9
d($Cr_{23}C_6$) (Angstrom) par Carine®	5,3	6,2	3,8	3,2	2,4	2,2	1,8

Tableau A.2 : Comparaison entre les distance inter réticulaires calculées par Carine® pour $Cr_{23}C_6$ et celles obtenues par analyse des clichés de diffraction au MET sur les carbures $M_{23}C_6$ formés dans le Haynes 230® après un maintien à 900°C pendant 25 h sous He impur.

D'après le tableau A.2, comme on pouvait s'y attendre, l'insertion des gros atomes W et Mo dans les carbures provoque une expansion du paramètre de maille (>1,1 nm).

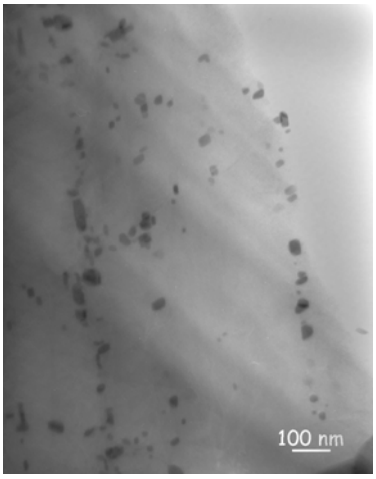


Figure A.3 : Fins carbures $M_{23}C_6$ à cœur du grain de l'alliage après un maintien à 900°C pendant 25 h sous He impur. Les précipités de petites tailles (15 à 50 nm) semblent orientés dans le sens de laminage.

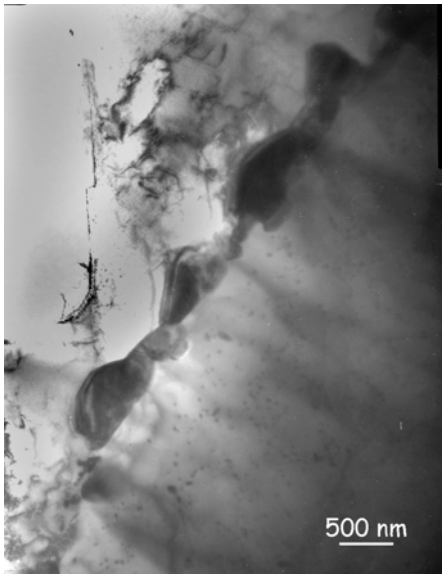
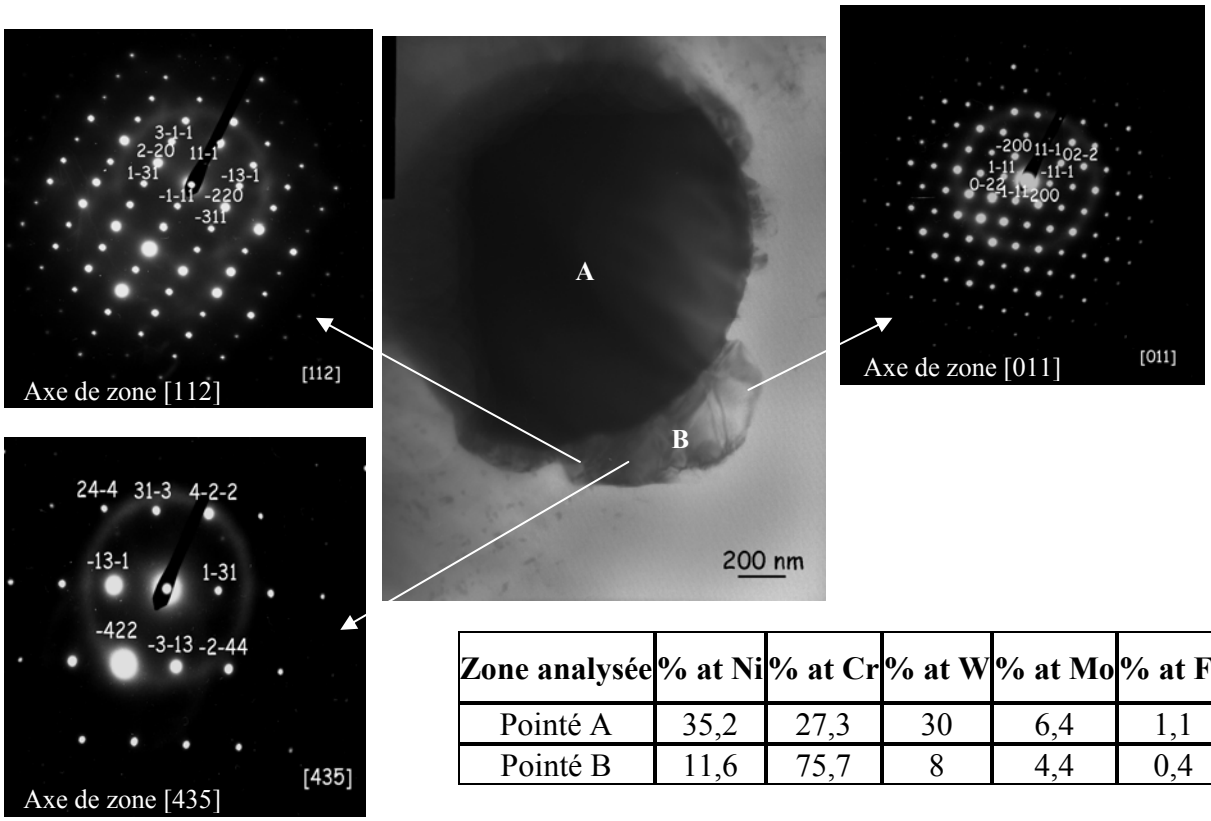


Figure A.4 : Carbures $M_{23}C_6$ au joint de grains de l'alliage après un maintien à 900°C pendant 25 h sous He impur.



Zone analysée	% at Ni	% at Cr	% at W	% at Mo	% at Fe
Pointé A	35,2	27,3	30	6,4	1,1
Pointé B	11,6	75,7	8	4,4	0,4

Figure A.5 : Carbures $M_{23}C_6$ à la périphérie d'un gros carbure originel M_6C riche en W après un maintien à 900°C pendant 25 h sous He impur. Trois clichés de diffraction du carbure B selon trois axes de zone sont présentés ainsi qu'une analyse EDS de la composition des carbures A et B.

Les trois clichés de diffraction présentés sur la figure A.5 permettent de confirmer que les carbures accolés au carbure M_6C sont du type $M_{23}C_6$.

La présence de carbures $M_{23}C_6$ autour des M_6C s'explique probablement par une dissolution lors du vieillissement d'une partie des M_6C qui en libérant du carbone favorise la précipitation des $M_{23}C_6$ [ROS87] (voir figure A.6).

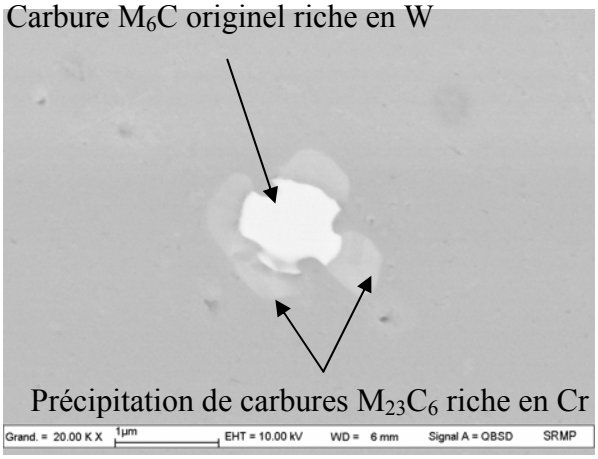


Figure A.6 : Carbure M_6C entouré de carbures $M_{23}C_6$ à cœur du Haynes 230® après maintien à 900°C pendant 20 h.

3. Après des vieillissements de longues durées sous vide à 850°C et 950°C [GUE03] [GUE04] [GUE05]

Des analyses par MET de la microstructure du Haynes 230® ont été effectuées après vieillissement sous vide primaire, à 850°C pendant 1000h et 4000h et à 950°C pendant 1000h et 5000h.

De nouveau, on observe pour chaque température de vieillissement et chaque durée de maintien, la précipitation de carbures riches en Cr de type $M_{23}C_6$ dans le cœur des grains, dans les joints de grains de l'alliage et autour des gros carbures M_6C. Quelque soit la température de vieillissement, la microstructure de l'alliage observée ne varie pas avec le temps de maintien.

La figure A.7 présente la précipitation de carbures $M_{23}C_6$ à la périphérie des gros carbures M_6C après un vieillissement à 850°C.

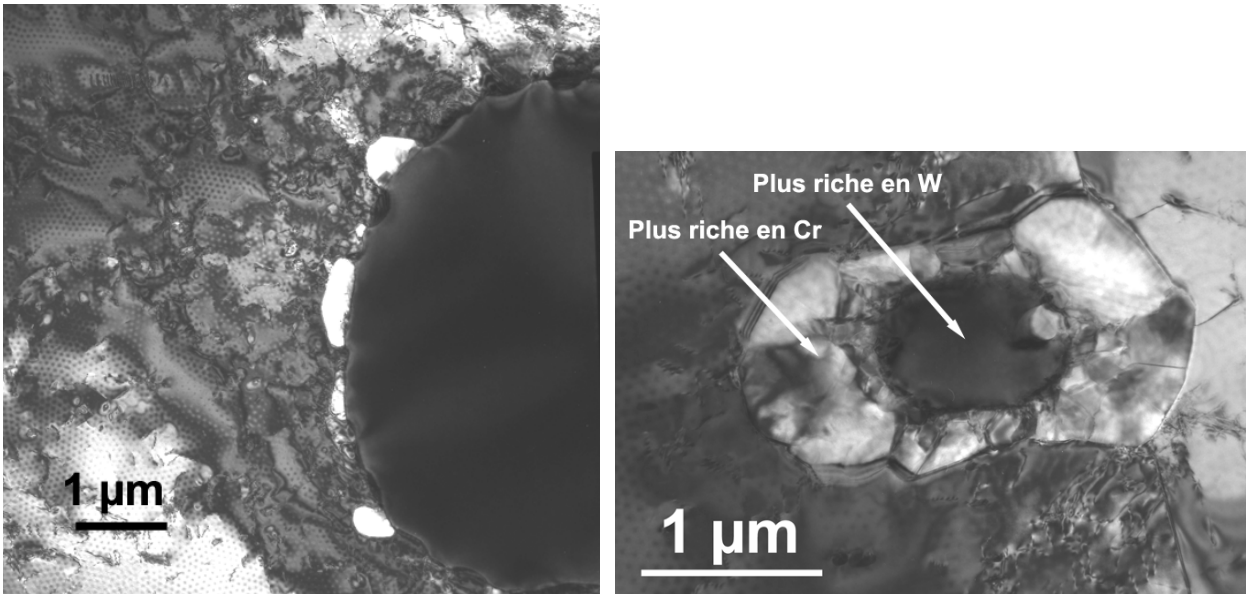


Figure A.7 : Précipitation de carbures $M_{23}C_6$ riches en Cr autour d'un gros (à gauche) et d'une petit (à droite) carbure M_6C riche en W après vieillissement sous vide primaire à 850°C pendant 1000 h.

REFERENCES

[GRI85]: H. Grimmer, EIR Report n°555, Swiss Federal Institute for Reactor Research (1985), 55-62

[GUE03]: L. Guétaz, D. Vincent, J-P. Millier, R. Couturier, J-M. Gentzbittel, *Rapport technique DTEN/DR/2003/072* (2003)

[GUE04]: L. Guétaz, D. Vincent, D. Venet, R. Couturier, J-M. Gentzbittel, *Rapport technique DTEN/DR/2004/070* (2004)

[GUE05]: L. Guétaz, C. Genevois, D. Vincent, D. Venet, R. Couturier, J-M. Gentzbittel, *Rapport technique DTEN/DR/2005/04* (2005)

[ROS87]: E. Ross and W. Sims, *Superalloys II* John Wiley and Sons, edited by Sims, Stoloff and Hagel, 111

