Ecole Nationale Supérieure des Mines
SAINT-ETIENNE

NNT : *2013 EMSE 0681*

THÈSE

présentée par

Jinan TARABAY

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

Spécialité : Génie des procédés

ELABORATION ET ETUDE DE L'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE D'UN CERMET DENSE CONSTITUE DE PARTICULES D'ACIER INOXYDABLE 304L DISPERSEES DANS UNE MATRICE DE ZIRCONE YTTRIEE

soutenue à Saint Etienne, le 29 Janvier 2013

Membres du jury

Président :	François VALDIVIESO	Professeur, ENSM, Saint-Etienne
Rapporteurs :	Gilles BONNET	Professeur, Univ. de La Rochelle, La Rochelle
	Henri BUSCAIL	Professeur, Univ. de Clermont, Le Puy en Velay
Examinateur(s) :	Loïc MARCHETTI	Ingénieur de recherche, CEA Saclay, Gif sur Yvette
Directeur(s) de thèse :	Michèle PIJOLAT	Professeur, ENSM, Saint-Etienne
	Véronique PERES	Maître de recherche, ENSM, Saint-Etienne

Spécialités doctorales :	Responsables :
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur
GENIE DES PROCEDES	F. Gruy, Maître de recherche
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	D. Graillot, Directeur de recherche
MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. Pinoli, Professeur
GENIE INDUSTRIEL	A. Dolgui, Professeur
MICROELECTRONIQUE	

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

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)		SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COLLOT	Philippe	PR0	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSE	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR		SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Informatique	CIS

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

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

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1ère classe
PR 2	Professeur 2ème classe
PU	Professeur des Universités
MA (MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche

Ing.	Ingénieur
MCF	Maître de conférences
MR (DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

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

Mise à jour : 04/09/2012

Ecole Nationale Supérieure des Mines
SAINT-ETIENNE

NNT : *2013 EMSE 0681*

THÈSE

présentée par

Jinan TARABAY

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

Spécialité : Génie des procédés

ELABORATION ET ETUDE DE L'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE D'UN CERMET DENSE CONSTITUE DE PARTICULES D'ACIER INOXYDABLE 304L DISPERSEES DANS UNE MATRICE DE ZIRCONE YTTRIEE

soutenue à Saint Etienne, le 29 Janvier 2013

Membres du jury

Président :	François VALDIVIESO	Professeur, ENSM, Saint-Etienne
Rapporteurs :	Gilles BONNET	Professeur, Univ. de La Rochelle, La Rochelle
	Henri BUSCAIL	Professeur, Univ. de Clermont, Le Puy en Velay
Examinateur(s) :	Loïc MARCHETTI	Ingénieur de recherche, CEA Saclay, Gif sur Yvette
Directeur(s) de thèse :	Michèle PIJOLAT	Professeur, ENSM, Saint-Etienne
	Véronique PERES	Maître de recherche, ENSM, Saint-Etienne

Spécialités doctorales :	Responsables :
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur
GENIE DES PROCEDES	F. Gruy, Maître de recherche
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	D. Graillot, Directeur de recherche
MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. Pinoli, Professeur
GENIE INDUSTRIEL	A. Dolgui, Professeur
MICROELECTRONIQUE	

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

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)		SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COLLOT	Philippe	PR0	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSE	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR		SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Informatique	CIS

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

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

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1ère classe
PR 2	Professeur 2ème classe
PU	Professeur des Universités
MA (MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche

Ing.	Ingénieur
MCF	Maître de conférences
MR (DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

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

Mise à jour : 04/09/2012

« Vague et nébuleux est le commencement de toute chose ;
l'aboutissement ne l'est pas… »

Khalil Gibran

Remerciements

A quelques heures de l'impression finale du manuscrit, je profite d'un petit moment de calme pour me remémorer mes trois années passées au sein de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. En septembre 2009, j'avais débarqué en tant que jeune étudiante timide pour devenir aujourd'hui une chercheuse débutante ayant beaucoup plus confiance en elle-même. Cette évolution doit beaucoup aux nombreuses personnes qui m'ont encouragée, soutenue et confortée et qui ont fait de ces trois années, une aventure incroyable. Qu'elles trouvent ci-dessous l'expression de mes plus sincères remerciements !

Tout d'abord, je souhaite remercier les directeurs du centre SPIN (Christophe PIJOLAT) et du département PRESSIC (Jean-Paul VIRICELLE) de m'avoir accueillie chaleureusement au sein de leur équipe de recherche. Je remercie aussi le centre dans son ensemble pour son soutien logistique et matériel qui ne fait jamais défaut pour les doctorants.

Un grand merci à ma directrice de thèse (Michèle PIJOLAT) pour le temps qu'elle m'a accordée durant ces 3 années, ainsi que ses qualités scientifiques et son encadrement rigoureux qui m'ont permis de comprendre la notion complexe de « cinétique hétérogène ». J'ai beaucoup appris à tes côtés et je t'adresse ma gratitude pour tout cela.

J'adresse également mes grands remerciements à mon encadrante de thèse (Véronique PERES) pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été des éléments moteurs pour moi. Merci également à toute la famille PERES qui m'a accueillie plusieurs fois avec sympathie, merci à Philippe et les enfants William, Danae et le petit Ulysse.

Un très grand merci à Gilles BONNET (Professeur de l'université de La Rochelle) et Henri BUSCAIL (Professeur de l'université de Clermont-Ferrand) d'avoir accepté de rapporter ma thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Mes sincères remerciements s'adressent également à Loïc MARCHETTI (Ingénieur de recherche au CEA Saclay) d'avoir participé au jury de soutenance.

Mes chaleureux remerciements s'adressent à François VALDIVIESO pour avoir présidé le jury de soutenance. Merci beaucoup de m'avoir ouvert les portes du centre SMS, de ton implication dans mon travail concernant l'élaboration du cermet, de ton sourire, de tes

encouragements et de toutes les discussions qu'on a eues ensemble. C'était vraiment un très grand plaisir de travailler avec toi.

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres du centre SPIN. Je pense particulièrement à Richard qui m'a beaucoup aidée à monter les manips et aussi pour toutes nos discussions le matin (des fois longues !). Merci également à Marc pour les manips de BET et surtout pour son grand sourire et son admiration pour le Liban qui m'a toujours fait plaisir. Je tiens à remercier Marie-Claude pour les manips de granulométrie qui se transforment souvent en des heures de discussion, Olivier pour toutes les expériences en DRX avec souvent des interprétations compliquées, Maxime, Guy, Laetitia, Yamina, Mathilde, Loïc, Eric et Alexandre pour toutes vos contributions aussi bien par les discussions que j'ai eu la chance d'avoir avec vous, ainsi que pour votre aide apportée à ce travail.

Un grand merci à Nathalie CELLE qui a été toujours souriante en s'occupant des réservations et des déplacements pour les congrès et à Jean-Pierre POYET, que je remercie pour toute sa sympathie, son grand sourire, même en nous imposant des règles de sécurité, et tout ce qu'il m'a appris sur les vins en France ! Grand merci aussi à Jérôme pour toutes les interventions en cas de « problème informatique », et surtout pendant les répétitions finales, à Andrée-Aimée pour toute l'aide qu'elle m'a apporté dans la recherche bibliographique.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du centre SMS qui m'ont toujours très bien accueilli, comme si j'étais de ce centre. Mes pensées vont à Dominique GOEURIOT, Gilles BLANC, Christophe MEUNIER, Bernard, Marilyne qui ont toujours été disponibles pour m'aider, et surtout merci pour votre sourire et votre bonne humeur.