[TAW92]: H. M. Tawancy, Journal of Materials Science 27 (1992), 6481

Annexe B

Description des montages expérimentaux

CORALLINE et CORINTH

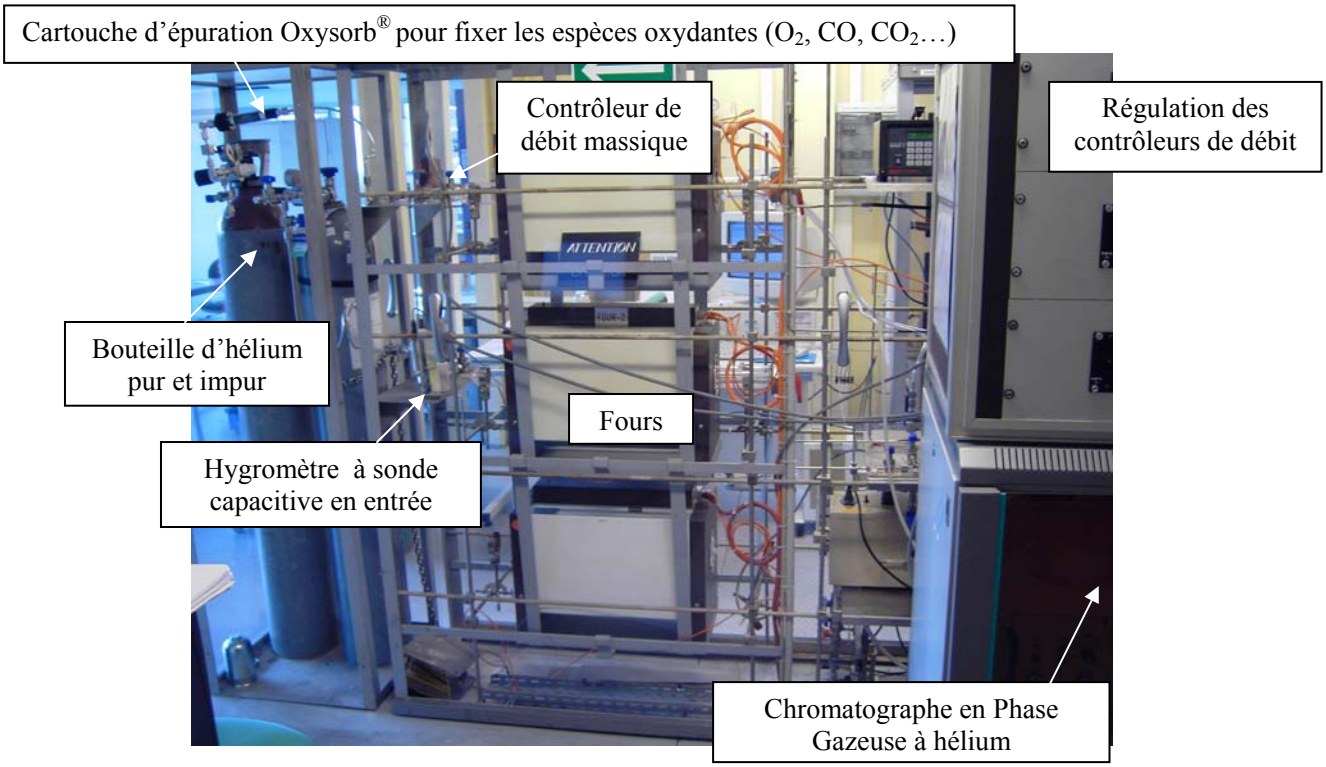


Figure B.1 : Installation CORALLINE

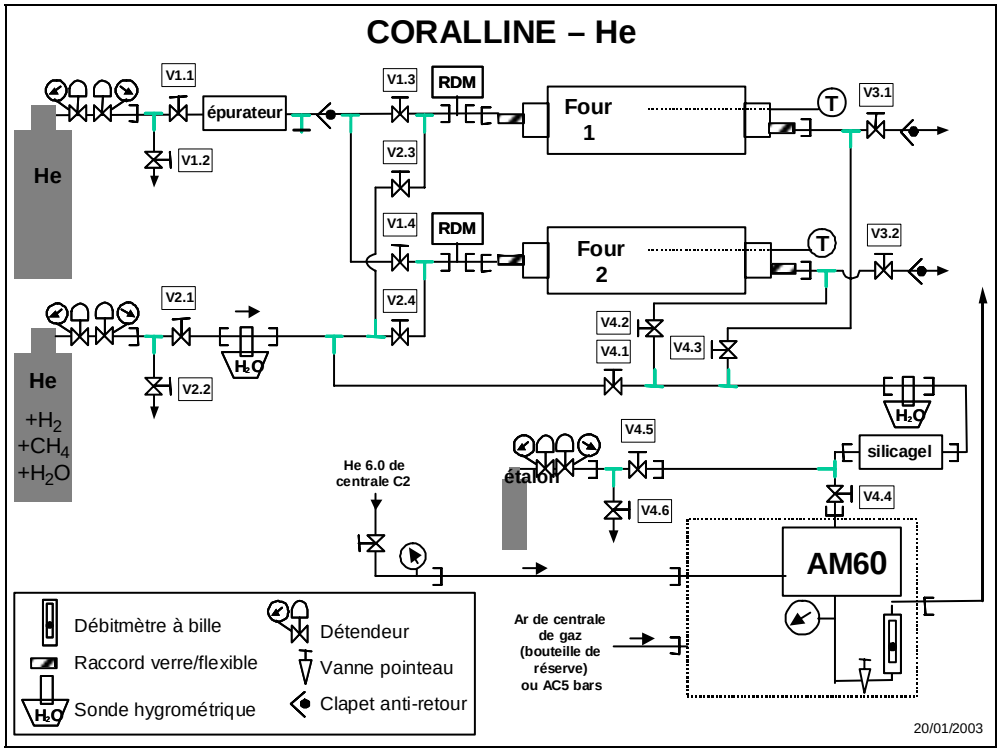


Figure B.2 : Schéma du montage CORALLINE

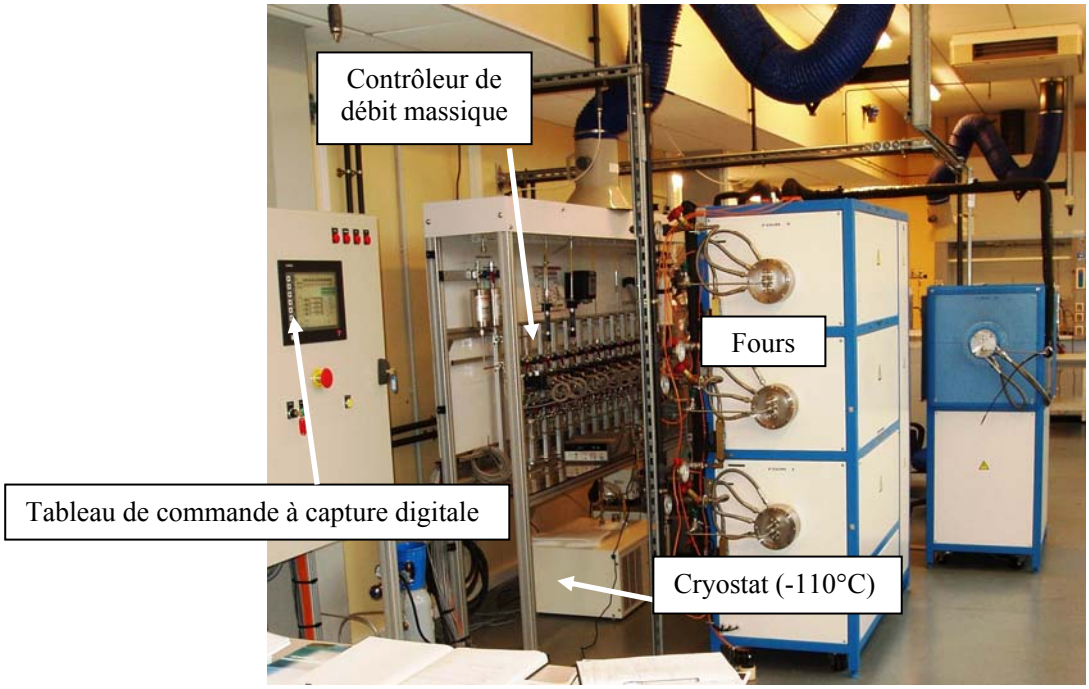


Figure B.3 : Installation CORINTH vue de devant

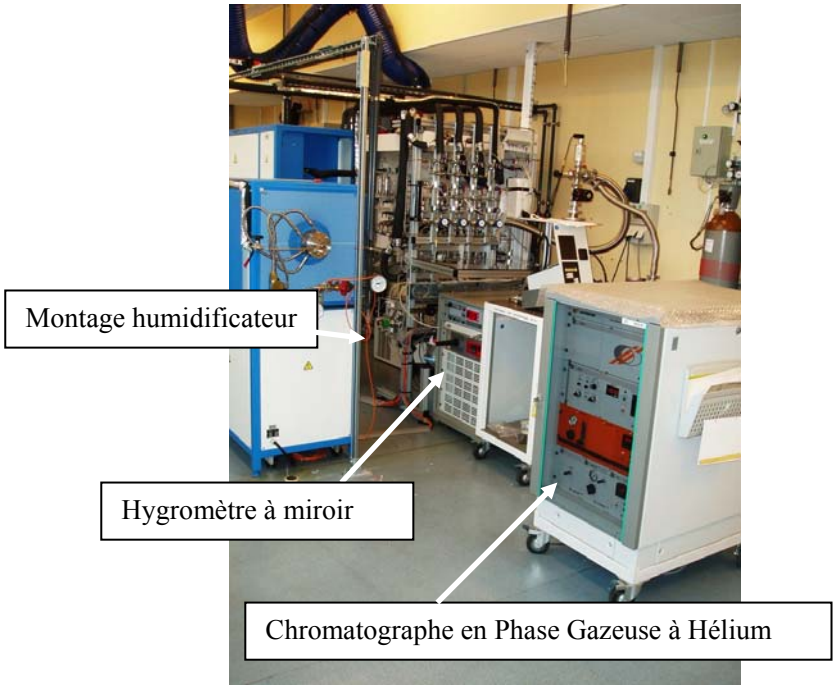


Figure B.4 : Installation CORINTH vue de derrière

Annexe C

Hydrodynamique de l'installation expérimentale

CORALLINE

1. Détermination du régime de transport de la phase gazeuse dans le réacteur CORALLINE et CORINTH

Calcul du nombre de Reynolds dans le réacteur :

Le nombre de Reynolds est défini par l'expression [SAR00] : $Re = \frac{\rho \times u \times L}{\eta}$

Avec : ρ = densité de l'hélium

u = vitesse linéaire du gaz

L = longueur spécifique (= diamètre du réacteur) = 5,5 10^{-2} m

η = viscosité dynamique du gaz

On a $u = \frac{D}{\pi \times \frac{L}{2}^2}$ avec D = débit du gaz (m^3/s)

Pour un débit de 10L/h, on a **u = 12.10^{-4} m/s**

η est donnée par l'expression : $\eta = \frac{1}{3\sqrt{2} \times \sigma} \times \sqrt{\frac{8km}{\pi} \times T}$

Avec :

k = constante de Boltzmann = 1,382.10^{-23} $J.K^{-1}$

m = masse d'une molécule de He = 6,65.10^{-27} kg

T = température du réacteur = 1223 K

σ = section efficace de collision des molécules de gaz

σ est donnée par l'expression : $\sigma = 4\pi r^2$

avec r = rayon d'une molécule de gaz de He = 1,33.10^{-10} m

d'où σ = 2.2.10^{-19} m^2

Donc **η=1,8.10^{-5} $kg.m^{-1}.s^{-1}$**

ρ est donnée par l'expression : $\rho = \frac{M \times P}{RT}$

avec :

M = masse molaire d'une mole d'He = 4.10^{-3} kg/mol

P = pression du gaz dans le réacteur = 10130 Pa

R = constant des gaz parfaits = 8,314

D'où $\rho = \mathbf{4.10^{-3}\ kg/m^3}$

Donc finalement,

Re = 0,01 < < 2000 donc le régime est laminaire

2. Calcul du rapport du nombre de molécules oxydantes consommées par les échantillons sur le nombre de molécules oxydantes totales passant dans le réacteur

Pour le calcul, nous prendrons la composition moyenne : P_{CO} = 50 µbar et P_{H2O} = 2 µbar

Soit :

J_{H20} = flux de molécules de H_2O qui passe dans le réacteur (mol/s) durant l'essai

J_{CO} = flux de molécules de CO qui passe dans le réacteur (mol/s) durant l'essai

D = débit d'hélium impur (L/h) = 10 L/h

V_m = volume d'une mol de gaz = 24 L/mol

A = aire des deux échantillons = 14,6 cm^2

n_O = nombre de mol d'oxygène ayant circulé dans le gaz pendant l'essai d'oxydation

n_O^{oxyde} = nombre de mol d'oxygène présent dans l'oxyde après l'essai d'oxydation

ρ = densité de Cr_2O_3 (g/cm^3) = 5,2 g/cm^3

M = masse molaire de Cr_2O_3 (g/mol) = 152 g/mol

On a :

$$J_{H2O} = P_{H2O} \times \frac{D}{V_m \times 3600} = 2{,}3.10^{-10}\ \text{mol/s}$$

et

$$J_{CO} = P_{CO} \times \frac{D}{V_m \times 3600} = 5{,}8.10^{-9}\ \text{mol/s}$$

d'où $J_{total} \cong 6.10^{-9}$ mol/s

Pour un essai durant 25 h, cela correspond finalement à : $n_O = \mathbf{5{,}4\ 10^{-4}\ mol}$

L'observation de la couche d'oxyde formée à la surface des échantillons de Haynes 230® montre une couche d'épaisseur maximale e = 1 µm (voir chapitre III) d'où :

$$n_O^{oxyde} = \frac{3 \times A \times e \times \rho}{M} = \mathbf{1{,}5.10^{-4}\ mol}$$

Finalement on a $\frac{n_O^{oxyde}}{n_O} = 30\%$ **donc le flux des espèces gazeuses n'est pas globalement limitant pour la formation de la couche d'oxyde.** Ce résultat est confirmé par l'homogénéité de l'épaisseur de la couche d'oxyde observée sur les échantillons après les différents essais. Néanmoins, il s'agit d'un calcul global et il ne garantit pas ***qu'à chaque instant*** le flux des espèces gazeuses n'est pas limitant notamment en début d'essai où la vitesse de réaction d'oxydation est la plus rapide.

Annexe D

Analyse XPS d'un échantillon de Haynes 230® ayant subi une montée en température à 950°C (1°C/min) sous He pur

CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/LRSI avec la collaboration de F. Miserque

1. Conditions d'analyse

Cette étude a été réalisée au *DEN/DPC/SCP/LRSI* par F. Miserque avec un spectromètre de type VG ESCALAB 220i XL. La source de rayons X est de type Mg-Kα non-monochromatée avec une énergie incidente de 1253,6 eV. La puissance utilisée est de 20 mA × 15 kV soit 300 W. La surface analysée est de l'ordre de 6 × 7 mm^2. Cette source de rayons X a été utilisée afin d'éviter les interférences entre les pics photoélectriques et les pics Auger de certains éléments. Une seule zone par échantillon a été analysée.

Cette technique d'analyse permet de déterminer la composition chimique d'un matériau sur les quelques premiers nanomètres de matière. Une analyse semiquantitative des éléments présents peut-être donnée, avec une précision d'une dizaine de pourcent (% atomique). Après traitement et recomposition des pics photoélectriques complexes, le degré d'oxydation des éléments peut être déterminé.

2. Echantillons analysés

Deux échantillons de Haynes 230® ont été caractérisés :

- référence : témoin poli.
- oxydé : échantillon ayant subi une montée en température à 950°C (1°C/min) sous hélium 5.5 épuré.

3. Résultats

La Figure D.1 montre les spectres généraux (spectre à basse résolution) des deux échantillons d'alliage HAYNES 230®. On remarque bien évidemment la présence majoritaire de nickel dans le cas de l'échantillon de référence. L'aluminium, le silicium, le chrome et le manganèse, pratiquement pas ou peu visibles dans le cas de l'échantillon de référence, sont présents pour l'échantillon oxydé. Le tungstène est également observé. Le carbone provient de la contamination de surface due au contact avec l'atmosphère. Chacun de ces éléments fait l'objet d'une acquisition à haute résolution.

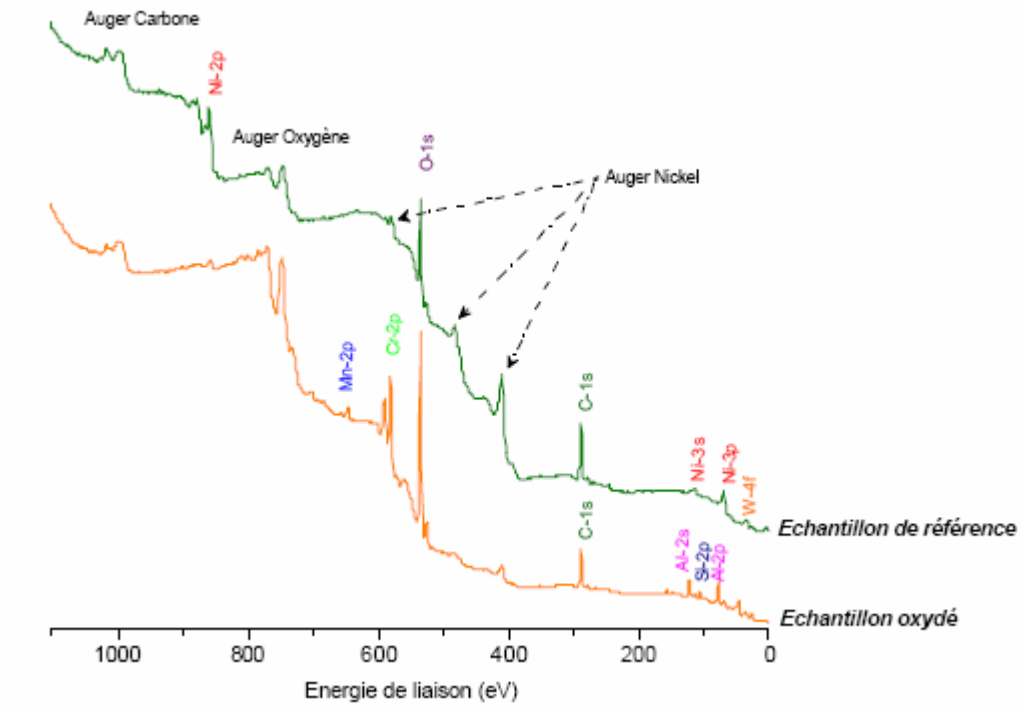


Figure D.1 : Spectres généraux des échantillons d'alliage HAYNES 230®.

- Analyse des niveaux Ni-2p :

Le spectre du niveau Ni-$2p_{3/2}$ de l'échantillon de référence est présenté en Figure D.2. On constate la présence de deux contributions : la première contribution est située à 852,5 eV (corrigé de l'effet de charge à l'aide du pic C-*1s* fixé à 285,0 eV) et correspond au nickel sous forme métallique. La seconde contribution se trouve à 856,0 eV et est attribuée aux formes chimiques Ni_2O_3 ou $Ni(OH)_2$. Le pic à plus haute énergie de liaison (≅ 861,6 eV) est un pic de type satellite « shake-up » accompagnant le pic photoélectrique de Ni_2O_3. La présence de nickel métallique montre que l'épaisseur de la couche d'oxyde dans le cas de l'échantillon de référence est inférieure à la profondeur d'analyse de la méthode (≅ 8 – 10 nm). Le nickel est nettement moins visible dans le cas de l'échantillon oxydé. Cependant, malgré un rapport signal sur bruit rendant la recomposition du spectre difficile, les espèces chimiques du nickel présentes pour l'échantillon oxydé semblent être les mêmes que pour l'échantillon de référence.

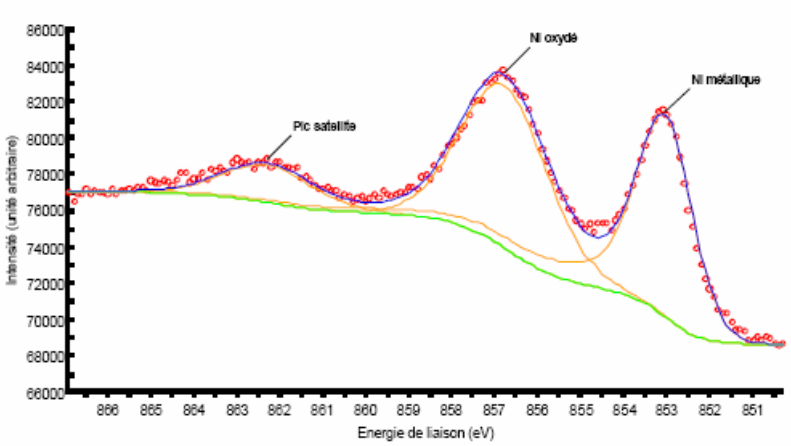


Figure D.2 : Spectre du niveau Ni-2$p_{3/2}$ de l'échantillon d'alliage HAYNES 230® de référence (spectre non corrigé de l'effet de charge).

- Analyse du niveau Al-2s :

L'aluminium n'est pas détecté pour l'échantillon de référence. **Pour l'échantillon oxydé, on remarque, par contre, la présence d'aluminium** (Figure D.3). Une seule contribution est observée à 120,0 eV. Cette contribution est attribuée à de l'aluminium à l'état de valence III, **probablement sous forme Al_2O_3.**

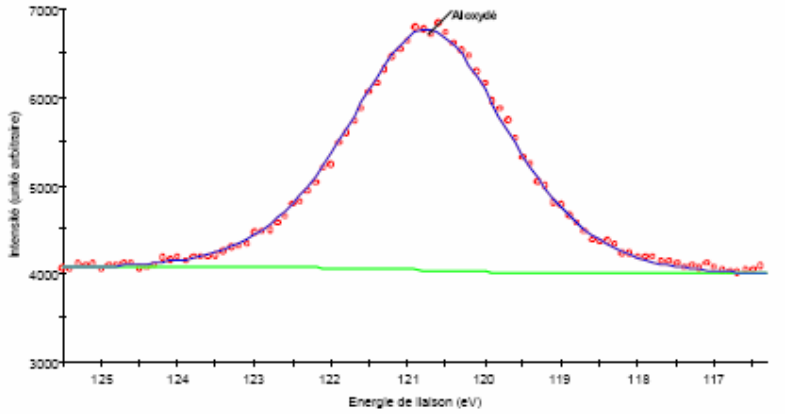


Figure D.3 : Spectre du niveau Al-2s de l'échantillon d'alliage HAYNES 230® oxydé (spectre non corrigé de l'effet de charge).

- Analyse des niveaux W-4f :

Le tungstène est observé sur les deux échantillons analysés. On constate deux contributions, identiques pour les deux échantillons (Figure D.4). La première contribution, dont les pics sont situés respectivement à 31,0 eV et 33,3 eV pour les niveaux $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$, est attribuée au tungstène sous forme métallique. La seconde composante, à plus haute énergie de liaison (à 35,3

et 37,3 eV, respectivement pour les niveaux $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$, correspond à du tungstène à l'état de valence VI sous forme WO_3. Les proportions des contributions métal et oxyde sont proches pour les deux échantillons.

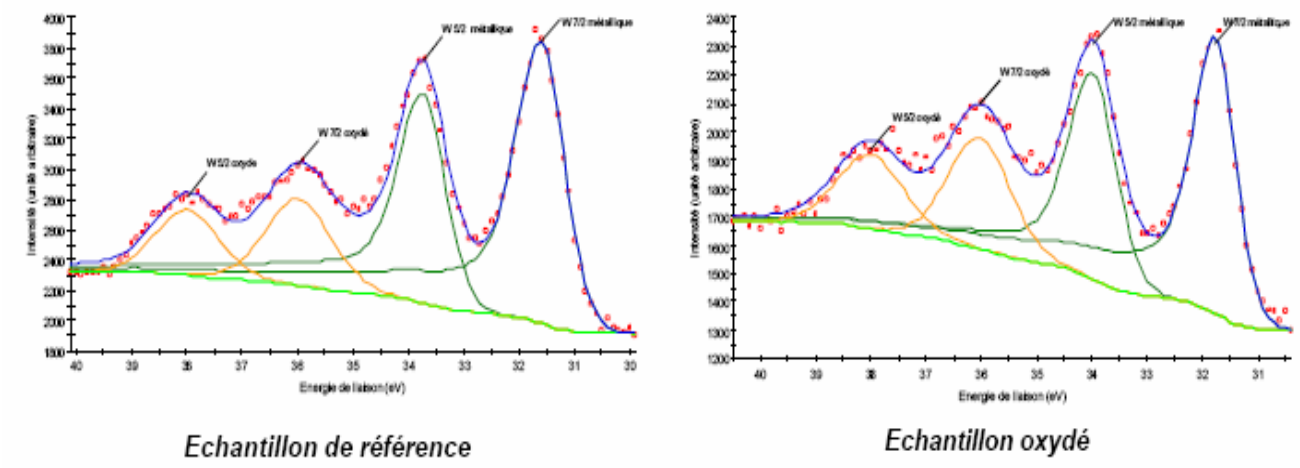


Figure D.4 : Spectres des niveaux W-4f des échantillons d'alliage HAYNES 230® de référence et oxydé (spectre non corrigé de l'effet de charge).

- Analyse des niveaux Cr-2p :

Le chrome est observé sur les deux échantillons analysés. Cependant, les spectres (Figure D.5) changent suivant l'échantillon analysé. On remarque trois contributions sur l'échantillon de référence : à 573,7 eV ; 576,1 eV et 577,6 eV. Ces contributions sont attribuées respectivement au chrome sous forme métallique, et au chrome à l'état de valence III sous forme oxyde et hydroxyde. La composante majoritaire reste le chrome métallique confirmant une couche d'oxyde peu épaisse et peu enrichie en chrome.

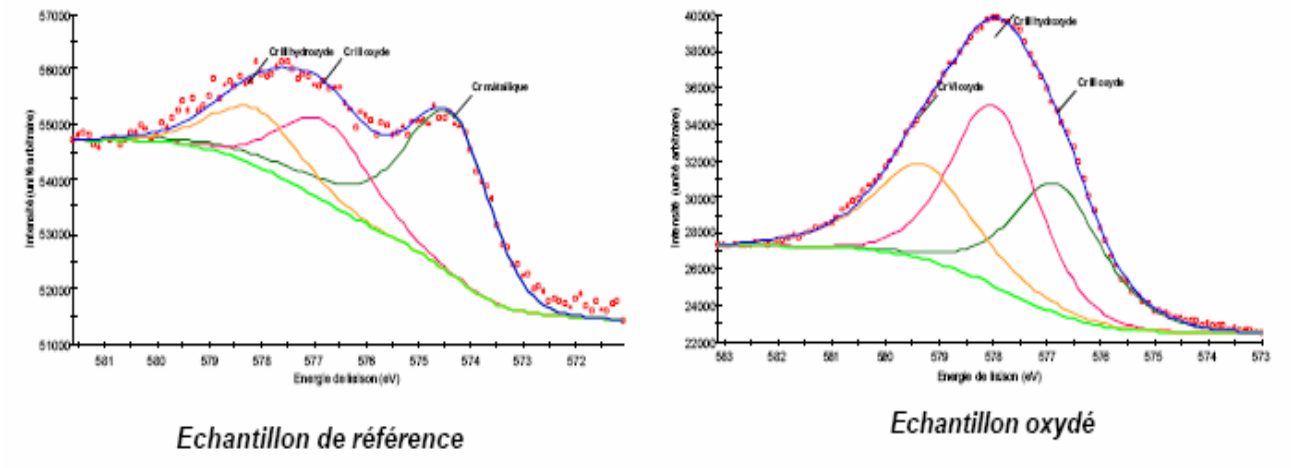


Figure D.5 : spectres du niveau Cr-2p$_{3/2}$ des échantillons d'alliage HAYNES 230® de référence et oxydé (spectre non corrigé de l' effet de charge).

Pour l'échantillon oxydé, on observe également trois contributions : les deux premières correspondent, comme pour l'échantillon de référence au chrome à l'état de valence III sous forme d'oxyde et d'hydroxyde. La troisième composante, à environ 578,6 eV, est liée à la présence de chrome à l'état de valence VI. Pour cet échantillon, on n'observe plus le chrome sous forme métallique.

- Analyse des niveaux Si-2p :

Le silicium n'est pas détecté pour l'échantillon de référence. Le spectre des niveaux Si-*2p* de l'échantillon oxydé est représenté en Figure D.6. **Le pic photoélectrique de niveau Si-*2p*$_{3/2}$ se situe à environ 103,5 eV ce qui est caractéristique de la silice SiO_2.**

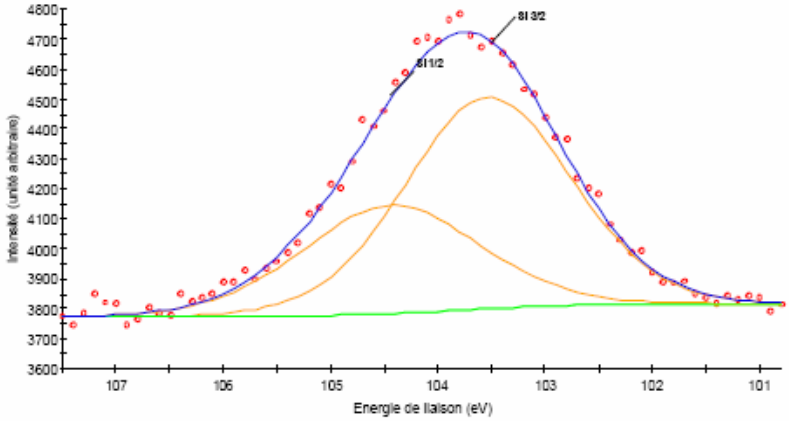


Figure D.6 : Spectre des niveaux Si-2p de l'échantillon d'alliage HAYNES 230® oxydé.

- Analyse des niveaux Mn-2p :

Le manganèse n'est pas détecté pour l'échantillon de référence. Le spectre du niveau Mn-*2p*$_{3/2}$ pour l'échantillon oxydé est présenté en Figure D.7. On remarque la présence de deux contributions : la première située à 651,5 eV et la seconde à 653,0 eV. Ces composantes ont été attribuées, respectivement, à du manganèse à l'état de valence II (MnO) et à du manganèse à l'état de valence IV (MnO_2).

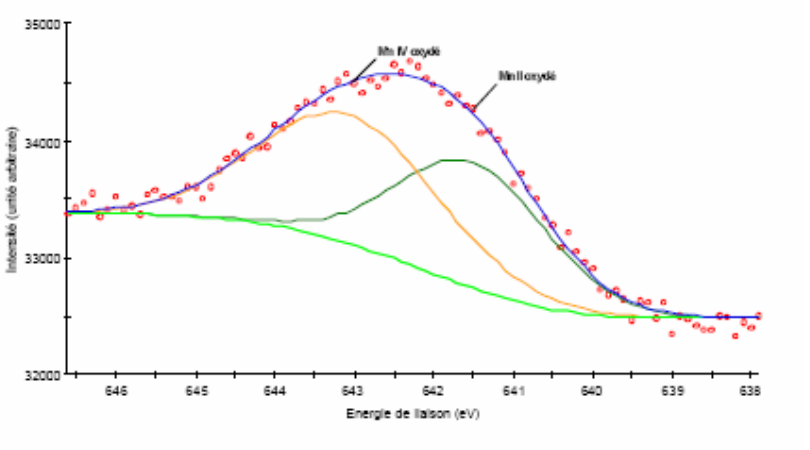


Figure D.7 : Spectre du niveau Mn-2p3/2 pour l'échantillon oxydé.

4. Analyse semi quantitative

Le Tableau D.1 présente les résultats semi-quantitatifs obtenus à partir des surfaces analysées de deux échantillons. Il est à noter que pour caractériser au mieux la couche d'oxyde, seules les contributions de type oxyde sont englobées dans le calcul de la composition. Les composantes métalliques liées à l'alliage sous jacent ne sont donc pas considérées. Les éléments pris en compte dans l'analyse sont : Ni, Cr, W, Al, Si, Mn (l'aluminium, le silicium et le manganèse ne sont cependant pas détectés sur l'échantillon de référence). Le fer n'est pas décelé pour les deux échantillons. Le molybdène est pratiquement indétectable. De même, le carbone et l'oxygène ne sont pas considérés dans la quantification. Cette dernière ne tient pas compte de la répartition en profondeur des éléments. Un élément, situé en extrême surface, peut dès lors être surestimé par rapport à un élément situé plus en profondeur.

	Ni (% atom.)	**Cr** (% atom.)	**W** (% atom.)	**Al** (% atom.)	**Si** (% atom.)	**Mn** (% atom.)
Echantillon de référence	62,6	26,6	10,8	non décelé	non décelé	non décelé
Echantillon oxydé	1,0	29,5	0,8	43,2	22,7	2,8

Tableau D.1 : Résultats de l'analyse semi-quantitative des éléments significatifs dans la couche d'oxyde.

On constate que pour l'échantillon de référence, on a une couche d'oxyde native formée majoritairement de nickel. Cette couche d'oxyde est légèrement enrichie en tungstène par rapport à la composition théorique de l'alliage HAYNES 230®.

Dans le cas de l'échantillon ayant subi le traitement thermique sous hélium, on observe un changement complet de la composition. Les éléments mineurs dans la composition de l'alliage HAYNES 230® se retrouvent dans la couche d'oxyde. **L'oxyde en surface devient très riche en aluminium et en silicium**, alors que ces éléments n'étaient pas décelés dans le cas de l'échantillon de référence. La couche contient aussi du chrome. On observe également mais dans une moindre mesure un enrichissement en manganèse. Le nickel ne participe pratiquement plus à la couche d'oxyde.

5. Résumé de l'étude

L'analyse de surface XPS indique qu'une montée en température à 950°C (1°C/min) sous hélium pur (teneur résiduelle en polluant < 0,1ppm) provoque la croissance d'une couche d'oxyde en surface de l'alliage HAYNES 230®. L'oxyde formé dans ces conditions est riche en éléments mineurs de l'alliage (principalement en aluminium sous forme Al_2O_3 et en silicium sous forme SiO_2) et en chrome.

Annexe E

Etude photoélectrochimique des couches d'oxydes formées sur les alliages Ni-22Cr-14W-0,1C, Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C et Haynes 230® suite à l'essai séquencé He-oxseq-850-48

Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP) de Grenoble avec la collaboration de Y. Wouters

Les couches d'oxyde des alliages modèles Ni-22Cr-14W-0,1C, Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C et du Haynes 230® ont été analysées après chaque étape de l'essai He-oxseq-850-48-1 par photoélectrochimie. L'intérêt d'avoir synthétisé des alliages dont la nature se rapproche progressivement de celle du Haynes 230® est de pouvoir visualiser l'évolution de la signature photoélectrochimique en partant d'un oxyde simple de chrome, en passant par un oxyde mixte Mn-Cr puis en arrivant à l'oxyde plus complexe du Haynes 230® (ajout de Si, Al…).
Avant de présenter les résultats de ces analyses, nous exposerons dans un premier temps le principe de fonctionnement de cette technique.

1. Principe de la photoélectrochimie [WOU96] [MAR04]

La communauté scientifique ne s'est vraiment intéressée à la photoélectrochimie qu'au début des années 70, lorsqu'il est apparu possible de réaliser des cellules photoélectrochimiques permettant la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique. Cet intérêt a favorisé l'approfondissement des bases théoriques et le développement des techniques de la photoélectrochimie, qui est devenue aujourd'hui un outil de choix pour la caractérisation de matériaux à propriétés semi-conductrices : matériaux pour l'électronique, polymères semi-conducteurs, couches passives sur métaux et alliages, et ici couches d'oxydation thermique.
La photoélectrochimie permet d'accéder à des informations que ne délivrent pas les techniques de caractérisation classiquement utilisées dans le domaine de l'oxydation thermique des métaux :

- elle indique le type de semi-conduction (n ou p) de l'oxyde,
- elle donne la largeur de bande interdite (E_g) signature de la nature de l'oxyde,
- elle donne des indications sur la concentration en porteur majoritaire de l'oxyde (donc sur l'écart à la stoechiométrie) et sur la concentration plus ou moins élevée de défauts « métallurgiques » (dislocations, joints de grains...) dans la couche d'oxydation.

Nous proposons ci-dessous une introduction aux notions de base de photoélectrochimie que nous utiliserons par la suite. La première partie de ce chapitre présentera un rappel sur les semi-conducteurs, ainsi que sur la description de l'interface semi-conducteur/électrolyte à laquelle l'interface couche d'oxyde/électrolyte est souvent assimilée. Nous nous pencherons ensuite sur les phénomènes photoélectrochimiques qui décrivent le comportement de cette interface sous illumination.

Pour plus de précisions, on pourra se reporter aux ouvrages et articles cités en références [WOU96] [MAR04].

1.1. Rappel sur les semi-conducteurs

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont généralement décrites par le modèle des bandes. Lors de la formation d'un réseau solide, les orbitales des atomes isolés se recouvrent et créent des orbitales moléculaires, qui forment des bandes continues (bandes permises remplies de niveaux énergétiques et bandes interdites vides de tout niveaux énergétiques). Les électrons occupent tous les états énergétiques situés en dessous du niveau de Fermi (E_F).

Dans un semi-conducteur, la dernière bande occupée (bande occupée d'énergie la plus haute) est appelée bande de valence (E_V), tandis que la première bande vide (bande vide d'énergie la plus basse) est appelée bande de conduction (E_C). La largeur de la bande interdite entre ces deux niveaux d'énergies (souvent appelée gap) vaut : $E_G = E_C - E_V$.

Lorsque le semi-conducteur est un cristal parfait, il est dit semi-conducteur intrinsèque. Pour chaque électron de valence passant dans la bande de conduction, il se crée un trou d'électron dans la bande de valence. Les concentrations n en électrons et p en trous d'électrons sont alors égales. Le potentiel électrochimique des électrons dans le matériau appelé niveau de Fermi, d'énergie E_f se trouve au milieu de la bande interdite. (La probabilité $P_{[E]}$ qu'a un niveau d'énergie d'être occupé est pratiquement nulle). La conductivité électronique d'un semi-conducteur intrinsèque est alors très faible à basse température ($kT << E_G$).

La conductivité d'un semi-conducteur peut être augmentée, de manière délibérée ou non, de deux façons :

- soit par introduction d'éléments de valence différente (dopage),
- soit par création d'un écart à la stoechiométrie.

Dans les deux cas, on peut obtenir un semi-conducteur de type n (porteurs de charge prédominants négatifs : électrons) ou un semi-conducteur de type p (porteurs de charge prédominants positifs : trous).

Un semi-conducteur de type n se caractérise par la présence d'états électroniques donneurs dans la bande interdite, d'énergie E_d proche de l'énergie E_c. Ces états pourront apporter des électrons à la bande de conduction et créer ainsi une conductivité électronique (voir figure E.1). Les porteurs de charge majoritaires dans un semi-conducteur de type n sont donc les électrons (charge négative). Un exemple de semi-conducteur de type n est $TiO_{(2-x)}$.

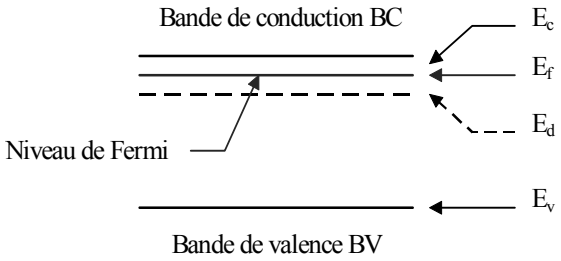


Figure E.1 : Schéma de bande d'un semi-conducteur de type n.