Je souhaite remercier très chaleureusement Paul JOUFFREY. Il est difficile de trouver des qualificatifs assez forts pour souligner sa gentillesse, son humilité et toute cette sympathie qu'il possède au fond de lui tout naturellement. Merci pour tout Paul !

Ce petit coin en D0, où j'allais souvent discuter avec Paul, m'a fait rencontrer Sergio SAO-JAO, un ami très spécial que je remercie énormément pour sa bonne humeur, pour toutes ces séances de rires ou de pleurs et pour toutes les discussions autour d'un café à l'école ou le soir et pour tout son soutien au quotidien pendant ces trois années.

Durant ces trois années de thèse, j'ai eu de la chance de côtoyer de nombreuses personnes attachantes : que toutes soient remerciées pour les bons moments partagés. Je pense notamment à Omar (mon Co-bureau et cher Co-patriote qui m'a toujours fait rire avec son humour, j'étais très contente de partager le bureau avec toi !), à Mounir (qui habite le

bureau d'à côté, et avec qui j'ai eu le plaisir de discuter tous les jours, je te souhaite un très bon courage pour la fin), à Lydie (qui est déjà partie mais qui est toujours présente à chaque occasion), à Aurélie, Pauline, Raquel, Damien, Zaher, Pedro, Ivan, Franck (et Alexia !) et Jules (qui m'a beaucoup aidée et encouragée dans la fin, surtout en prenant le temps de corriger mon français) pour tout ce qu'on a partagé ensemble. Je ne peux pas personnaliser, sinon ces quelques pages ne suffiront jamais, mais je vous remercie pour les nombreuses soirées (à thèmes variés) ensemble, pour m'avoir conduit un peu partout (sorties ski, canoë, randonnées, etc), pour les sessions badminton (même si je ratais des cours, hein Damien ?) et danse orientale (avec Raquel, Pauline et la souriante Jing que je remercie pour tout son soutien qui m'arrive de Vienne maintenant), les cinés, les jeux (cartes, échecs, jeux de sociétés) et j'en oublie. Merci de tous ces moments qui m'ont permis de tenir debout dans les moments difficiles.

Je tiens également à remercier Estelle, Agathe, Orianne, Angelica, Baptiste, Benjamin, Pierre-Yves, Carlos, My Thu, Ramin, Flavien, Grégoire, Valentine, Carine, John, Ola, Malick (avec son optimisme toujours rassurant par mail ou lors de ses passages à l'école), je vous remercie tous de votre sympathie, votre écoute et bonne humeur. J'ai toujours été contente de vous croiser ou de partager des moments avec vous. Bonne continuation à tous…

Je tiens également à remercier du fond du cœur ma chère Natalia d'avoir été présente durant ces trois années. Plus qu'une collègue, tu es devenue une vraie amie ! Il y a bien trop de souvenirs pour que je puisse tout résumer ici en quelques lignes. A quelques semaines près, nous avons commencé ensemble, à quelques semaines près nous terminons ensemble. Courage pour ta dernière ligne droite, ton nouveau travail et attend moi, je débarque bientôt chez vous !

Mille fois merci à toi Thomas d'avoir été toujours à mes côtés. Mille fois car c'est au moins le nombre de fois où je suis venue te déranger en te demandant de l'aide pour le tas de problèmes que j'ai eu dans la fin de thèse. Tu as toujours su y faire avec gentillesse et avec le sourire. Merci pour ton soutien et pour toutes les histoires drôles transmises par mail qui m'ont offert quelques moments de détentes dans ces longues heures de rédaction. Je t'en suis très reconnaissante !

Grand merci à tous mes amis libanais de longue date, de m'avoir encouragée, aidée et pour m'avoir changé les idées quand j'en avais besoin. Merci à Laudia, Latifa, Rabih, Marwan, Doreid, Walid, Sarah, Ahmad, Nadine, Rachid, Souad et Georges. Je vous aime tous !

Ces remerciements ne seraient pas complets sans une pensée pour « habibté » Carole, ma chère Aïda, Lulu, Pierrot et mes chers Ilan et Soan, Mathieu, Mariam et le petit Elija, Christine, Alain, Raymond et Jacqueline : j'ai pu compter sur leur aide, leur soutien et toujours leur bon accueil. Merci pour tous ces moments qu'on a passé ensemble et qui m'ont toujours fait avancer, même dans les moments les plus durs.

Mes dernières pensées vont vers ma famille au Liban et en France (Khalo Nabil et tata Isabelle avec mes cousins Louis et Elise). Je vous remercie d'être toujours à mes côtés pour me soutenir et d'avoir cru en moi.

Finalement, cette thèse, aboutissement de longues années d'études, je la dois beaucoup à mes parents et mes frères exceptionnels avec qui j'ai vécu dans un climat serein, à l'abri de tous soucis affectifs. Il m'est impossible de trouver des mots pour dire à quel point je suis fière de vous et à quel point je vous aime !

Sommaire

Nomenclature 1

Introduction générale **5**

Chapitre I. Synthèse bibliographique **7**

I.1. Les composites métal-céramique 9

I.1.1. Généralités 9

I.1.2. Objectifs de cette étude 11

I.2. Les cermets métal-zircone 12

I.2.1. La phase céramique, la zircone yttriée 12

I.2.2. Etat de l'art des cermets métal- zircone 15

I.3. Oxydation des cermets 18

I.4. Démarche proposée pour l'étude de l'oxydation des cermets 25

I.4.1. La phase métallique, acier inoxydable 304L 25

I.4.2. Démarche de l'étude 26

Chapitre II. Elaboration du cermet TZ-3Y-E/304L **29**

II.1. Élaboration des composites métal- céramique 31

II.1.1. Les différentes méthodes d'élaboration d'un matériau composite 31

II.1.2. Élaboration du matériau composite par métallurgie des poudres 32

II.2. Caractérisation des matières premières 35

II.2.1. La zircone yttriée YSZ 36

II.2.2. L'acier inoxydable 304L 39

II.3. Synthèse du cermet modèle par métallurgie des poudres 43

II.3.1. Mélange et broyage de la poudre 44

II.3.2. Etape de granulation : pressage à 250 MPa 45

II.3.3. Pressage à 400 MPa 46

II.3.4. Le frittage 48

II.3.5. Comparaison du retrait entre la zircone et l'acier inoxydable 50
II.3.6. Densification du cermet 51
II.4. Caractérisation du cermet après frittage 54
II.4.1. Tomographie X 54
II.4.2. Microscopie électronique à balayage 56
II.4.3. Microscopie électronique à transmission 58
II.4.4. Diffraction des rayons X 61
II.5. Conclusion 64
Chapitre III- Étude de l'oxydation de la poudre d'acier inoxydable 304L 65
III.1. Etude bibliographique de l'oxydation de l'acier inoxydable 304L 67
III.1.1. Etude mécanistique et cinétique d'oxydation 67
III.1.2. Etat de l'art sur l'oxydation de l'alliage 304L 69
III.2. Etude cinétique de l'oxydation de la poudre 304L 75
III.2.1. Proposition d'un modèle d'oxydation 75
III.2.2. Hypothèse de l'étape limitante (test du $\Phi.S_m$) 78
III.3. Protocole expérimental et reproductibilité 80
III.3.1. Reproductibilité des courbes d'oxydation de la poudre de 304L 82
III.3.2. Reproductibilité des courbes d'oxydation des différentes fractions granulométriques de la poudre d'acier inoxydable 304L 84
III.4. Résultats et discussion 86
III.4.1. Effet de la température sur le comportement à l'oxydation de la poudre 304L-T (75-100 µm) 86
III.4.2. Effet de la pression partielle d'oxygène sur le comportement à l'oxydation de la poudre 304L-T (75-100 µm) 87
III.4.3. Caractérisation de la poudre de 304L oxydée 88
III.5. Interprétations des courbes de prise de masse de la réaction d'oxydation de la poudre de 304L 94
III.5.1. Modèle d'oxydation 95
III.5.2. Proposition d'un mécanisme d'oxydation du chrome 99
III.6. Conclusion 104

Chapitre IV- Etude de l'oxydation du cermet 304L/YSZ **107**

IV.1. Protocole d'oxydation 109

IV.2. Etude de la reproductibilité des essais d'oxydation des cermets de type A 110

IV.3. Etude de l'oxydation à 800°C des cermets de type B élaborés avec la fraction granulométrique 75-100 µm de la poudre 304L 111

IV.3.1. Reproductibilité des essais d'oxydation 111

IV.3.2. Etude de l'oxydation du cermet en fonction de la température 113

IV.3.3. Etude de l'oxydation du cermet en fonction de la pression partielle d'oxygène à 800 °C 114

IV.4. Caractérisation du cermet oxydé 115

IV.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage 115

IV.4.2. Suivi de la fissuration de la matrice zircone du cermet par couplage thermogravimétrie-émission acoustique 124

IV.4.3. Caractérisation par diffraction des rayons X du cermet oxydé 128

IV.4.4. Suivi de l'oxydation du cermet par diffraction des rayons X in situ 129

IV.4.5. Caractérisation par spectroscopie Auger 130

IV.4.6. Interprétation des caractérisations du cermet oxydé 132

IV.5. Modèle d'oxydation du cermet 134

IV.5.1. Hypothèse de l'étape limitante 134

IV.5.2. Proposition d'un mécanisme d'oxydation du cermet 304L/YSZ 135

IV.6. Etude comparative de l'oxydation du cermet modèle et de la poudre de 304L 143

IV.7. Conclusion 144

Conclusion générale **147**

Annexe A : retrait homothétique I

Annexe B : Liste des cermets élaborés et de leurs densités III

Annexe C : Microscopie électronique à balayage (MEB) IV

Annexe D : Microscopie Electronique en transmission (MET) V

Annexe E : DRX in situ VI

Liste des figures VII

Liste des tableaux XIV

Bibliographie.....XV

Nomenclature

a	Surface spécifique (m^2/g)
A_{ss}	Aire de surface solide/solide
A_{sv}	Aire de surface solide/vapeur
c_i	Teneur massique de l'élément i
D	Diamètre des particules (nm).
D_{Cr}	Coefficient de diffusion du chrome ($m^2.s^{-1}$)
D_O	Coefficient de diffusion de O_{jdg}
D_{VM}	Coefficient de diffusion des lacunes cationiques
$d\alpha/dt$	Vitesse de la réaction
$d\alpha/dt)_{ap}$	Vitesse mesurée après le décrochement
$d\alpha/dt)_{av}$	Vitesse mesurée avant le décrochement
$\frac{d(\Delta m \ S)}{dt}$	Vitesse de prise de masse par unité de surface
E	Energie de surface
e	Epaisseur de la couche d'oxyde
J_{Cr}	Flux de diffusion de chrome
K	Constante d'équilibre de la réaction
k_p	Constante parabolique
L	Distance moyenne entre les particules métalliques
l_0	Grandeur égale à l'unité (l_0=1m),

m_0	Masse initiale des grains métalliques de 304L
M_{O2}	Masse molaire de l'oxygène
$M^{n\cdot}_i$	Cations interstitiels
n_0	Nombre de moles initial de chrome présent dans un échantillon de poudre de 304L
n_{Cr2O3}	Nombre de moles de Cr_2O_3
$O^{\cdot\cdot}_i$	Ions oxygène interstitiels
O_{jdg}	Espèces oxygène aux joints de grains
P_{O2}	Pression partielle d'oxygène
R	Rapport des vitesses avant et après décrochement
r_0	Rayon initial de la couche d'oxyde
r_e	Rayon de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation
R_{pb}	Rapport de Pilling et Bedworth
s	Aire de la surface traversée par l'espèce diffusante
S_m	Fonction d'espace ($m^2.mol^{-1}$)
$V^{\cdot\cdot}_O$	Lacunes d'oxygène
Vm_{Cr2O3}	Volume molaire de Cr_2O_3 (m^3/mol)
V_{mox}	Volume molaire de l'oxyde
$V^{n'}_M$	Lacunes cationiques
X	Epaisseur de la couche d'oxyde formée (sur une plaquette)
X*	Epaisseur critique de la couche d'oxyde autour des grains métalliques
α	Degré d'avancement
γ_{ss}	Tension de surface solide/solide
γ_{sv}	Tension de surface solide/vapeur

$\Delta D/D_0)_f$	Retrait du diamètre final
$\Delta L/L_0)_f$	Retrait de mesure final
$\|\Delta C\|$	Différence de concentrations entre l'interface interne et l'interface externe
Δm	Variation de la masse expérimentale au cours du temps
η	Coefficients de rétrodiffusion
ν	Coefficient de Poisson de YSZ
ρ	Masse volumique (g/cm^3)
ρ_0	Densité initiale du cermet
σ^*	Contraintes dans la zircone yttriée
σ_f	Contrainte à la rupture de la zircone yttriée
Φ	Réactivité surfacique de croissance ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
Φ_{diff}	Φ de l'étape limitante de diffusion

Introduction générale

La corrosion des métaux est prise en compte à partir du XVIIIe siècle suite à des problèmes de corrosion marine qui ont touché les grands navires. En effet, la corrosion concerne toutes les branches de l'activité industrielle comme l'énergie, les procédés, l'aérospatiale, le secteur nucléaire, le transport, le bâtiment et l'industrie pétrochimique.

Ainsi, l'élaboration de nouveaux matériaux toujours plus résistants, qui combinent des propriétés différentes comme les matériaux composites, fait partie d'un des enjeux technologiques majeurs pouvant contribuer à la lutte anticorrosion.

Les matériaux composites disposent de nombreux atouts par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent des avantages fonctionnels tels que la légèreté et la résistance mécanique et chimique. Ils permettent également d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques.

Les cermets nommés M(p)-CMC(s), «Ceramic Matrix Composite dispersed with Metallic Particles » figurent parmi les composites. Ils sont actuellement présents comme matériaux prometteurs dans les applications à haute température. Ils sont constitués d'une phase céramique majoritaire et d'une phase métallique, bénéficiant ainsi des propriétés conjuguées des céramiques et des métaux. Ces matériaux sont utilisés pour des applications thermo-mécaniques dans des atmosphères corrosives, pour les anodes dans les piles à combustible (ils sont de bons conducteurs grâce à la phase métallique et résistent à la corrosion grâce à la phase céramique). Ils sont également mis en œuvre dans les matériaux à gradient de propriétés (les FGM).

La tenue en service de ce type de matériaux dépend non seulement de la composition de la phase métallique, mais également de la nature de la matrice céramique et de la microstructure d'ensemble. Il est donc intéressant, d'un point de vue fondamental, de comprendre quels sont les mécanismes qui vont se dérouler lors de l'exposition de cermets à haute température en milieu oxydant.