Un semi-conducteur de type p se caractérise par la présence d'états électroniques accepteurs dans la bande interdite d'énergie E_a proche de E_v. Ces états pourront capter des électrons de la bande de valence et créer ainsi une conduction par trous d'électrons dans cette bande (voir figure E.2). Les porteurs de charge majoritaires sont cette fois-ci les trous d'électrons (charge positive). Un exemple de semi-conducteur de type p est NiO (par un défaut de Ni).

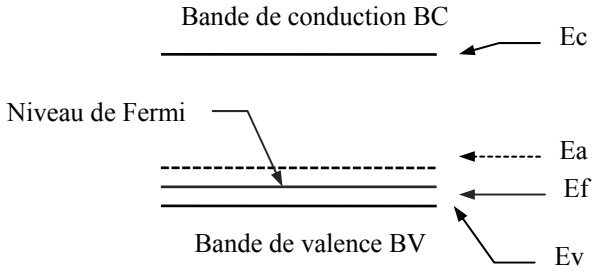


Figure E.2 : Schéma de bande d'un semi-conducteur de type p.

1.2. Interface semi-conducteur/solution

1.2.1. A l'obscurité

Lorsque l'on plonge un semi-conducteur dans un électrolyte, la mise en équilibre va correspondre à l'égalisation des niveaux de Fermi, par le transfert de charges entre le semi-conducteur et l'électrolyte. Cela se traduit par un appauvrissement ou un enrichissement de la concentration en porteurs majoritaires dans le semi-conducteur au voisinage de sa surface, dans une zone communément appelée région de charge d'espace (quelques nms à quelques centaines de nms de profondeur).

Le sens du transfert de charges entre le semi-conducteur et l'électrolyte dépend de la position relative des niveaux de Fermi des deux phases, $E_{f,sc}$ et $E_{f,él,}$ avant leur mise en contact.

Dans le cas où $E_{F,sc}$ du semi- conducteur est égal au $E_{F,él}$ de l'électrolyte, il n'y a pas de transfert de charges donc pas de gradient de potentiel dans la région de charge d'espace. Le semi-conducteur est alors en situation de bande plate (potentiel V_{BP}), c'est-à-dire qu'il n'y a pas de courbure de bande.

Dans le cas contraire, des porteurs majoritaires seront transférés du semi-conducteur vers l'électrolyte si $E_{f,sc}>E_{f,el}$ (et inversement), créant un appauvrissement (inversement un enrichissement) en porteurs majoritaires dans la région de charge d'espace, et, en conséquence, un gradient de potentiel dans cette région et une courbure des bandes.

Le résultat de ces différentes situations est présenté sur la figure E.3 pour un semi-conducteur de type p et de type n.

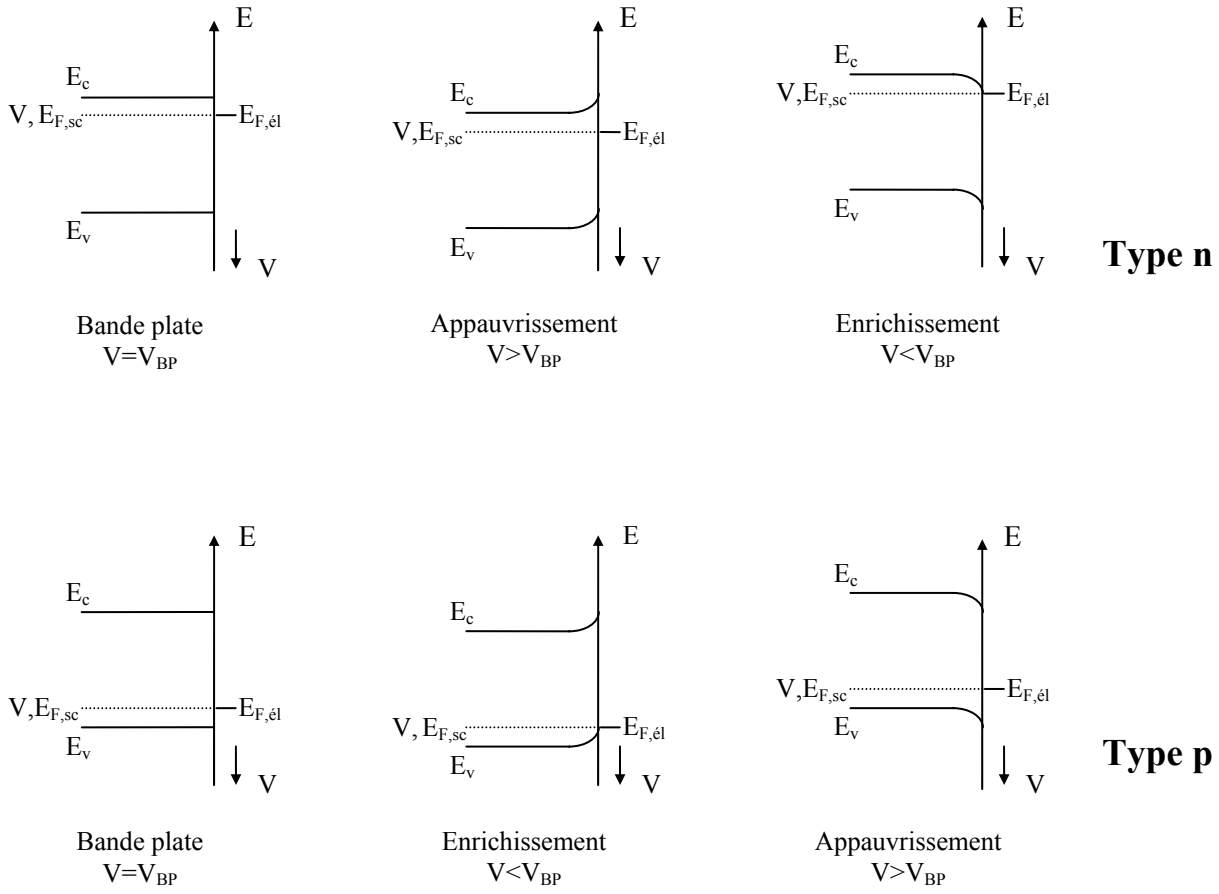


Figure E.3 : Interface semi-conducteur/électrolyte à l'obscurité pour un semi-conducteur de type n et p (semi-conducteur à gauche et électrolyte à droite de l'axe E).

Les situations d'appauvrissement, d'enrichissement et de bande plate peuvent être également obtenues par l'application d'un potentiel adéquat à l'électrode semi-conductrice, par rapport à une référence de potentiel dans l'électrolyte. Notons qu'une interface semi-conducteur/électrolyte

à l'obscurité a un comportement redresseur analogue à celui de diodes solides : un courant appréciable n'est obtenu que lorsque le semi-conducteur est en situation d'enrichissement en porteurs majoritaires, c'est-à-dire lorsque le gradient de potentiel, la courbure de bande, dans la région de charge d'espace draine les porteurs majoritaires vers l'interface, ce qui correspond à $V<V_{BP}$ (respectivement $V>V_{BP}$) pour un semi-conducteur de type n (respectivement p). La situation intéressante en photo-électrochimie est par contre celle où le semi-conducteur est en situation d'appauvrissement en porteurs majoritaires. En effet, en situation d'enrichissement, le courant d'obscurité est quasiment égal au courant stationnaire, et la faible contribution du photocourant est difficile à détecter. En revanche, en situation d'appauvrissement, le courant d'obscurité est faible et il est alors plus simple expérimentalement de dissocier les deux composantes du courant stationnaire : le courant d'obscurité et le photocourant.

1.2.2. Sous lumière

Lorsqu'un semi-conducteur est éclairé par des photons d'énergie supérieure au gap ($h\nu > E_g$), il y a passage d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces électrons laissent ainsi des trous dans la bande de valence. On peut alors parler de création de paires électron-trou :

$$h\nu \Rightarrow e^-_{BC} + h^+_{BV} \qquad (E.1)$$

La tendance naturelle sera la disparition de cette paire par un processus de recombinaison. Ces processus de recombinaison peuvent se classer en quatre grandes catégories, les recombinaisons directes (radiatives ou Auger), les recombinaisons via un état rédox convenable au sein de l'électrolyte, les recombinaisons profondes par des pièges ou impuretés et les recombinaisons de surfaces. Toutefois, sous l'action du champ électrique créé par le gradient de potentiel dans la zone de charge d'espace, les électrons et les trous photogénérés se déplaceront en sens inverse dans la bande de conduction et la bande de valence. Cette séparation sera d'autant plus rapide et la durée avant la recombinaison d'autant plus grande que le gradient de potentiel dans la zone de charge d'espace sera important.

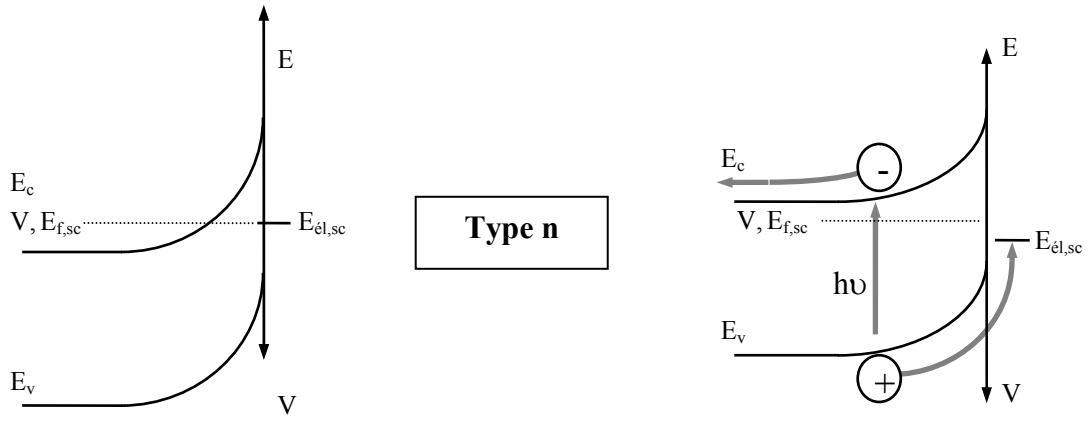
Dans le cas maintenant où l'on polarise le semi-conducteur de manière à le placer dans une situation d'appauvrissement, les paires électron-trou vont être dissociées, les porteurs majoritaires évacués vers le sein du matériau, les porteurs minoritaires acheminés vers la surface où ils pourront être transférés à une espèce redox dans l'électrolyte :

. dans le cas d'un type n : $red + h^+ \rightarrow ox$, par exemple : $H_2O + 2h^+ \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$ (oxydation),

. dans le cas type p : $ox + e^- \rightarrow red$, par exemple : $H_2O + 1e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$ (réduction).

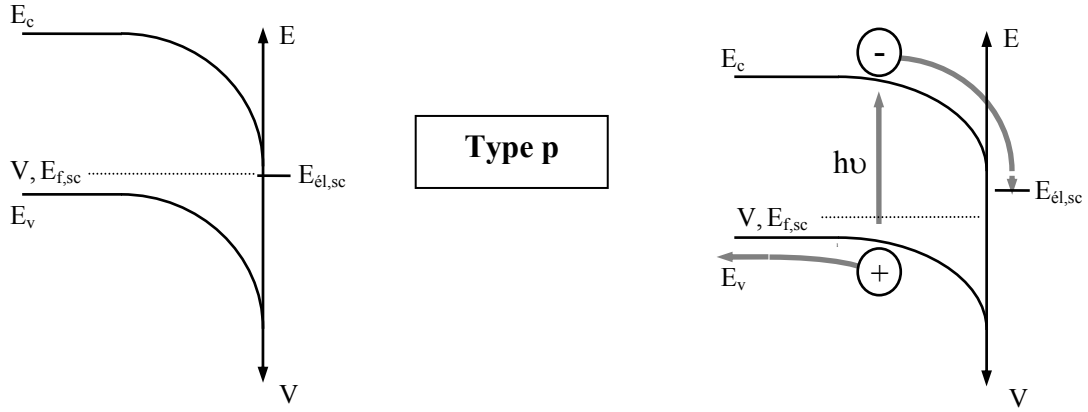
Il y a apparition d'un photocourant positif (ou anodique) pour un semi-conducteur de type n, négatif (ou cathodique) pour un semi-conducteur de type p.

Un photocourant, I_{ph}, positif (respectivement négatif) doit normalement apparaître dès que le potentiel appliqué, V, devient supérieur (respectivement inférieur) au potentiel de bande plate du semi-conducteur de type n (respectivement p). La figure E.4 présente un résumé de ces deux situations.



a: Interface à l'équilibre sous obscurité.

b: Interface sous illumination en circuit fermé. $V>V_{BP}$, $I_{ph}>0$.



a: Interface à l'équilibre sous obscurité.

b: Interface sous illumination en circuit fermé. $V<V_{BP}$, $I_{ph}<0$.

Figure E.4 : Représentation schématique de la génération du photocourant pour une interface semi-conducteur de type n/électrolyte et semi-conducteur de type p/électrolyte (semi-conducteur à gauche et électrolyte à droite de l'axe E).

En principe, le photocourant apparaît dès que $V > V_{BP}$ (respectivement $V < V_{BP}$) pour un semi-conducteur de type n (respectivement pour un semi-conducteur de type p). Mais, en pratique, le photocourant ne devient mesurable qu'à un potentiel plus anodique (respectivement cathodique) pour un semi-conducteur de type n (respectivement pour un semi-conducteur de type p). Cette surtension par rapport au potentiel de bande plate est généralement appelée dans la littérature « onset potential » et est notée V_{onset}. Ce décalage peut s'expliquer principalement par un taux de recombinaisons de surface élevé qui prédomine à faible courbure de bande sur le transfert des porteurs minoritaires photogénérés vers l'électrolyte.

2. Analyse photoélectrochimique des couches d'oxydes après l'étape 1 de l'essai séquencé He-oxseq-850-48-1 : oxydation à 850°C sous He-H_2O/H_2 pendant 48 h

2.1. Photocaractéristiques en potentiel sous lumière blanche

L'allure des photocaractéristiques permet d'avoir des informations sur le taux de recombinaisons dans la charge d'espace du matériau (états localisés) ou en surface (états de surface). On a $I_{phot} = \sqrt{V - V_{BP}}$. L'extrapolation à $I_{phot}=0$ donne donc V_{BP}.

Ces courbes ont été mesurées dans un électrolyte aqueux (sulfate de sodium 0,1 mol.L^{-1}, pH = 8 +/- 0,1) chimiquement neutre vis-à-vis des couches d'oxyde (électrodes de travail) avec une électrode de référence au sulfate mercureux saturé en K_2SO_4 (ESM, $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ saturé, E = 0,6513 V/ESH) et une contre électrode en platine. Afin d'utiliser la plage électrochimique disponible en potentiel maximal, le potentiel limite cathodique des photocaractéristiques a été choisi aux alentours de la réduction du proton (-1200 mV/ESM), le potentiel limite anodique se situe aux alentours de l'oxydation de l'eau (-180 mV/ESM).

La figure E.5 présente les photocaractéristiques en potentiel sous lumière blanche des trois alliages.

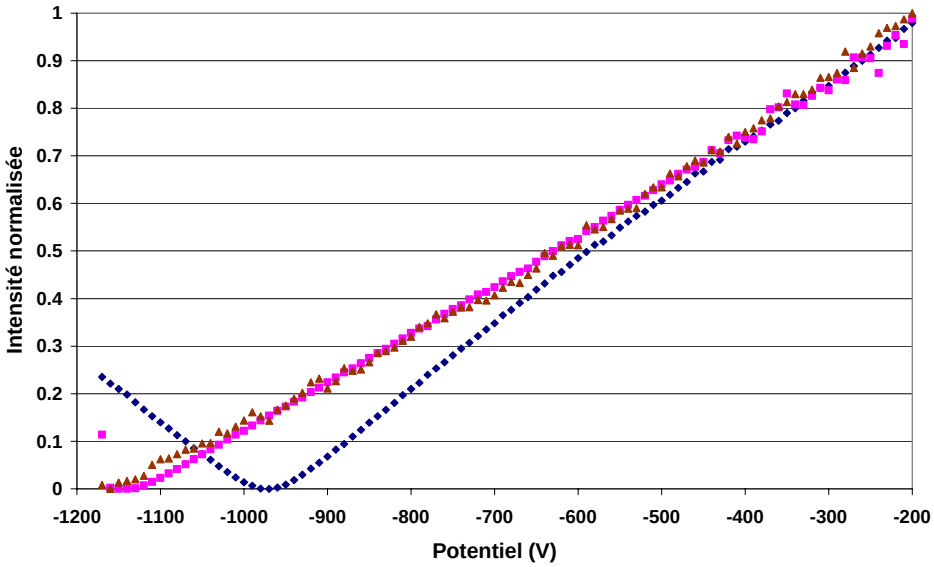


Figure E.5 : Comparaison des photocaractéristiques en potentiel sous lumière blanche des oxydes formés sur les alliages Ni-22Cr-14W-0,1C (en bleu), Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C (en rose) et Haynes 230® (en marron) après l'essai He-oxseq-850-48-1.