Le but de cette thèse est d'étudier le comportement à l'oxydation d'un cermet modèle composé d'une matrice en zircone yttriée et de particules d'acier inoxydable afin de déterminer les mécanismes et la (ou les) loi(s) cinétique(s) à prendre en compte pour décrire les phénomènes observés.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les composites métal-céramique qui présentent des caractéristiques permettant de les utiliser dans différentes applications à haute température. Le choix des matériaux formant le cermet « modèle » nécessaire à notre étude est précisé. Compte tenu des objectifs fixés pour cette thèse, un état de l'art sur le comportement des cermets à l'oxydation à haute température est exposé.

Le deuxième chapitre traite de l'élaboration des échantillons de cermet par métallurgie des poudres. Une synthèse bibliographique sur la métallurgie des poudres est présentée. Après avoir exposé les caractéristiques des poudres de matière première (la zircone yttriée et l'acier inoxydable 304L), les différentes étapes de l'élaboration du cermet sont décrites. Finalement, des caractérisations du cermet fritté sont détaillées.

Le troisième chapitre concerne l'étude cinétique de l'oxydation de la poudre d'acier inoxydable 304L seule choisie pour l'élaboration des cermets. Le comportement à l'oxydation de la poudre métallique est comparé à celui de plaquettes d'acier inoxydable, largement étudié dans la littérature. Un modèle d'oxydation de la poudre de 304L, dont les particules sont sphériques, est proposé en s'appuyant sur des tests expérimentaux qui permettent de valider les hypothèses simplificatrices de la modélisation cinétique. L'étude cinétique d'oxydation de la poudre de 304L est détaillée ainsi que les caractérisations de la poudre oxydée. Enfin, un mécanisme d'oxydation sous air à haute température de la poudre de 304L est envisagé.

Le quatrième chapitre présente l'oxydation à 800 °C du cermet modèle. L'étude cinétique et les caractérisations de cermets oxydés y sont détaillées. La nature, la forme et le sens du développement de la couche d'oxyde observée au niveau des particules métalliques dans la matrice de zircone yttriée sont précisés. Un mécanisme et un modèle d'oxydation du cermet sont proposés afin de rendre compte de l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse. Une comparaison du comportement à l'oxydation du cermet avec la poudre d'acier inoxydable 304L est réalisée.

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les composites métal-céramique. Ces matériaux, nommés cermet, présentent des caractéristiques permettant de les utiliser dans différentes applications à haute température. Dans un premier temps, les cermets ainsi que leurs applications sont présentés. En raison de l'absence de cermets commerciaux, ces derniers sont préparés suite à un choix de matériaux qui sera fixé dans ce chapitre. Dans un second temps, compte tenu des objectifs fixés pour cette thèse, le comportement des cermets à l'oxydation à haute température est étudié. Un bilan de la littérature est effectué pour préciser cet aspect. Enfin, la démarche suivie dans ce travail, concernant la préparation et l'étude de l'oxydation des cermets, sera exposée.

Sommaire

I.1. Les composites métal-céramique 9
I.1.1. Généralités 9
I.1.2. Objectifs de cette étude 11
I.2. Les cermets métal-zircone 12
I.2.1. La phase céramique, la zircone yttriée 12
I.2.2. Etat de l'art des cermets métal- zircone 15
I.3. Oxydation des cermets 18
I.4. Démarche proposée pour l'étude de l'oxydation des cermets 25
I.4.1. La phase métallique, acier inoxydable 304L 25
I.4.2. Démarche de l'étude 26

I.1. Les composites métal-céramique

I.1.1. Généralités

Un matériau composite est, par définition, un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles : la matrice qui sert de liant, et le renfort qui contribue par exemple aux propriétés mécaniques de la pièce [1].

Au cours de ces dernières années, l'utilisation des matériaux composites, soutenue en particulier par la diversité de leurs applications, n'a cessé d'augmenter. Ces matériaux disposent de plusieurs avantages fonctionnels par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent aux industriels et aux designers la possibilité nouvelle d'associer fonction, forme et matériaux au sein de systèmes de plus en plus performants.

L'utilisation des matériaux composites date de la préhistoire. Le bois fut le premier matériau composite naturel utilisé (Figure 1-a). Les arcs mongols (2000 ans av. J.-C.) sont les premiers composites fabriqués par l'homme, ainsi que les sabres japonais traditionnels. En 1892, François Hennebique dépose le brevet du béton armé, un matériau de construction composite [2] (Figure 1-b).

(a) **(b)**

Figure 1. Exemples de matériaux composites: (a) du bois vu au microscope optique, (b) un béton armé [2].

Les composites sont également utilisés dans le secteur automobile (fin des années 1980), ainsi que dans les secteurs dentaire (implants) et biomédical (matériaux prothétiques) en dépit de fortes contraintes de bio-compatibilité. Ces nouveaux matériaux, qui présentent des propriétés mécaniques intéressantes, sont aussi à l'origine du développement récent des sports de glisse modernes [3].

La combinaison de chacune des propriétés de la matrice et du renfort est, dans chacun des marchés d'application (automobile, bâtiment, électricité, équipements industriels,…), à l'origine de solutions technologiques innovantes.

Ces matériaux sont classés généralement en trois grandes familles, selon la nature de la matrice :

- **Les composites à matrice organique (CMO)** ; les matrices sont des polymères organiques (résines thermodurcissable ou thermoplastique).
- **Les composites à matrice métallique (CMM)** ; les matrices les plus utilisées sont à base d'aluminium et de titane.
- **Les composites à matrice céramique (CMC)** : utilisés pour les applications à haute température comme le spatial, le nucléaire, les piles à combustibles SOFC, etc, [4], [5], [6], [7].

Les cermets (Figure 2), appartenant à cette dernière famille (les CMCs) sont des composites constitués d'une phase céramique majoritaire et d'un liant métallique. La combinaison de la céramique avec les métaux [8] permet de combiner les propriétés de la céramique : résistance thermique, résistance à la corrosion et résistance à l'usure [9], [10], [11] et [12] et de la phase métallique : résistance mécanique et conductivités thermique et électrique [7] et [12].

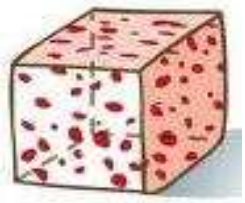


Figure 2. Les cermets: composites à particules [1]

Ces matériaux sont très utilisés pour les applications à hautes températures, du fait de leur excellente stabilité chimique et de leur résistance mécanique à température élevée. Ils sont aussi utilisés dans les matériaux à gradient de propriétés (*FGM*, *Fonctionally Gradient Material*). En effet, lors de la mise en forme, les propriétés thermiques de la céramique et des métaux, en particulier le coefficient de dilatation thermique, sont susceptibles de créer des phénomènes de délamination. Pour limiter cet inconvénient, des composites de structures graduelles, se basant sur la modification de la proportion des deux phases, ont été développés [12], [13], [14], [15] et [16]. Ces matériaux sont apparus au Japon en 1984 pour des applications aéronautiques et spatiales à très hautes températures. Ce concept est en pleine expansion depuis une dizaine d'années, et ces matériaux sont surtout utilisés comme barrière thermique [17].

I.1.2. Objectifs de cette étude

L'objectif de cette thèse sera d'étudier la corrosion des cermets à haute température. Cependant, étant donné l'absence de cermets commerciaux, nous avons dû élaborer un cermet « modèle » dense.

Le choix des matériaux du cermet modèle a été basé sur une étude récente menée par Gillia et Caillens [18]. Cette étude traite des matériaux à gradient de propriétés développés avec le système zircone yttriée (3%)/inconel 600 (Ni ; Cr : 14-17% ; Fe : 6-10 %), préparés par métallurgie des poudres et densifiés par la méthode HIP (*Hot Isostatic Pressing*). La zircone a été utilisée afin de minimiser les contraintes thermiques pendant la fabrication des cermets [12], [19], [20] du fait de son coefficient de dilatation thermique ($10{,}6 \times 10^{-6}$ °C $^{-1}$) [21] proche de celui des métaux (inconel 600 dans ce cas) ($18{,}9 \times 10^{-6}$ °C^{-1}) [22] (Figure 3).

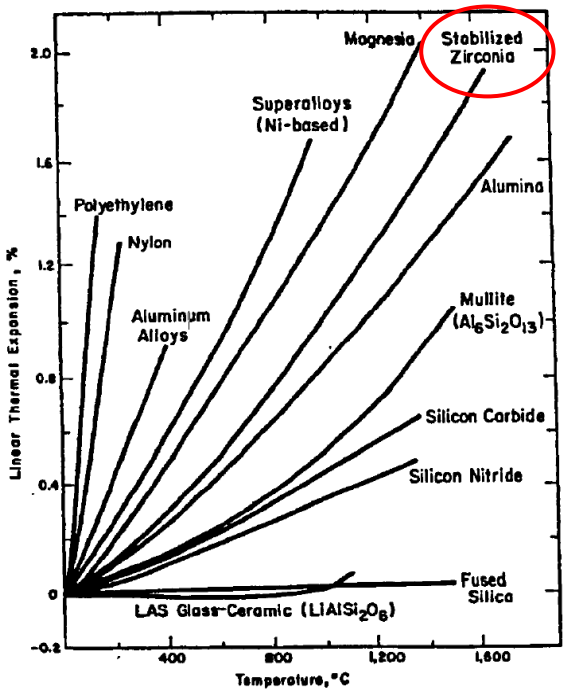


Figure 3. Coefficient de dilatation thermique de certains matériaux en fonction de la température [23]

Ces matériaux sont préparés dans le but d'élaborer des inter-couches lors de l'assemblage de la céramique avec du métal dans les matériaux à gradient (FGM).

Ainsi, suite à cette étude, le choix du matériau céramique pour les composites s'est porté sur la zircone yttriée majoritairement stabilisée sous forme quadratique.

I.2. Les cermets métal-zircone

I.2.1. La phase céramique, la zircone yttriée

La zircone est une céramique à caractère réfractaire tant du point de vue chimique que thermique [24]. Sa très faible conductivité thermique par rapport à la plupart des autres oxydes lui donne la capacité d'être utilisée en tant que barrière thermique pour protéger les substrats métalliques (revêtement des aubes de turbomoteurs à hautes températures) [25]. Ses propriétés physiques, de conduction électrique et électronique notamment, sont remarquables. Ayant une faible semi-conduction de type n, cet oxyde peut devenir conducteur ionique pur s'il est dopé. Sa forte conductivité ionique, qui s'explique par la présence de lacunes d'oxygène, permet d'augmenter la conductivité électrique globale de la zircone. Ceci est à l'origine de son utilisation comme électrolyte solide dans des applications telles que les piles à combustibles SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), les capteurs d'oxygène, les résistances de four à haute température [26], [27].

La zircone, ou dioxyde de zirconium (ZrO_2) présente trois variétés allotropiques stables à différentes températures (diagramme de phase illustré par la Figure 4) :

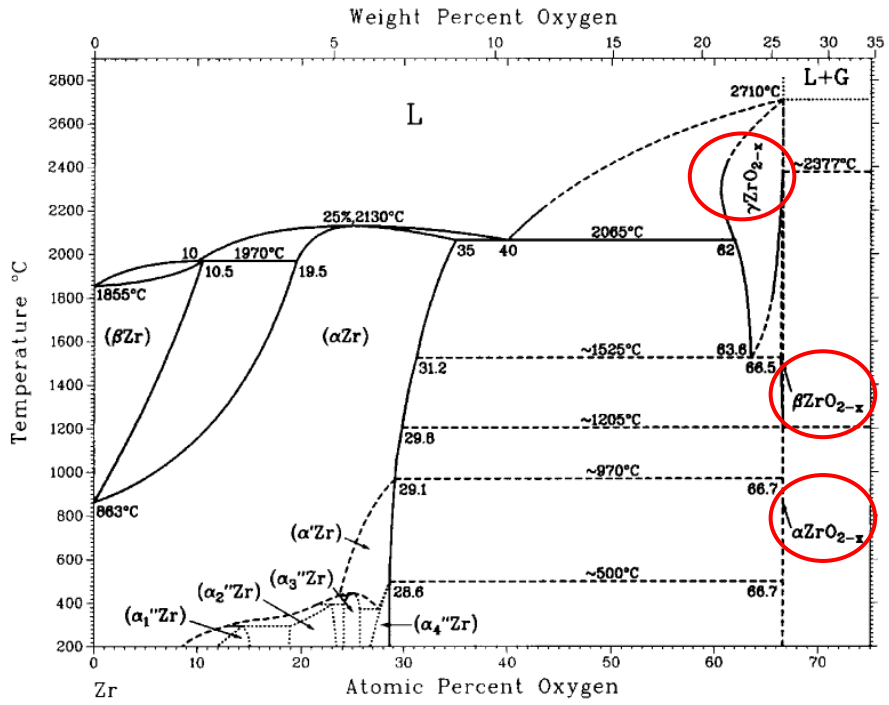


Figure 4. Diagramme de phase du système Zr-O [28].

- **ZrO_2 monoclinique** ; stable à température ambiante et jusqu'à 1075 °C. L'arrangement des atomes est irrégulier du fait que le zirconium est coordonné par sept atomes d'oxygène (Figure 5).

- **ZrO_2 quadratique (ou tétragonale)** ; phase haute température stable de 1100°C jusqu'à 1900 °C. La structure se relaxe grâce à la dilatation thermique en se rapprochant de la structure fluorine CaF_2. Les ions Zr^{4+} sont coordinnés par 8 ions O^{2-} dont la position est légèrement décalée par rapport à ce qu'elle devrait être dans une structure fluorine idéale (Figure 5).

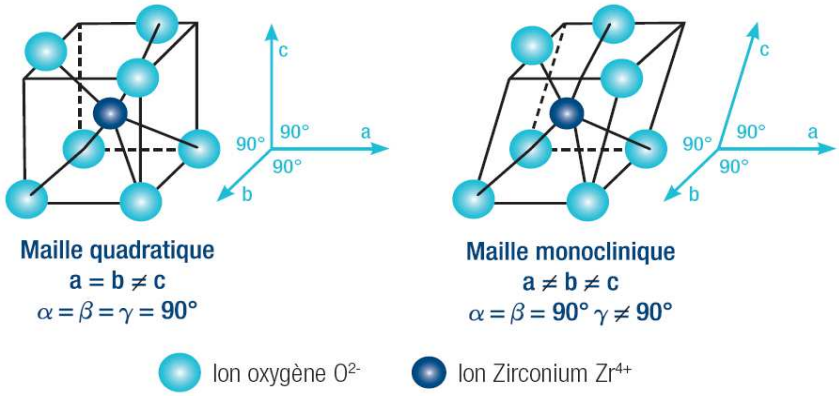


Figure 5. Schéma des structures cristallographiques quadratique et monoclinique de la zircone [24]

- **ZrO_2 cubique** ; stable au-delà de 2000 °C. La structure cubique est cette fois une structure fluorine CaF_2 [24].