L'échantillon Ni-22Cr-14W-0,1C présente un signal en V caractéristique du comportement d'un isolant faiblement dopé avec un fort taux de recombinaisons. Ce spectre est composé d'une branche n (photocourant aux potentiels anodiques par rapport à V_{BP}) et d'une branche p (photocourant aux potentiels cathodiques par rapport à V_{BP}). On note ici que le potentiel de photocourant minimum se situe aux alentours de -975 mV/ESM (voir tableau E.1). Le spectre de l'échantillon Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C, de même allure générale, semble se décaler vers les potentiels cathodiques avec une branche p peu visible, probablement en raison de sa position à la limite du domaine de potentiel étudié. Son potentiel de photocourant minimum se situe aux alentours de -1140 mV/ESM. Le Haynes 230, quant à lui, présente un décalage encore plus prononcé avec un potentiel de photocourant minimum aux alentours de -1160 mV/ESM. Cette variation peut être induite par une évolution du potentiel de bande plate V_{BP} ou encore par un phénomène de glissement de bande au voisinage de l'interface électrode-électrolyte.

Alliage	Ni-22Cr-14W-0,1C	Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C	Haynes 230®
V_{min} (mV/ESM)	-975	-1140	-1160

Tableau E.2 : Potentiels de minimum de photocourant V_{min} identifiés dans les photocaractéristiques en potentiel sous lumière blanche de la figure E.5.

2.2. Photocaractéristiques en énergie

Les figures E.6 et E.7 représentent l'évolution du photocourant normalisé $I_{phot}N$ avec l'énergie E pour les trois alliages aux potentiels anodiques de -170 mV/ESM et cathodique de -1170 mV/ESM.

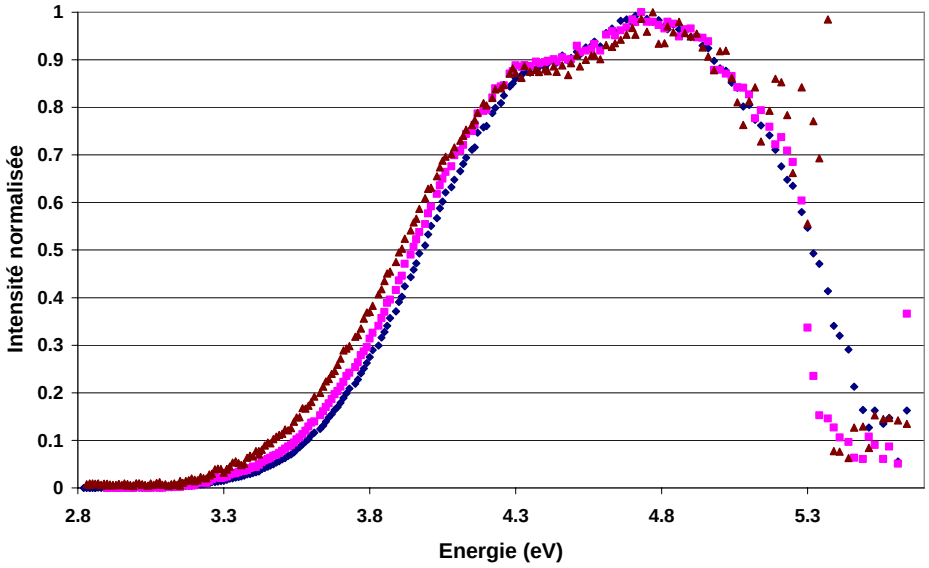


Figure E.6 : $I_{phot}N$ = f(E) à V=-170mV/ESM pour les trois alliages (même code de couleur qu'à la figure E.5).

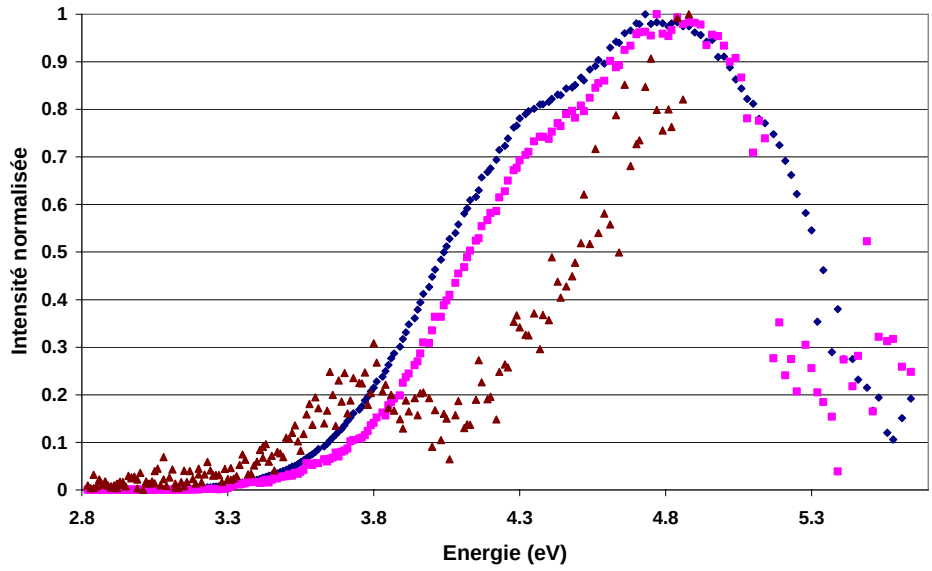


Figure E.7 : $I_{phot}N$ = f(E) à V=-1170mV/ESM pour les trois alliages (même code de couleur qu'à la figure E.5).

A -170 mV/ESM, les photocaractéristiques des trois alliages présentent des allures générales analogues. On note que le seuil énergétique d'apparition du photocourant est d'environ 3,2 eV, que les spectres ont un épaulement vers 3,4 eV et que le photocourant maximum (énergie de normalisation) est d'environ 4,7 eV. On notera qu'au-delà de 5,2 eV, le photocourant décroit

rapidement, notamment en raison des nombreuses recombinaisons des paires électron-trou. En normalisant les spectres, ceux-ci sont plus ou moins identiques même si l'on observe un léger décalage dans la partie basse énergie (3-4 eV). Par ailleurs, la présence d'un épaulement sur ces spectres est très probablement liée à l'existence de deux contributions photoélectrochimiques et donc de deux phases semi-conductrices distinctes. Nous proposons de nommer ces deux contributions C1 (basse énergie 3-3,5 eV) et C2 (haute énergie 3,5-5 eV). En conséquence, le décalage constaté entre les spectres peut être associé à l'importance relative des deux contributions de photocourant C1 et C2. On peut alors considérer en première approximation que la contribution C1 (respectivement C2) est davantage (respectivement moins) marquée pour l'alliage Haynes 230 que pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C, et que pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C.

A -1170 mV/ESM, l'ordre de démarrage des spectres en énergie reste identique à celui observé à -170 mV/ESM. On distingue de nouveau deux contributions avec une déconvolution bien plus nette de C1 et C2. Cela est particulièrement visible sur la figure E.7 pour le Haynes 230®.

Afin d'identifier les largeurs de bandes interdites des contributions C1 et C2 et donc de signer les phases semi-conductrices associées, il est nécessaire de représenter les transformées linéaires de type $(I_{phot}N.E)^{1/2}$ en fonction de E (cas d'une transition indirecte) ou $(I_{phot}N.E)^{2}$ en fonction de E (cas d'une transition directe) [WOU96]. Les seules transformées linéaires probantes (domaine de linéarité suffisamment étendu) correspondent ici au type $(I_{phot}N.E)^{1/2}$ en fonction de E. Par extrapolation des parties linéaires sur les figures E.8 et E.9, on obtient alors les largeurs de bande interdite Eg_1 et Eg_2 associées aux contributions C1 et C2 et ce, pour chacun des trois alliages. Les résultats apparaissent dans le tableau E.3.

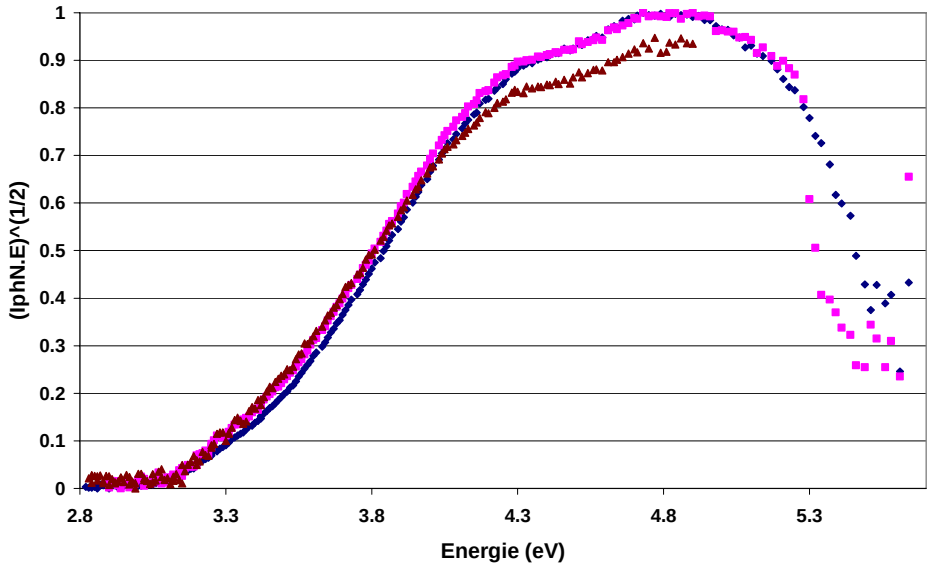


Figure E.8 : $(I_{phot}N.E)^{1/2}$ = f(E) à V=-170 mV/ESM pour les trois alliages (même code de couleur qu'à la figure E.5).

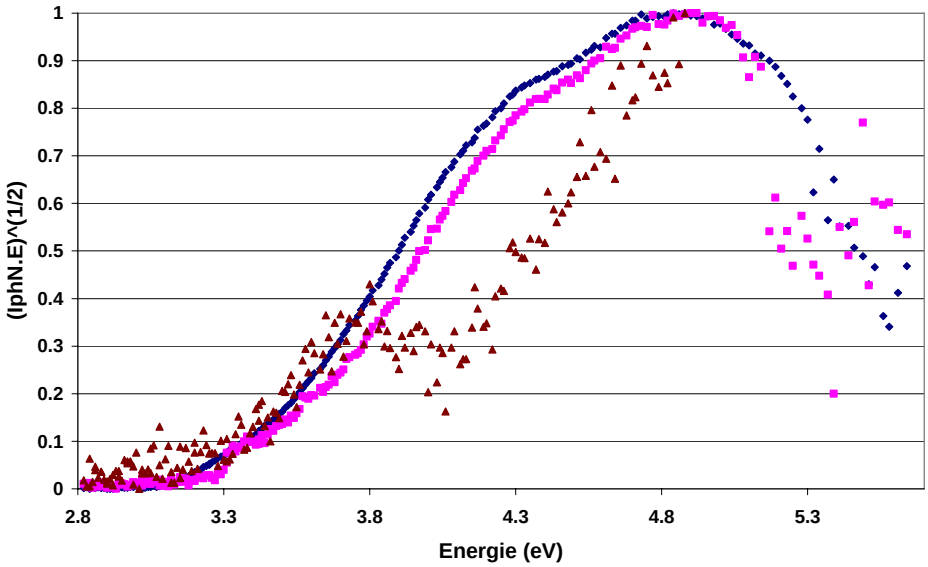


Figure E.9 : $(I_{phot}N.E)^{1/2}$ = f(E) à V=-1170 mV/ESM pour les trois alliages (même code de couleur qu'à la figure E.5).

Potentiel		Ni-22Cr-14W-0,1C	Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C	Haynes 230®
-170mV	Eg_1 (eV)	3,0	3,0	3,1
	Eg_2 (eV)	3,5	3,6	3,5
-1170mV	Eg_1 (eV)	3,1	3,1	3,2
	Eg_2 (eV)	3,6	3,8	~ 3,8

Tableau E.3 : Largeurs de bande interdite par transition indirecte associées aux contributions C1 et C2 à -170 mV/ESM et -1170 mV/ESM.

Quelque soit le potentiel, on constate que le gap de la contribution C1 est identique pour les trois alliages et se trouve aux environs de 3 eV. Aux deux potentiels, le second gap, quant à lui, est aux alentours de 3,5 eV pour Ni-22Cr-14W-0,1C et se retrouve augmenté pour Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C à 3,8 eV. Le gap de la deuxième contribution pour le Haynes 230® à -1170 mV est difficile à déterminer à cause de la décroissance de la première contribution. Néanmoins, il semble qu'il soit plus élevé que 3,5eV et très probablement proche de 3,8eV.

Il est à noter par ailleurs, que sur l'ensemble des spectres en énergie présentés ici, la phase (déphasage entre le hachage de lumière et le photocourant détecté, courbes non présentées) nous renseigne sur le signe du photocourant. Cette phase reste quasi stable et indique que le type de semi-conduction est identique pour les contributions C1 et C2.

Par ailleurs, constatant que ces contributions sont détectées aussi bien aux potentiels cathodiques qu'anodiques, on peut en conclure que les deux phases semi-conductrices correspondantes sont a priori toutes deux très proches d'un isolant faiblement dopé avec un fort taux de recombinaisons.

2.3. Photocaractéristiques en potentiel à deux énergies différentes : 3,25 eV et 4 eV

Afin de confirmer le caractère semi-conducteur de chacune de ces deux phases, la photocaractéristique en potentiel a été enregistrée de nouveau sur les trois alliages mais à deux énergies différentes. Ainsi en illuminant l'échantillon avec un faisceau d'énergie à 3,25 eV, on sollicite principalement la contribution de basse énergie C1, alors qu'à 4 eV, on sollicite les deux contributions C2 et C1.

Les figures E.10 et E.11 présentent pour les trois alliages les courbes donnant l'évolution du photocourant normalisé avec le potentiel sous un faisceau d'énergie 3,25 eV et 4 eV.

Le tableau E.3 reporte les valeurs des potentiels au minimum de photocourant.

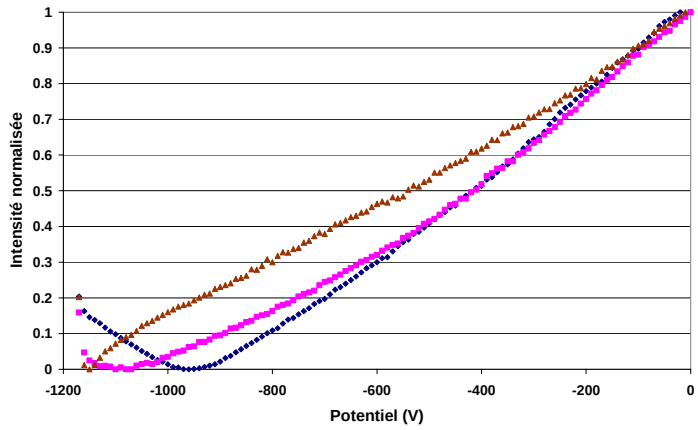


Figure E.10 : Photocaractéristiques en potentiel des oxydes formés sur les alliages Ni-22Cr-14W-0.1C (en bleu), Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C (en rose) et Haynes 230® (en marron) sous un faisceau d'énergie 3.25 eV.

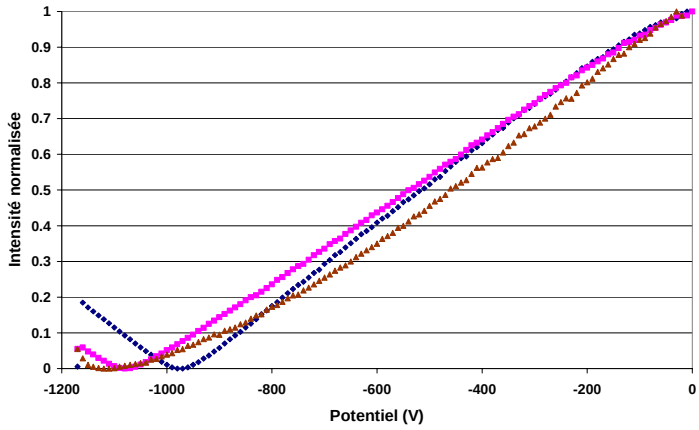


Figure E.11 : Photocaractéristiques en potentiel des oxydes formés sur les alliages Ni-22Cr-14W-0,C (en bleu), Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C (en rose) et Haynes 230® (en marron) sous un faisceau d'énergie 4 eV.

Alliage	Ni-22Cr-14W-0,C	Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C	Haynes 230®
V_{min} (mV/ESM) à 3,25 eV	-970	-1080	-1160
V_{min} (mV/ESM) à 4 eV	-990	-1080	-1110

Tableau E.4 : Potentiels de minimum de photocourant V_{min} identifiés sur les figures E.10 et E.11.

Pour chaque alliage, la photocaractéristique est quasiment identique quelle que soit la valeur de l'énergie d'excitation de l'échantillon. Nous n'observons pas de type de semiconduction unique pour chaque phase révélée même si, il semble que pour le Haynes 230®, à 4 eV, la composante de semiconduction p soit légèrement plus apparente. Ainsi, les deux phases semi-conductrices se comportent, d'un point de vue photoélectrochimique, comme deux phases très proches d'un isolant.

2.4. Bilan et discussion des analyses photoélectrochimiques des alliages après l'essai He-oxseq-850-48-1

Les analyses photoélectrochimiques des échantillons ont mis en évidence la présence sur chacun des alliages de deux phases semi-conductrices C1 et C2.