La transformation de phase monoclinique - quadratique s'accompagne d'une contraction volumique de 4,5 %, qui provoque l'apparition, au sein du matériau, de contraintes importantes qui conduisent à sa fracture [24] [29]. C'est pourquoi des études ont été faites afin de stabiliser la structure de ZrO_2 en phase quadratique.

En ce qui concerne la transition entre la phase monoclinique et la phase quadratique haute température, il s'est avéré que la présence des lacunes anioniques diminue la température de la transformation. Ceci repose sur la mise en solution d'autres oxydes tels que Y_2O_3, CaO ou MgO afin de créer les lacunes anioniques. Parmi ces systèmes binaires, le ZrO_2-Y_2O_3 est le plus intéressant parce qu'il présente un domaine de phase cubique ou quadratique relativement étendu [30] et [31].

Duwez et al. (1951) [32] furent les premiers à rapporter ce système. Ils ont précisé que la zircone cubique peut être trouvée de 7 à 50% molaire de Y_2O_3 à toutes les températures.

La Figure 6 présente les phases de zircone obtenues en fonction de la température et de la quantité de Y_2O_3 introduite en solution solide.

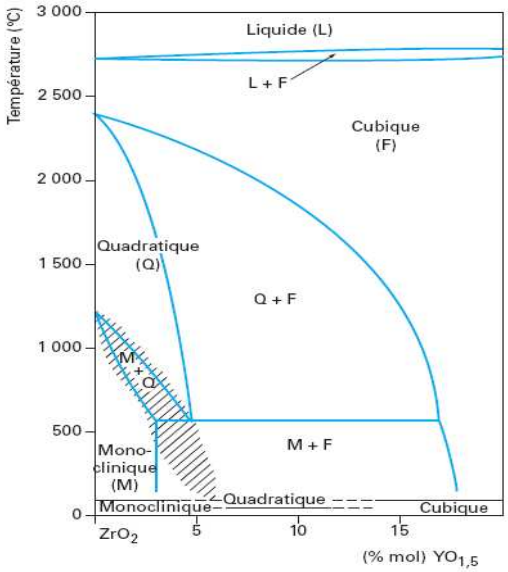


Figure 6. Diagramme de phase binaire du système ZrO_2-Y_2O_3 [33]

La stabilisation de la zircone contenant majoritairement la phase quadratique a été ainsi obtenue par l'adjonction de 3 à 4% mol. d'oxyde d'yttrium III (Y_2O_3) dans la composition de la céramique à température ambiante.

Le coefficient de dilatation thermique de cette zircone nommée YSZ par la suite (zircone partiellement stabilisée sous forme quadratique par l'oxyde de l'yttrium) est voisin de celui des alliages métalliques [21]. Ce matériau présente effectivement plusieurs avantages. Tout d'abord, cette zircone possède une stabilité structurale sur une large gamme de température, en associant également une bonne tenue mécanique et une grande stabilité chimique. De plus, ce matériau est imperméable à l'oxygène et à l'hydrogène gazeux, ce qui permet d'éviter les mélanges combustible / comburant. Ceci justifie son utilisation dans la fabrication du cermet à base de zircone yttriée dans les anodes des piles à combustible (SOFC).

La zircone stabilisée YSZ peut être obtenue par plusieurs voies de synthèse telles que les procédés sol-gel [34], les réactions solide /solide [35], l'atomisation [24], etc. Ces méthodes permettent d'obtenir des poudres de granulométrie contrôlée.

La zircone YSZ utilisée dans cette étude est une poudre préparée par atomisation (Figure 7) d'une solution contenant les précurseurs sous forme d'ions zirconyles et le dopant

(yttrium) sous forme de cations. L'atomiseur pulvérise la solution en gouttelettes qui sont séchées par gravité. La poudre est constituée de granulés sphériques. Chaque granulé est composé de grains nanométriques. Cette morphologie de poudre lui procure une excellente coulabilité qui permet un remplissage aisé des moules de mise en forme [24].

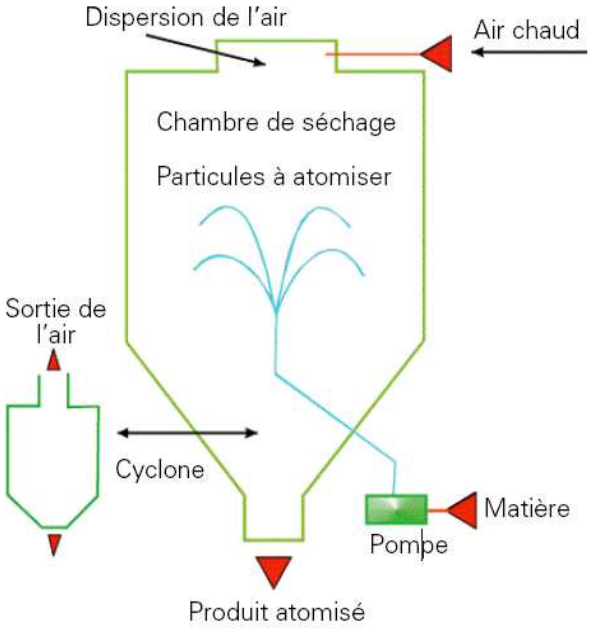


Figure 7. Schéma d'un atomiseur de poudre [24]

I.2.2. Etat de l'art des cermets métal- zircone

L'introduction d'un métal ductile au sein d'une matrice céramique est un moyen intéressant pour augmenter la résistance à la fracture du matériau [36] et [37]. Hing et Groves [36] montrent que l'incorporation d'un alliage métallique à base de fer, nickel et/ou cobalt augmente la résistance à la fracture de l'oxyde de magnésium.

Du fait de ses propriétés mécaniques, la zircone est une céramique intéressante pour le développement du composite métal-céramique. Plusieurs travaux sur la zircone renforcée avec des métaux tels que le nickel, l'acier inoxydable, et le molybdène ont été rapportés dans la littérature [19], [22], [38], [39], [40] et [41]. La zircone est utilisée comme électrolyte dans les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC) ainsi que comme matériau céramique dans les cermets métal/zircone destinés aux anodes des SOFC [42]. Dans ce dernier cas, le métal utilisé dans les anodes doit avoir une bonne résistance à l'oxydation dans les conditions de travail des piles à combustible (600 - 900 °C). Du nickel est habituellement choisi pour cette application [38], [39] et [40] en raison de son bas coût comparé à celui d'autres métaux tels que le cobalt, le platine et le palladium [42]. Le choix des matériaux du cermet dans les SOFC est important afin de répondre aux exigences du

matériau constituant l'anode des SOFC : bonne conductivité électronique, porosité élevée (de l'ordre de 50%), propriétés mécaniques et thermiques performantes, stabilité chimique à haute température. Plusieurs travaux ont été ainsi réalisés afin de vérifier si le cermet choisi répond à toutes ces exigences.

Les travaux de Kawashima et Hishinuma [38] ont porté sur l'étude des propriétés thermiques (chaleur spécifique, diffusivité thermique) de composites poreux nickel/zircone yttriée YSZ (8%) destinés aux anodes des SOFC. Le taux de nickel dans ces composites varie entre 0 et 100 % vol. et la porosité s'étend entre 0 et 52 %. Les auteurs ont constaté que la chaleur spécifique diminue avec l'augmentation du taux de nickel. Cependant, la diffusivité thermique augmente avec l'augmentation de la proportion du nickel parce que la diffusivité thermique du nickel est vingt fois plus grande que celle de la zircone.

Jung et al. [19] et Hu et al. [41] ont étudié les contraintes résiduelles, les propriétés thermiques et les conductivités électrique et thermique des matériaux composites FGM nickel/YSZ (3% mol.). Jung et al. ont également étudié un composite acier inoxydable SUS 304 (Fe ; Cr : 18-20% ; Ni : 9-13% mass.)/YSZ (3% mol.). Ils ont constaté que la conductivité thermique des composites augmente avec l'augmentation de la proportion du nickel ou d'acier inoxydable. Ils ont en outre indiqué que la différence du coefficient de dilatation thermique entre la zircone et le nickel ou l'acier inoxydable génère des contraintes dans le matériau lors de l'élaboration. Hu et al. [41] ont également montré que les diffusivités thermique et électrique augmentent avec le taux du nickel.

D'autres auteurs se sont intéressés à la préparation et l'étude de phases des cermets. Wildan et al. [20] ont comparé les propriétés des matériaux composites fer/zircone yttriée, chrome/YSZ (3% mol.) et acier inoxydable AISI 316/ YSZ (3% mol.) qui sont destinés aux matériaux des anodes pour les piles à combustibles SOFCs. Ces composites sont préparés par métallurgie des poudres. Ces auteurs ont conclu qu'il n'y a pas d'interaction entre le chrome et la zircone yttriée après frittage. Cependant, une déstabilisation de la zircone yttriée (formation de deux phases : quadratique et monoclinique) a été notée pour les composites fer/zircone yttriée. Ceci n'a cependant pas été observé dans le cas des aciers inoxydables bien qu'ils contiennent 60 % de fer. Wildan et al. expliquent ce comportement par le fait d'une interaction possible entre le fer et l'yttrine (Y_2O_3) présente dans la zircone. Cependant, d'après ces auteurs, l'interaction fer/yttrine est faible du fait de la faible activité du fer dans l'acier inoxydable. Il faut ainsi noter que Wildan et al. [20] n'ont pas tenu compte du fait que le fer à haute température (1450 °C) peut s'oxyder sous argon en présence de traces d'oxygène et que l'oxyde formé (Fe_2O_3) est susceptible de réagir avec Y_2O_3. Cependant, dans le cas des aciers inoxydables, la présence d'une couche de chromine protectrice pourrait expliquer l'absence du phénomène.

Le Tableau 1 résume le travail des auteurs précédemment cités :

Tableau 1. Résumé de l'état de l'art des cermets

Métal	Céramique	Méthode d'élaboration	Application	Observations	Auteurs	Réf
Inconel 600	YSZ	Métallurgie des poudres (avec pressage par HIP)	FGM	Bonne structure des matériaux, mais présence de fissures dans les premières couches de cermet	Gillia et Caillens	[18]
Fe ; Ni ; Co	MgO	Pressage à chaud	Amélioration de la rigidité des composites à fibres	Incorporation métal ↑ résistance fracture	Hing et Groves	[36]
Ni	YSZ	Métallurgie des poudres	SOFC	↑ taux nickel : ↓ chaleur spécifique ↑ diffusivité thermique	Kawashima et Hishinuma	[38]
Ni	YSZ	Métallurgie des poudres	FGM	↑ taux nickel : ↑ diffusivités thermique et électrique	Hu et al.	[41]
Ni ; SUS 304	YSZ	Pressage à chaud	FGM	↑ taux nickel : ↑ conductivité thermique	Jung et al.	[19]
✓ Fe ✓ Cr ✓ AISI 316	YSZ	Métallurgie des poudres	SOFC	✓ Déstabilisation de YSZ ✓ Pas d'interaction entre Cr et YSZ ✓ YSZ non déstabilisée	Wildan et al.	[20]

Nous pouvons donc déduire de cette partie que :

- Les cermets constitués d'une phase céramique majoritaire et d'une phase métallique sont des candidats sérieux pour les applications hautes températures.
- La zircone est la phase céramique généralement utilisée car son coefficient de dilatation thermique est proche de celui des métaux ce qui permet de minimiser les contraintes thermiques pendant la fabrication des cermets.

Tous ces auteurs se sont intéressés aux propriétés mécaniques et électriques des cermets élaborés par différentes méthodes. Le paragraphe suivant rend compte du comportement des cermets vis-à-vis de la corrosion.

I.3. Oxydation des cermets

Peu d'études portent sur la corrosion des matériaux composites métal/céramique dans la littérature. Les propriétés mécaniques et électriques de ces matériaux, destinés en particulier à des utilisations en tant que FGM et matériaux des piles à combustibles, ont été étudiées par plusieurs auteurs. Dans cette partie, nous évoquerons donc les études réalisées sur l'oxydation des particules métalliques à l'intérieur de la matrice céramique.

Rioult [43] et *Honvault* [44] ont étudié la cinétique de corrosion de cermets, destinés aux matériaux d'anode inertes pour l'industrie de l'aluminium et préparés à partir d'un alliage NiCu dans une matrice de ferrite de nickel (et/ou oxyde de nickel). La Figure 8 représente le cermet à base Ni-Cu de leur étude. Ce cermet est composé d'une phase métallique formée d'un alliage composé de cuivre et de nickel (a), d'une phase spinelle percolante de ferrite de nickel (b), d'une phase monoxyde composée d'une solution solide de NiO-FeO (c) et de porosités (d) (Figure 8).

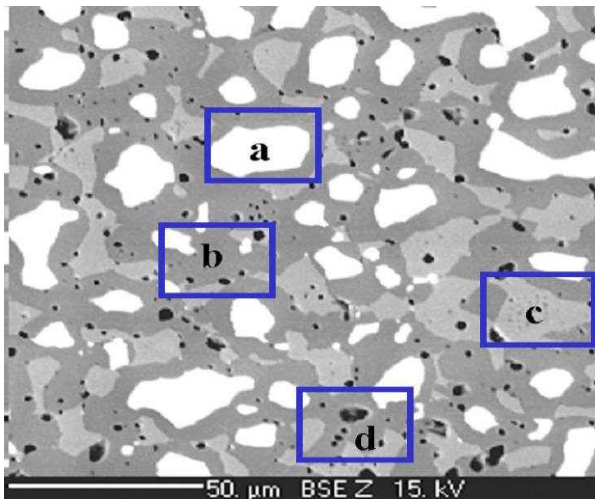


Figure 8: Cermet à base cuivre-nickel : (a) phase métallique, (b) phase spinelle, (c) phase monoxyde et (d) porosité [43].

Rioult et al. [43] ont étudié l'oxydation de ces cermets à 960 °C sous pression contrôlée d'oxygène. Ils ont remarqué une croissance à la fois interne et externe de la couche d'oxyde. L'étude par spectrométrie de masse des ions secondaires SIMS, après oxydation par de l'oxygène 18, a révélé que la pénétration d'oxygène s'effectuait par les joints de grains. Ces auteurs ont montré que la vitesse d'oxydation des cermets augmente avec la pression partielle d'oxygène jusqu'à une valeur seuil de 51 hPa qui correspond à l'équilibre à 960 °C entre la ténorite (CuO) et la cuprite (Cu_2O). Au-delà de cette pression, la vitesse d'oxydation est indépendante de la pression d'oxygène.