Pour le Ni-22Cr-14W-0,1C, les deux gaps rencontrés sont 3 eV et 3,5 eV. Nous proposons d'associer ces deux valeurs à la présence de chromine Cr_2O_3. En effet, plusieurs études photoélectrochimiques menées sur les films d'oxyde formés sur alliages chrominoformeurs et/ou chrome pur, ont pu montrer que la chromine Cr_2O_3 peut être associée à deux valeurs de gaps : 2,91 et 3,55 eV [HEN00] [PET04].

Considérant qu'en général la littérature ne renvoie qu'à une valeur unique de gap pour cet oxyde (aux alentours de 3,5 eV), ces études ont pu mettre en lumière que les deux valeurs de gaps pouvaient correspondre à deux états différents de la chromine formée thermiquement. La valeur de 2,91 eV (respectivement 3,55 eV) est assimilée à de la chromine de type n (respectivement p) formée aux bas (respectivement forts) potentiels d'oxygène. L'existence d'un gap à 2,91 eV, est attribuée à la présence d'impuretés incorporées dans l'oxyde de chrome, créant ainsi des états supplémentaires dans la bande d'énergie interdite. Il faudrait donc considérer dans notre étude que l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C développe une couche contenant de la chromine de type n et p mais dont le caractère semi-conducteur est très proche de l'isolant. Cela signifie donc que la chromine formée est très proche de la stœchiométrie avec des concentrations en défauts ponctuels très faibles et une condition d'électroneutralité déterminée par [e'] = [h°]. L'oxyde

formé présente probablement une vitesse de croissance faible. Cela conforte les résultats obtenus par MEB-FEG qui estime une épaisseur d'oxyde faible sur cet alliage.

Pour le Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C, on rencontre le même comportement photoélectrochimique que pour le Ni-22Cr-14W-0,1C à la différence que le gap de la contribution C2 semble plus élevé (3,8 eV) et ne peut correspondre à du Cr_2O_3 pur. L'élément mineur supplémentaire de cet alliage étant le manganèse, il est logique de supposer que croissent des oxydes contenant du manganèse. Cependant, les gaps de tels oxydes sont mal connus. La littérature reporte un gap de 2,5 eV pour Mn_2O_3 et des valeurs très hétérogènes pour MnO, entre 2,3 et 3,8eV [DIM96] [ERO71]. Pour MnO_2, les valeurs sont encore plus dispersées compte tenu du nombre important de variétés polymorphiques [FAR06]. En nous appuyant sur les analyses DRX qui mettent en évidence le spinelle $Mn_xCr_{(3-x)}O_4$, il est raisonnable d'attribuer le gap à 3,8 eV à l'oxyde mixte Mn-Cr. Cette proposition est en accord avec l'augmentation du gap de la contribution C2, associée à la chromine formée aux forts potentiels d'oxygène, c'est-à-dire nécessairement au voisinage de l'interface gaz/oxyde.

Enfin, le Haynes 230® semble présenter une couche d'oxyde ayant les mêmes caractéristiques que celle de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C : une phase Cr_2O_3 interne et une phase spinelle de Mn-Cr externe, toutes deux faiblement dopées. Les éléments d'alliage additionnels du Haynes 230 comme Al, Si et La ne semblent pas influer significativement sur le mode de semiconduction des oxydes présents. Enfin, il est à noter que le module du photocourant enregistré, que cela soit sur les courbes en énergie ou sur celles en potentiel évolue fortement entre les trois alliages (courbes non normalisées : la courbe en énergie à -170 mV/ESM pour les trois alliages est présentée figure E-12).

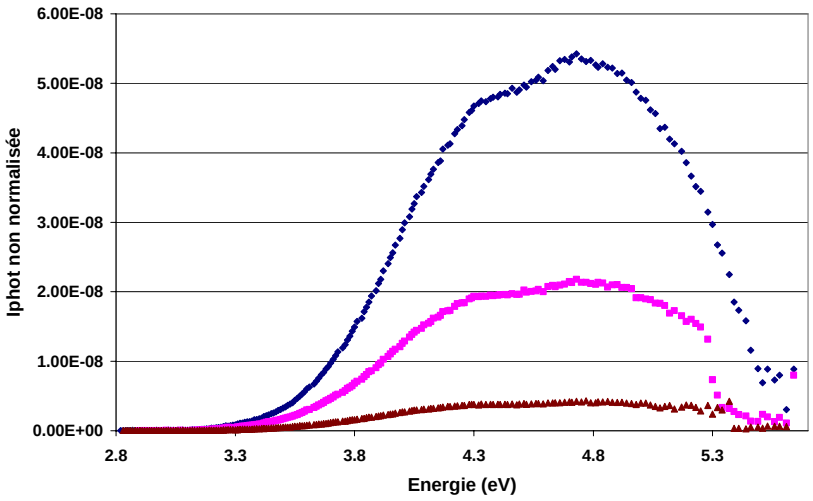


Figure E.12 : I_{phot} = f(E) à V=-170mV/ESM pour les trois alliages (même code de couleur qu'à la figure E.5).

On note que le photocourant est plus faible sur l'alliage Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C et encore davantage sur le Haynes 230® (10 à 20 fois plus faible). Cette observation est à considérer avec prudence compte tenu du nombre important de facteurs susceptibles de faire varier le module du photocourant (épaisseur de la couche, coefficient d'absorption du matériau, concentration en porteur majoritaire, taux de recombinaison…). Néanmoins, il a été remarqué pour l'oxydation du chrome pur que quand l'épaisseur de couche augmente, toute chose égale par ailleurs, le module du photocourant diminue mettant ainsi en évidence l'importance du facteur recombinant de la couche. On s'attendrait ainsi à ce que, pour le Haynes 230® qui a une couche plus fine, le photocourant soit exalté. Or on observe l'inverse. Il pourrait alors exister dans la couche d'oxyde une barrière de recombinaisons des paires électron-trou, par exemple l'alumine Al_2O_3 ou encore la silice amorphe SiO_2 mis en évidence dans la partie interne de la couche.

En conclusion, les résultats de l'étude photoélectrochimique des échantillons après l'essai He-oxseq-850-48-1 suggèrent que sous un mélange d'hélium contenant 80µbar H_2O / 2000µbar H_2 à 850°C, le Haynes 230® forme une couche d'oxyde présentant deux phases distinctes, probablement une phase Cr_2O_3 interne et une phase spinelle $Mn_xCr_{(3-x)}O_4$ externe. Ces deux phases présentent peu de défauts et sont toutes deux proches de la stœchiométrie. Cette observation pourrait corroborer les résultats de Hansel et al. [HAN02] sur l'oxydation du Cr pur dans des mélanges H_2O/H_2 faiblement oxydant qui avaient déjà suggéré l'existence dans l'oxyde d'un équilibre des défauts ioniques intrinsèques de Frenkel (Cr_{Cr}^{X} = $Cr^{\circ\circ\circ}$ + V_{Cr}''') sans prédominance de semi-conduction n ou p.

3. Analyse photoélectrochimique des couches d'oxydes après l'étape 2 de l'essai séquencé He-oxseq-850-48-12 : exposition à 850°C sous He-CO/H_2 pendant 48 h

L'analyse photoélectrochimique des couches après l'étape 2 a été effectuée sur les 3 alliages. L'objectif est ici d'étudier l'influence de l'espèce oxydante sur la nature de l'oxyde et sur ses défauts.

Les Figures E.12 et E.13 présentent les photocaractéristiques en énergie normalisées de la couche après l'étape 1 et après l'étape 2 pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C obtenues aux potentiels de -170 mV et de -1170 mV.

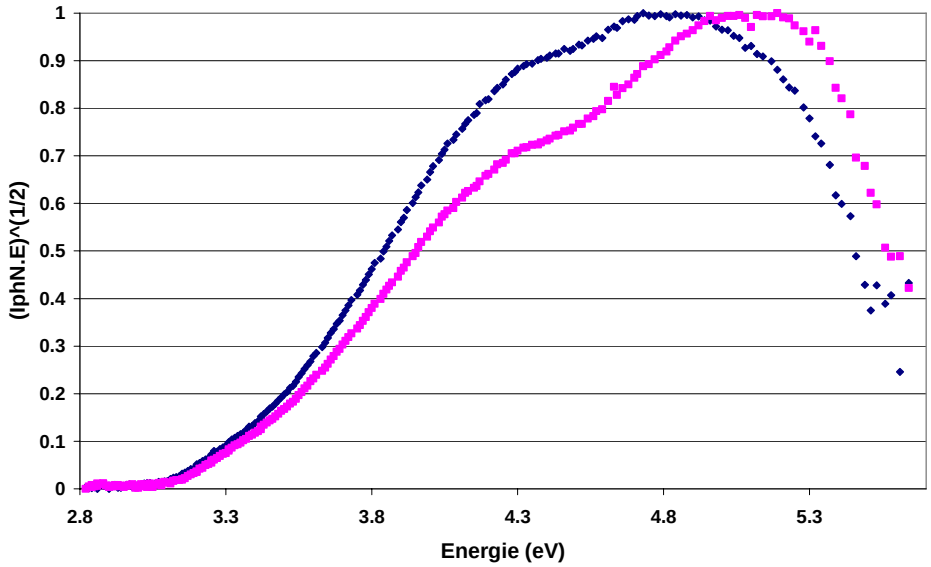


Figure E.12 : $(I_{phot}N.E)^{1/2}$ = f(E) à V=-170 mV/ESM suite à l'étape 1 (en bleu) et l'étape 2 (en rose) sur l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C.

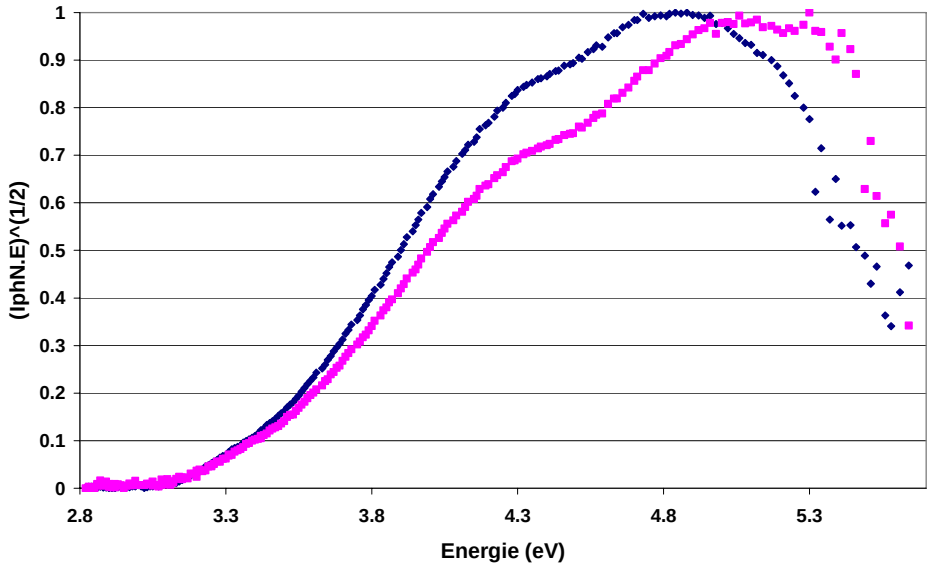


Figure E.13 : $(I_{phot}N.E)^{1/2}$ = f(E) à V=-1170 mV/ESM suite à l'étape 1 (en bleu) et l'étape 2 (en rose) sur l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C.

On constate clairement, au cours de l'étape 2, une augmentation (respectivement une diminution) de la contribution C2 de haute énergie à 3,5 eV (respectivement C1 de basse énergie à 3,0 eV).

Les Figures E.14 et E.15 présentent les photocaractéristiques en énergie normalisées de la couche après l'étape 1 et après l'étape 2 pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0,5Mn-0,1C obtenues aux potentiels de -170 mV et de -1170 mV.

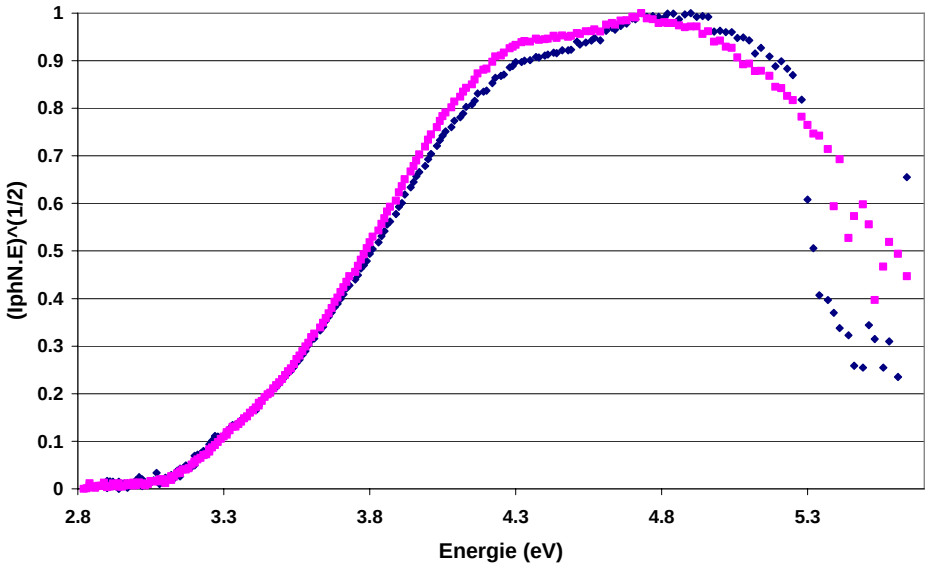


Figure E.14 : $(I_{phot}N.E)^{1/2}$ = f(E) à V=-170 mV/ESM suite à l'étape 1 (en bleu) et l'étape 2 (en rose) sur l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C-0,5Mn.

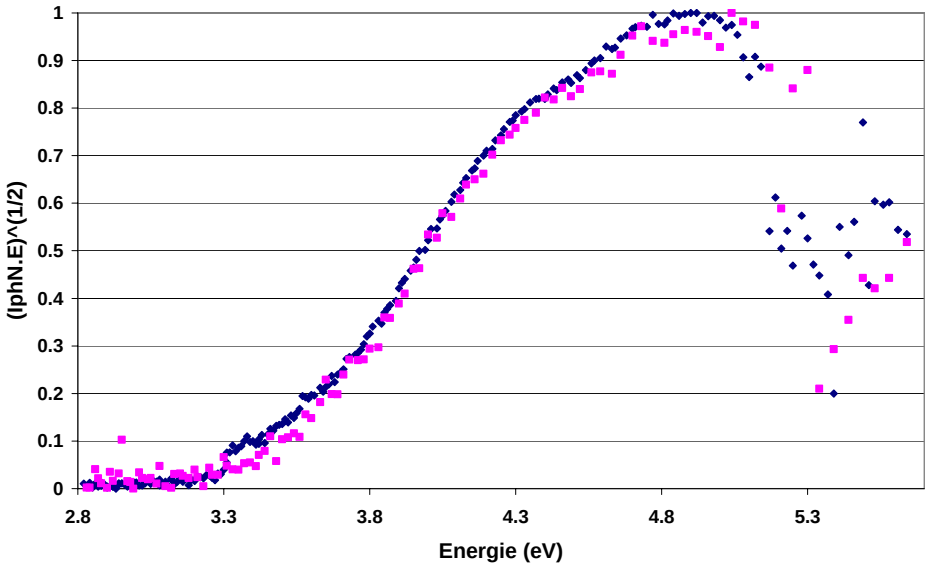


Figure E.15 : $(I_{phot}N.E)^{1/2}$ = f(E) à V=-1170 mV/ESM suite à l'étape 1 (en bleu) et l'étape 2 (en rose) sur l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C-0,5Mn.

On ne constate aucune évolution relative des contributions C1 et C2 entre les deux étapes.

Enfin, les figures E.16 et E.17 présentent les photocaractéristiques en énergie normalisées de la couche après l'étape 1 et après l'étape 2 pour le Haynes 230® obtenues aux potentiels de -170mV et de -1170mV.

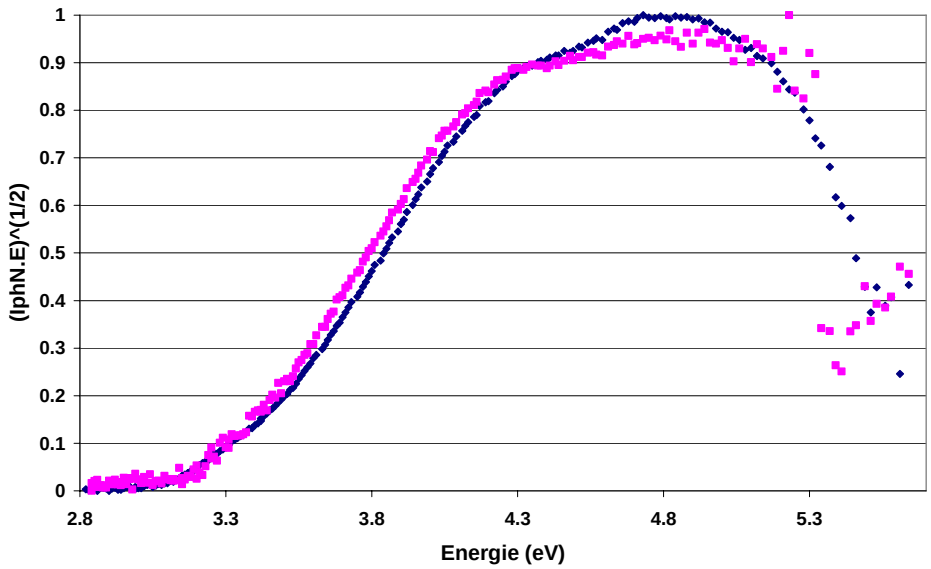


Figure E.16 : $(I_{phot}N.E)^{1/2}$ = f(E) à V=-170 mV/ESM suite à l'étape 1 (en bleu) et l'étape 2 (en rose) sur le Haynes 230®.

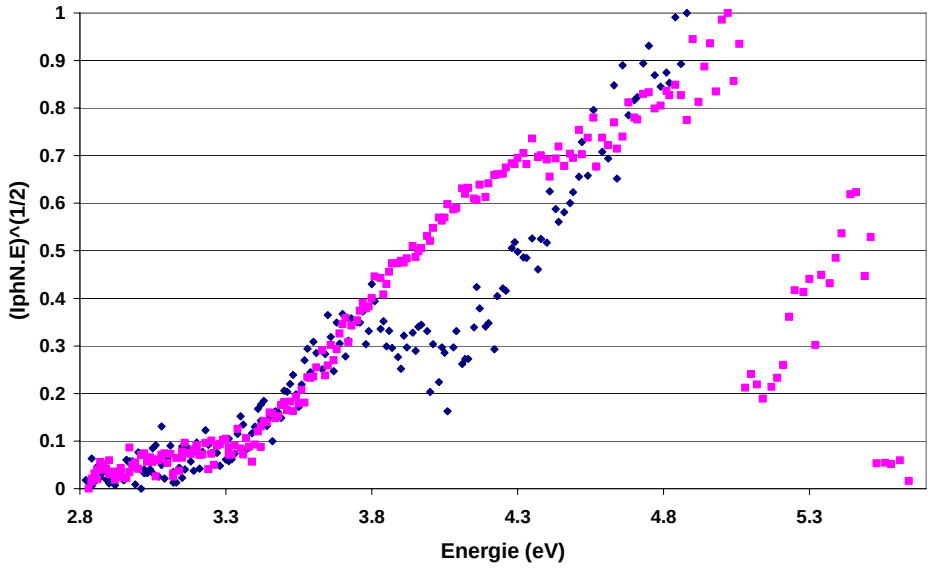


Figure E.17 : $(I_{phot}N.E)^{1/2}$ = f(E) à V=-1170 mV/ESM suite à l'étape 1 (en blanc) et l'étape 2 (en bleu) sur le Haynes 230®.

Pour cet alliage, il est très délicat de conclure compte tenu du niveau de bruit des spectres et de la difficulté de normalisation mais on peut suggérer néanmoins une augmentation, durant l'étape d'oxydation par CO, (respectivement une diminution) de la contribution C1 de basse énergie à 3eV (respectivement C2 de haute énergie à 3,5 eV).

Au final, les résultats observés sur ces trois alliages sont discordants. Comme nous avons établi par analyse SIMS que CO a très peu réagi durant cette seconde étape, il est difficile de tirer une

conclusion générale quant à l'influence de CO sur les défauts de l'oxyde. Néanmoins, pour le Haynes 230®, l'accentuation de la première contribution, suggère une légère réactivité de CO à l'interface métal/oxyde pour faire croître la phase de l'oxyde dont le gap est aux environ de 3 eV.

REFERENCES

[DIM96]: V. Dimitrov, S. Sakka, Journal of Applied Physics 79(3) (1996), 1736-1740

[ERO71]: N. G. Eror and J. B. Wagner, Jr. Journal of the Electrochemical Society 118 (10) (1971), 1665-70

[FAR06]: A. K. M. Faridul Islam, R. Islam and K. A. Khan, Solid State Ionics: Advanced Materials for Emerging Technologies, Proceedings of the Asian Conference, 10th, Kandy, Sri Lanka, June 12-16, 2006

[HAN02]: M. Hänsel, W. J. Quadakkers and D. J. Young, Oxidation of Metals 59 n°3/4 (2003), 285-301

[HEN00]: S. Henry, J. Mougin, Y. Wouters, J.-P. Petit, A. Galerie, Materials at High Temperatures 17(2) (2000), 231-235

[MAR06]: L. Marchetti, Rapport de stage cycle ingénieur et Master recherche (2004)

[PET04] : J.-P. Petit, M. Mermoux, Y. Wouters, A. Galerie, C. Chemarin, Materials Science Forum (2004) 461-464, 681-688

[WOU96] : Y. Wouters, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (1996)

Annexe F

Détermination de l'activité du chrome dans les alliages commerciaux et « modèles »

CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/LM2T avec la collaboration de S. Gossé, T. Alpettaz, C. Guéneau et S. Chatain

1. Description de la technique : Spectrométrie de Masse Haute Température (SMHT) couplée à une méthode d'effusion dans des cellules de Knudsen.

1.1. Principe des mesures

La spectrométrie de masse à haute température couplée à un dispositif de cellules multiples de Knudsen est une méthode classique pour étudier les équilibres chimiques à haute température [CHA75] [CHA95] [KAT93].
Elle présente l'avantage de pouvoir réunir simultanément les trois conditions suivantes :

- le chauffage d'un matériau dans une cellule d'effusion de Knudsen permet d'obtenir l'équilibre thermodynamique entre la phase vapeur et la phase condensée (solide, liquide)

- l'analyse par spectrométrie de masse du jet moléculaire issu de la cellule permet l'identification des différentes espèces de la phase gazeuse et la mesure de leur pression partielle

- l'étude des pressions partielles en fonction de la température de la cellule permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques qui caractérisent le matériau étudié (activité, enthalpie de réaction, enthalpie de formation)

Dans la cellule de Knudsen, la phase condensée étant en équilibre thermodynamique avec la phase vapeur, nous avons égalité des potentiels chimiques des constituants dans les deux phases ($\mu_i^c = \mu_i^v$). Ainsi, nous pouvons remonter aux propriétés thermodynamiques de la phase condensée via l'analyse de la phase vapeur et des mesures d'activité :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \qquad \text{(F.1)}$$

avec μ_i°, le potentiel chimique du constituant i pur, a_i, l'activité thermodynamique du constituant i , R, la constante des gaz parfait et T la température en K.

Parce que la méthode est analytique, nous accédons à la mesure d'un grand nombre de μ_i.

Les conditions expérimentales (température et pression) sont telles que la phase vapeur se comporte comme un gaz parfait. L'activité thermodynamique a_i d'un constituant *i* dans la phase vapeur à une température *T* donnée est alors définie par :

$$a_i = P_i^m / P_i^\circ \qquad \text{(F.2)}$$

avec P_i^m, la pression partielle du constituant *i* dans le mélange et P_i°, la pression de vapeur du corps pur *i*.

Les pressions partielles des gaz en équilibre dans la cellule d'effusion sont déterminées à partir d'un flux de molécules sortant par un orifice. Ce flux doit être impérativement en régime moléculaire afin de ne pas perturber l'équilibre thermodynamique à l'intérieur de la cellule. Si le flux de gaz raréfié ou faisceau moléculaire qui pénètre directement par un diaphragme dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse est de pression interne inférieure à 10^{-5} bar, alors cette condition est respectée : le libre parcours moyen des molécules dans le jet moléculaire est tel qu'il n'existe pas de chocs entre les molécules durant leur prélèvement à l'intérieur de l'enceinte sous vide secondaire.

1.2. Dispositif expérimental

Un schéma des cellules de Knudsen et du dispositif expérimental utilisé sont présentés sur la figure F.1 et F.2 respectivement.

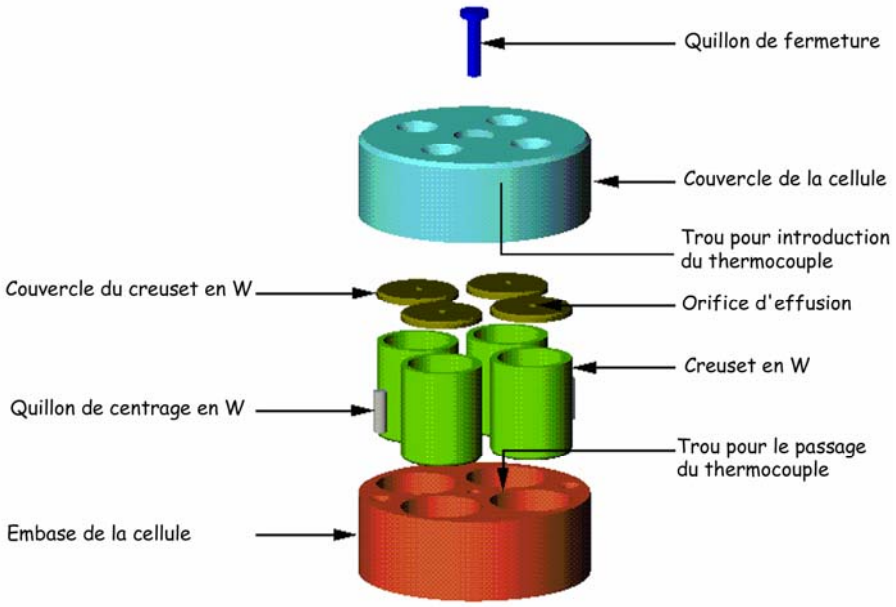


Figure F.1 : Schéma du bloc cellules multiples et des quatre cellules de Knudsen

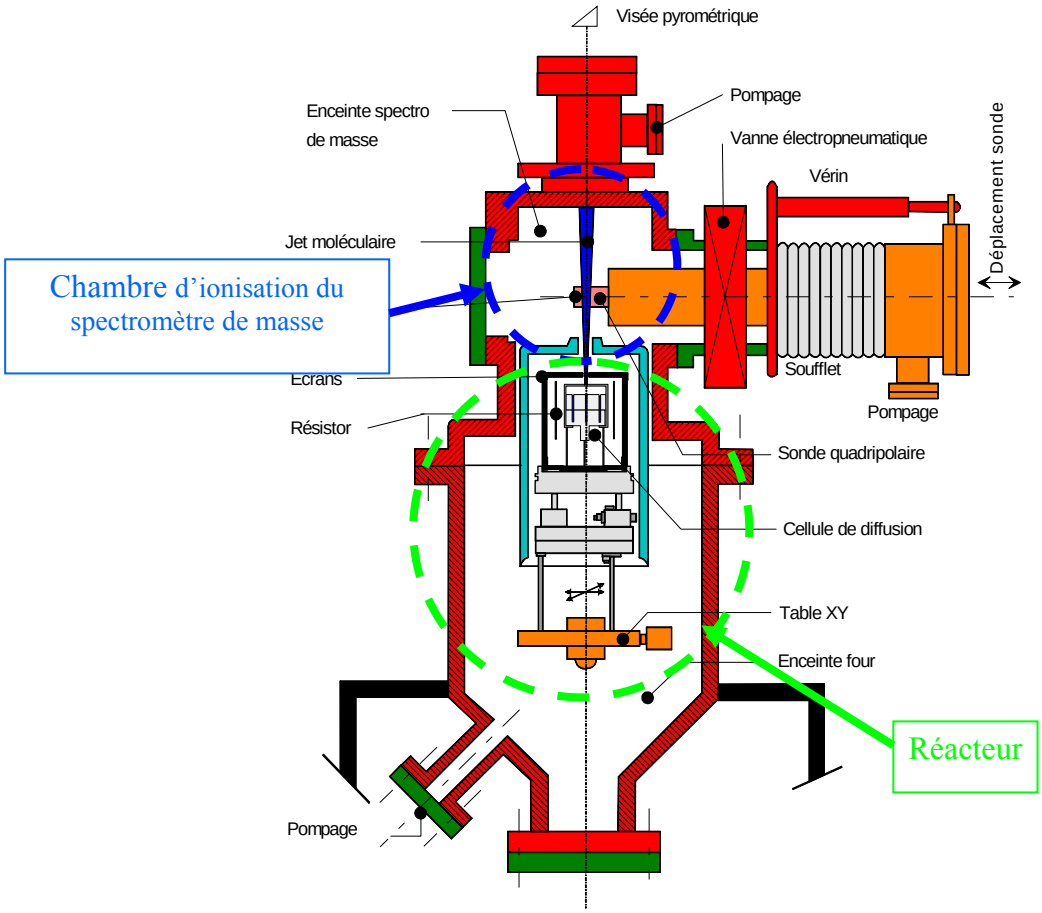


Figure F.2 : Schéma du dispositif expérimental cellule de Knudsen – Spectromètre de Masse à Haute Température du *CEA/DEN/DANS/DPC/SCP/LM2T*.

Le Spectromètre de Masse du Laboratoire de Modélisation, de Thermodynamique et de Thermochimie (DEN/DANS/DPC/SCP/LM2T) est un spectromètre quadripolaire à champ électrostatique de modèle Nermag R10-10®.

Cet appareil est décrit en détail par Gardie et al. [GAR92] puis par Baïchi et al. [BAI01] qui ont amélioré la précision de la technique en y rajoutant **un système de collimation restreinte**, ceci dans le but d'éviter toute détection dans la chambre d'ionisation de flux parasites de molécules ne venant pas de l'intérieur de la cellule (re-évaporation d'espèces déposées sur le couvercle par exemple) [HER04].

2. Détermination de l'activité en chrome dans les alliages commerciaux et modèles

2.1. Protocole expérimental

Le porte cellule comprend quatre cellules de Knudsen en tungstène, munies de couvercles avec un orifice d'effusion de 2 mm. Nous avons vérifié que le tungstène n'interagit pas avec les

matériaux métalliques utilisés dans le domaine de température des mesures. Pour chaque essai, le Cr pur (99,99%mas.) est placé dans une cellule référence et environ 4 g des différents alliages à étudier dans deux autres. Les alliages sont usinés sous forme de larges cylindres afin d'offrir une grande surface d'évaporation et par conséquent un large rapport Surface d'échantillon/Surface de l'orifice (13x13 mm^2 / 2x2 mm^2 = 42,25). Ainsi les pressions partielles ne sont pas contrôlées par la diffusion et l'équilibre thermodynamique est maintenu dans les cellules.

En fin d'essais, chaque échantillon est pesé. Les très faibles pertes de masse observées (0,5% environ) garantissent une faible évolution de la composition des alliages et donc des propriétés thermodynamiques associées durant les expériences.

Au début de chaque essai, des profils d'intensité en fonction de X et Y ont été établis sur toutes les cellules afin de maximiser l'intensité du signal. Ils permettent de vérifier l'alignement entre l'orifice d'effusion, l'axe du diaphragme et la source d'ionisation.

Durant l'évaporation, la totalité du chrome est ionisé une fois (Cr^+), les intensités des autres ions (Cr^{2+}, CrO^+, CrO_2^+ et $Cr_2O_3^+$) étant inférieures à la limite de détection de l'appareillage. Les mesures d'intensité ionique sont réalisées sur l'isotope 52 du chrome et l'énergie d'ionisation utilisée est égale à 25 eV. Pour le Haynes 230®, le signal de l'isotope $^{55}Mn^+$, proche de $^{52}Cr^+$, est intense (malgré sa faible teneur et la différence de masse, le Mn étant très volatile). La résolution en masse du spectromètre a donc été optimisée afin de garantir la bonne séparation des pics. Les mesures des intensités sont effectuées durant la montée et la descente en température entre 1150°C et 1300°C. Ceci permet de vérifier d'une part que la sensibilité du spectromètre de masse n'évolue pas au cours du temps et d'autre part que les compositions des alliages restent quasiment constantes. A partir de I, l'intensité ionique de Cr^+, on peut déduire la pression partielle de Cr(g) par la relation [HER03] :

$$pS = IT \qquad \text{(F.3)}$$

avec S le facteur de sensibilité et T la température en Kelvin de la cellule de Knudsen. Les mesures successives de la pression de vapeur du Cr pur et du chrome dans les alliages permettent de s'affranchir de la détermination du facteur de sensibilité qui représente une source d'erreur dans la mesure d'activité. La valeur des activités du chrome dans chaque alliage découle ensuite, en considérant des gaz parfaits, de l'expression :

$$a_{Cr}^{Alliage}(T) = \frac{p_{Cr}^{Alliage}(T)}{p_{Cr}^{Crpur}(T)} = \frac{I_{Cr}^{Alliage}(T)}{I_{Cr}^{Crpur}(T)} \qquad \text{(F.4)}$$

2.2. Etude du Cr pur

Afin de vérifier le couplage spectromètre de masse – cellules de Knudsen et particulièrement le système de comptage d'ions pour la détermination de très faibles pressions partielles de vapeur, les résultats du Cr pur ont été analysés. Cette étude permet également de donner l'erreur absolue sur la mesure de la température dans le système qui contribue à l'incertitude globale sur la mesure d'activité. La figure F.3 présente en échelle logarithmique le produit de l'intensité de Cr^+ et de la température en fonction de l'inverse de la température.

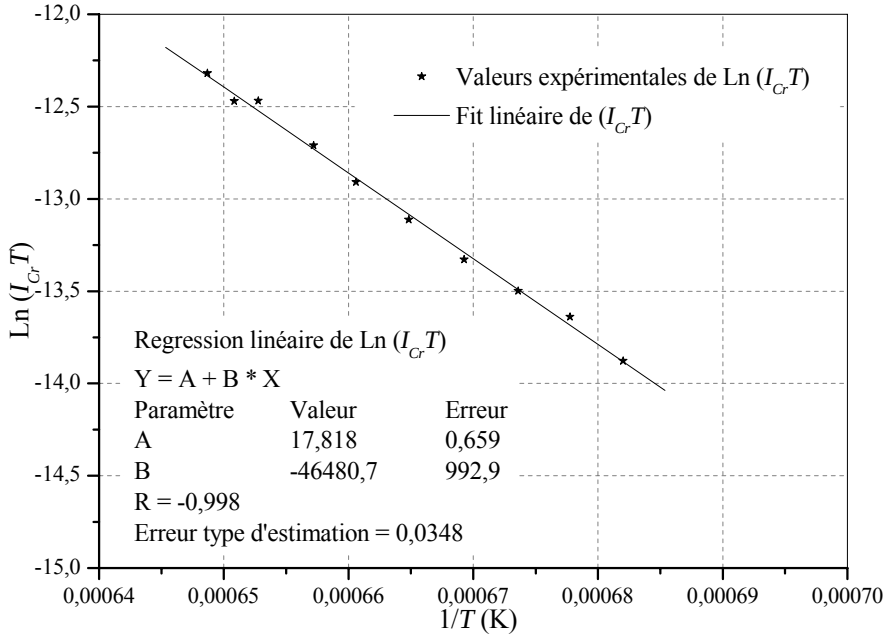


Figure F.3 : Ln (IT) = f(10000/T) pour le Cr pur.

D'après l'équation (F.1), le produit IT est proportionnel à la pression partielle de Cr. La seconde loi de thermodynamique appliquée au système :

$$Cr(s) = Cr(g) \qquad \text{(F.5)}$$

donne l'expression :

$$\Delta H_T^0 = -R \frac{\partial \ln p_{Cr}}{\partial \frac{1}{T}} \qquad \text{(F.6)}$$

avec *R* constante des gaz parfaits. La pente de la droite nous renseigne donc sur l'enthalpie de sublimation du chrome. Les données expérimentales conduisent à $\Delta H_T^0 = 385{,}5 kJ/mol$ et les tables JANAF reporte la même valeur $\Delta H_{1415}^0 = 386.5\ kJ/mol$ ce qui permet de vérifier la justesse de la technique. Cependant, ces valeurs obtenues à partir de calculs de pressions partielles sont entachées d'une incertitude liée à la précision du pyromètre optique. Selon les spécifications du fabricant, elle est évaluée à ± 5°C sur le domaine de température étudié. Cette erreur sur la mesure de la température se répercute ensuite sur les grandeurs thermodynamiques mesurées par SMHT. Ainsi, la différence entre les enthalpies de sublimation expérimentale et théorique, liées à une erreur de ± 5°C, est estimée à ± 2%.

2.3. Etude des alliages Ni-22Cr-14W-0,1C et Ni-18Cr-14W-0,1C

Afin d'étudier l'évolution de l'activité en chrome dans un alliage en fonction de sa teneur, des mesures sur les alliages Ni-22Cr-14W-0,1C et Ni-18Cr-14W-0,1C et Cr pur ont été effectuées et sont présentées figure F.4.

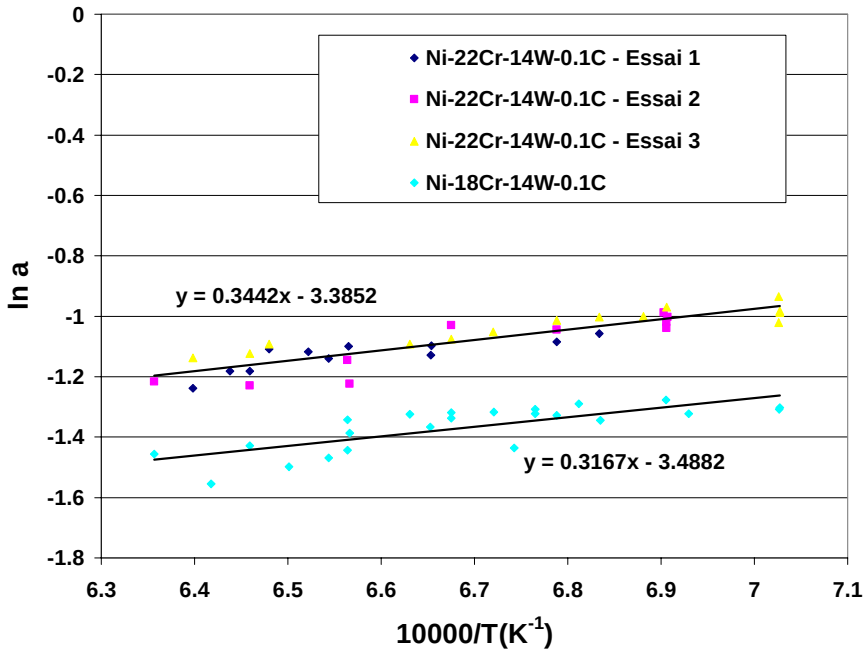


Figure F.6 : Ln (a) = f (10000/T) pour les alliages Ni-22Cr-14W-0,1C et Ni-18Cr-14W-0,1C.

Trois campagnes de mesures ont été effectuées sur le Ni-22Cr-14W-0,1C. Les résultats montrent que les valeurs obtenues sont reproductibles.

Comme on pouvait le prévoir, l'activité du chrome dans Ni-18Cr-14W-0.1C est plus faible que dans Ni-22Cr-14W-0,1C à toutes températures. L'erreur standard d'estimation tient compte de la dispersion des valeurs mesurées. La formule de l'erreur standard d'estimation est donnée par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^2}{n-2}} \qquad \text{(F.7)}$$

avec ε_i la différence entre la valeur mesurée et la valeur moyenne estimée par la droite de régression linéaire et n le nombre de mesures. Ainsi, l'activité en chrome est mesurée à ± 5% pour l'alliage Ni-18Cr-14W-0,1C et ± 4% pour l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C.
On estime l'activité en chrome à de plus faibles températures par extrapolation de la tendance établie dans la gamme 1150°-1300°C.

2.4. Etude des alliages Haynes 230® et IN617

L'activité du chrome dans les alliages commerciaux Haynes 230® et IN617 a été mesurée sur la plage de température [1150°-1270°C] et est présentée sur la figure F.7.

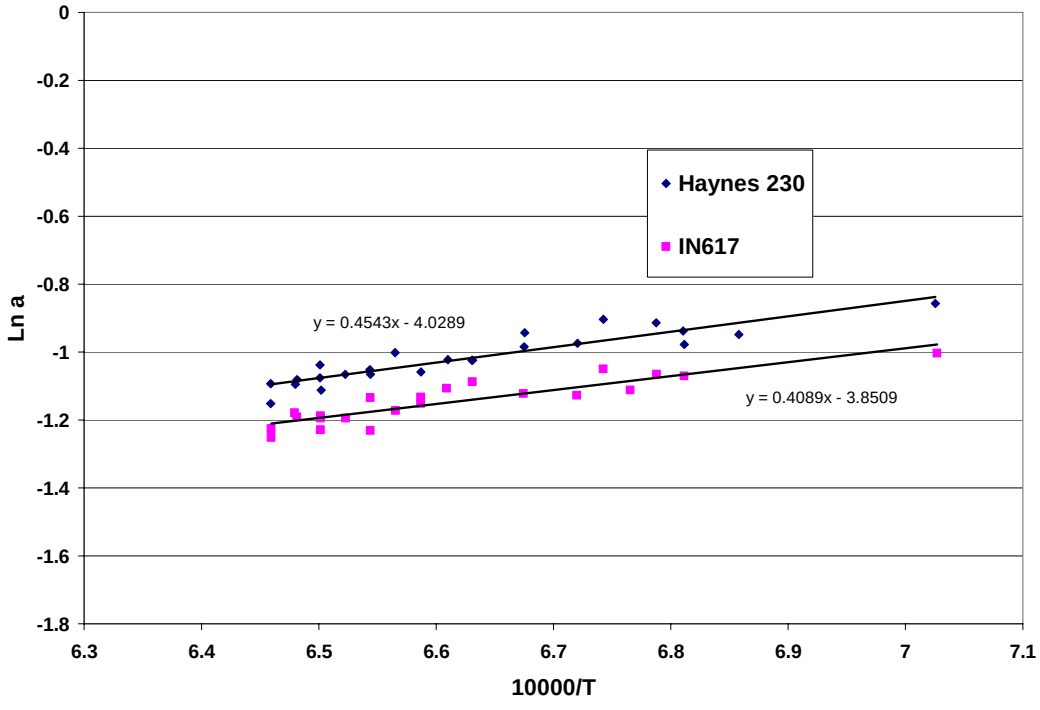


Figure F.7 : Ln (a) = f (10000/T) pour les alliages Haynes 230® et IN617.

Bien qu'ils contiennent la même teneur massique de 22% en chrome, les résultats montrent que Haynes 230® a une activité en chrome supérieure au IN617. La régression linéaire tracée sur la figure F.7 permet d'estimer la valeur de l'activité en chrome à ± 6% pour Haynes 230® et ± 3% pour IN617.

2.5. Bilan sur l'activité en chrome dans les alliages et comparaison avec la base de données SSOL2 de ThermoCalc® et les valeurs de la littérature

Le tableau F.1 présente les valeurs des activités en Cr dans les différents alliages étudiés. Seules les valeurs en rouge à partir de 1150°C sont des mesures. Les autres sont des extrapolations à basse température à partir de la régression linéaire des mesures dans la gamme 1150°-1300°C. Les valeurs sont encadrées par l'erreur standard d'estimation.

Pour tous les alliages, on constate que l'activité en chrome est fortement dépendante de la température. Plus la température est faible, plus l'activité en Cr augmente.

Dans le domaine de températures qui nous intéresse, c'est-à-dire entre 900 et 1000°C, les valeurs des activités sont très supérieures à celles calculées par ThermoCalc® (TC), notamment pour les alliages commerciaux. Cela suggère que le logiciel donne une estimation erronée des activités en Cr pour nos alliages. Les bases de données utilisées dans le logiciel ont été constituées à partir des grandeurs thermodynamiques d'alliages binaires ou ternaires comme Ni-Cr et Fe-Ni-Cr. Elles ne tiennent pas compte du rôle des autres éléments d'alliage. Les mesures décrites ici permettent d'obtenir l'activité du Cr dans des alliages complexes.

On remarque aussi une grande disparité entre nos résultats sur le IN617 et les mesures d'activité en Cr dans ce même alliage publiées par Hilpert et al. [HIL79] également par SMHT. Les valeurs reportées par Hilpert sont très largement sous-estimées ce qui peut s'expliquer par deux raisons principales :

- La qualité du vide.
  Hilpert signale que l'oxygène résiduel dans la cellule a légèrement oxydé les échantillons. La formation d'une couche d'oxyde en surface de l'alliage diminue l'évaporation du Cr, faussant ainsi la mesure par SMHT.
- L'utilisation d'une cellule en Mo pour Hilpert et l'interaction possible de l'alliage avec le Mo.

- L'utilisation d'une cellule de Knudsen simple.
  La mesure d'activité est alors fortement dépendante du facteur de sensibilité (fonction de l'appareillage) qui peut changer significativement entre la mesure de référence pour le Cr pur et la mesure pour l'alliage. Nos mesures s'affranchissent de cette erreur par l'emploi de cellules multiples. Pour une espèce donnée, le facteur de sensibilité ne varie pas de façon significative (sauf en cas de problème sur le spectromètre et cela se détecte). Avec une cellule simple, il faut faire un étalonnage ce qui rajoute une incertitude supplémentaire pour la mesure de l'activité.

Enfin, on peut s'interroger sur le lien entre la composition de l'alliage et son activité en chrome. On a mis en évidence avec les coulées modèles Ni-18Cr-14W-0,1C et Ni-22Cr-14W-0,1C que le pourcentage massique de Cr joue un rôle. On peut aussi supposer que **le W a une forte influence** puisque l'activité du Cr dans un alliage binaire Ni-22Cr mesurée par Mazandarany [MAZ73] est, à 1000°C, égale à 0,34 alors qu'elle est de 0,51 dans l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C et 0,63 dans le Haynes 230®. Cette forte augmentation de l'activité en présence de W a également été observée par Hilpert et al [HIL78] qui reporte à 1000°C une activité de 0,57 pour l'alliage IN643 (25%mas. Cr et 9%mas. W) contre 0,32 pour le IN617 (22%mas. Cr et dépourvu de W). **Les autres éléments mineurs (Mn, Al, Si…) semblent également augmenter l'activité du Cr** du Haynes 230® puisqu'à toute température, elle est supérieure à celle de l'alliage Ni-22Cr-14W-0,1C.
Finalement, cette étude souligne que malgré des teneurs massiques en Cr identiques, l'activité varie fortement selon les alliages. Il apparaît donc primordial de mesurer expérimentalement l'activité en chrome dans tous les alliages, lorsque ceci est possible.

REFERENCES

[BAI01]:M. Baïchi, C. Chatillon, C. Guéneau and S. Chatain, Journal of Nuclear Materials 294 (2001), 84-87
[CHA75]: C. Chatillon, A. Pattoret and J. Drowart, High Temperatures-High Pressures 7 (1975), 119-148
[CHA95]: S. Chatain, C. Gonella, G. Bordier and J. Le Ny, Journal of Alloys and Compounds. 228 (1995), 112-118
[GAR92]: P. Gardie, G. Bordier, J.J. Poupeau and J. Le Ny, Journal of Nuclear Materials 189 (1992), 85-96

[HER03]: M. Heyrman, C. Chatillon, C. Barat et S. Fargeas, La Revue de Métallurgie (2003), 141-156

[HER04]: M. Heyrman, C. Chatillon, H. Collas and J.L. Chemin, Rapid Communications in Mass Spectrometry 18 (2004), 163-174

[HIL78]: K. Hilpert, I. Ali-Khan, Journal of Nuclear Materials 78 (1978), 265-271

[HIL79]: K. Hilpert, H. Gerads and D. F. Lupton, Journal of Nuclear Materials 80 (1979), 126-131

[JAN98]: NIST-JANF Thermochemical Tables Fourth Edition Part II, Cr-Zr, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No. 9, M. W. Chase, Jr, American Chemical Society and American Institute of Physics (1998)

[KAT93]: E. Kato, Journal of Mass Spectrometry Society Japan 41 (1993), 297-316

[MAZ73]: F. N. Mazandarany and R. D. Pehlke, Metallurgical Transaction A 4(9) (1973), 2067-2076

	Ni-22Cr-14W-0,1C			Ni-18Cr-14W-0,1C			Haynes 230®			IN617		
T (°C)	$a_{Expérimentale}$	γ (T)	TC	$a_{Expérimentale}$	γ (T)	TC	$a_{Expérimentale}$	γ (T) (±6%)	TC	$a_{Expérimentale}$	γ (T) (±3%)	Hilpert et al. [HIL79] (±15%)
900	0,645 ± 0,026	2,932 ± 0,117	0,54	0,456 ± 0,023	2,526 ± 0,126	0,39	0,856 ± 0,051	3,889 ± 0,233	0,48	0,694 ± 0,021	3,156 ± 0,095	0,353
950	0,571 ± 0,023	2,594 ± 0,104	0,50	0,407 ± 0,020	2,262 ± 0,113	0,37	0,730 ± 0,044	3,320 ± 0,199	0,46	0,602 ± 0,018	2,736 ± 0,082	0,336
1000	0,510 ± 0,020	2,317 ± 0,093	0,48	0,368 ± 0,019	2,043 ± 0,102	0,35	0,631 ± 0,038	2,869 ± 0,172	0,44	0,528 ± 0,011	2,400 ± 0,072	0,321
1050	0,459 ± 0,018	2,087 ± 0,083	0,45	0,335 ± 0,017	1,856 ± 0,093	0,34	0,552 ± 0,033	2,507 ± 0,150	0,43	0,468 ± 0,014	2,125 ± 0,064	0,307
1100	0,417 ± 0,017	1,895 ± 0,076	0,44	0,307 ± 0,015	1,704 ± 0,085	0,32	0,487 ± 0,030	2,212 ± 0,133	0,42	0,418 ± 0,013	1,899 ± 0,057	0,296
1150	0,381 ± 0,015	1,731 ± 0,069	0,42	0,283 ± 0,014	1,572 ± 0,079	0,31	0,433 ± 0,026	1,969 ± 0,118	0,41	0,376 ± 0,011	1,710 ± 0,051	0,285
1200	0,350 ± 0,014	1,592 ± 0,064	0,40	0,262 ± 0,013	1,457 ± 0,073	0,30	0,389 ± 0,023	1,767 ± 0,106	0,39	0,341 ± 0,010	1,551 ± 0,470	0,275
1250	0,324 ± 0,013	1,472 ± 0,059	0,39	0,244 ± 0,012	1,358 ± 0,068	0,29	0,351 ± 0,021	1,597 ± 0,096	0,38	0,312 ± 0,009	1,416 ± 0,042	0,267
1300	0,301 ± 0,012	1,368 ± 0,055	0,37	0,229 ± 0,011	1,271 ± 0,064	0,28	/	1,453 ± 0,087	/	/	1,300 ± 0,039	0,259

Tableau F.1 : Activité en Cr et coefficient d'activité massique dans les alliages Ni-22Cr-14W-0,1C, Ni-18Cr-14W-0,1C, Haynes 230® et IN617 ; valeurs calculées par ThermoCalc® avec la base de données SSOL2 (TC) ; valeurs de Hilpert et al. [HIL79] pour l'IN617.