Honvault et al. [44] ont étudié l'oxydation d'un cermet analogue, de teneur en nickel dans l'alliage métallique plus élevée que dans l'étude précédente, à 960 °C sous une pression partielle d'oxygène comprise entre 10 et 770 hPa. La prise de masse est due, dans un premier temps, à la croissance de deux couches d'oxyde : la croissance externe de NiO et l'oxydation interne des particules métalliques. Ensuite, la prise de masse est essentiellement due à la croissance de la couche interne car la couche externe cesse de croître. L'étape limitante de ce processus correspond alors à la diffusion des lacunes cationiques à travers la couche de monoxyde et à la diffusion de l'oxygène aux joints de grains à travers les deux couches d'oxydes. A long terme, selon ces auteurs, seule la diffusion de l'oxygène aux joints des grains à travers les deux couches est limitante.

Molin et al. [45] se sont intéressés à la préparation et à la corrosion d'un cermet acier inoxydable (21,2 % massique en Cr)/YSZ (8% mol.), utilisé comme composite support pour les piles à combustibles SOFCs. Le cermet, préparé avec différentes fractions volumiques de phase métallique, a été élaboré par métallurgie des poudres avec un pressage uniaxial à 300 MPa et un frittage sous hydrogène pur à 1350 °C pendant 4 heures.

La porosité des différents cermets (avec les différents pourcentages de phase métallique allant de 20 à 80 % vol.) est de l'ordre de 14 %.

La résistance à la corrosion de ces matériaux a ensuite été évaluée grâce à des expériences cycliques en thermogravimétrie. Les pastilles ont été exposées à 5 cycles d'oxydation sous air pendant 20 heures à 800 °C. Etant donné que la zircone yttriée n'est pas affectée par l'oxydation, la prise de masse est d'autant plus rapide que le pourcentage d'acier inoxydable présent dans le cermet est grand. De plus, l'introduction de la zircone yttriée diminue la vitesse d'oxydation de l'acier inoxydable comme le montre la Figure 9.

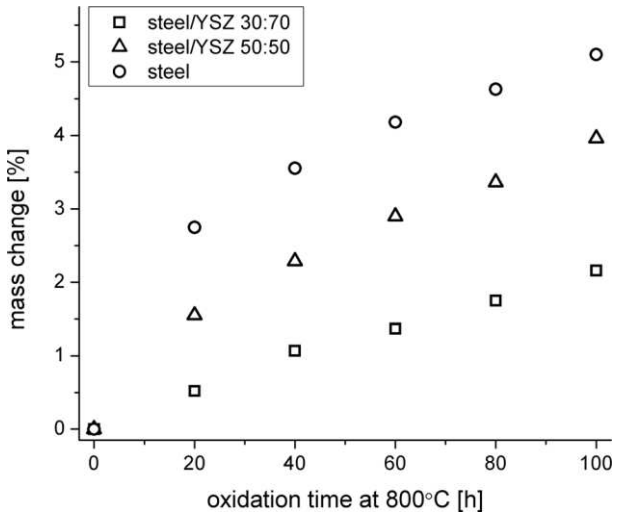


Figure 9. Variation de la masse des cermets après une oxydation cyclique à 800 °C [45].

L'évolution de la porosité a été mesurée en fonction du temps d'oxydation à 800 °C. Pour l'acier inoxydable seul, la porosité diminue par rapport à celle mesurée après frittage, ce qui montre que l'oxyde croît dans les pores. Cependant, dans le cas des cermets, les auteurs ont remarqué une faible augmentation de la porosité qui est due, *a priori*, à une augmentation du volume des particules de l'acier inoxydable dans la matrice zircone, qui engendre des fissures dans la matrice céramique et de nouveaux pores.

Les échantillons oxydés ont également été étudiés par diffraction des rayons X (DRX). Dans le cas de l'acier inoxydable seul, les phases Cr_2O_3 et $(Mn,Cr)_3O_4$ ont été détectées. Pour le cermet acier inoxydable/YSZ 30/70, aucune phase oxydée n'a été détectée, sauf pour une composition 50/50 en volume du cermet où seul Cr_2O_3 a été observé.

Nanko et al. ont également étudié l'oxydation des composites métal/céramiques afin de comprendre le mécanisme de ces réactions complexes.

En 2003, Nanko et al. [8] ont élaboré des composites Ni/YSZ pour des applications hautes températures. Ainsi, leur étude concerne l'oxydation à haute température des

particules denses de nickel dispersées dans une matrice de zircone partiellement stabilisée (YSZ). Le nickel est considéré comme un métal de base pour les alliages résistants à haute température.

Les échantillons ont été préparés par pressage uniaxial (55 MPa) et frittage dans un moule en graphite à 1573 K pendant 30 minutes. Ils présentent un diamètre de 15 mm, une épaisseur de 5 mm et une densité de 99 % par rapport à la densité théorique. Les essais d'oxydation ont été réalisés entre 873 et 1073 K pendant 8 heures sous air.

La Figure 10 montre une section transversale du cermet Ni/YSZ oxydé à 700 °C pendant 11 heures sous air. Les auteurs observent une zone fissurée d'une épaisseur de 200 µm, épaisseur qui augmente proportionnellement avec le temps d'oxydation.

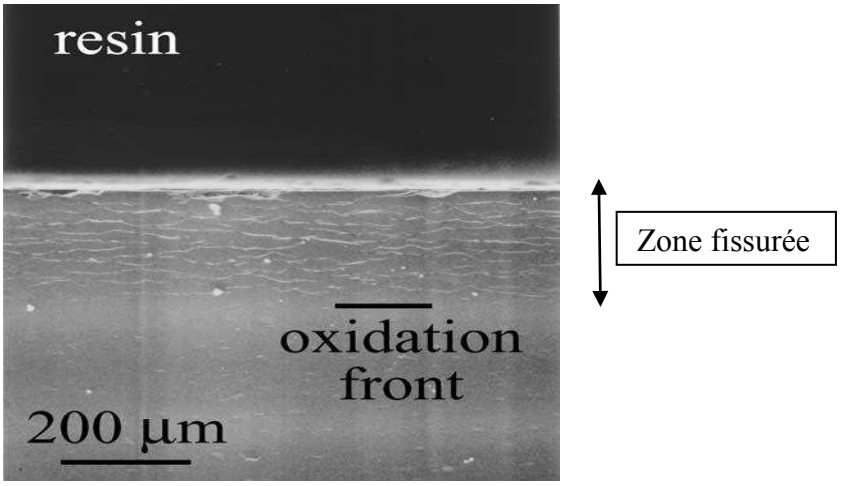


Figure 10. Image du composite Nickel (2,5 %)/YSZ oxydé à 700 °C pendant 11 heures sous air [8].

La Figure 11 montre, schématiquement, un modèle d'oxydation à haute température de Ni/YSZ. Puisque la zircone yttriée YSZ est un conducteur ionique, l'oxygène diffuse à travers la matrice de zircone vers les particules de nickel au début de l'oxydation. Les particules de nickel sont oxydées ce qui conduit à la fracturation de la matrice par expansion du volume des particules de nickel (le rapport de Pilling and Bedworth (PBR), qui représente le rapport du volume molaire de l'oxyde par rapport à son métal, relatif dans ce cas à l'oxydation du nickel est égal à 1,65). Le gaz est ainsi fourni par le réseau de fissures dans la zone fissurée. Les particules de nickel situées plus en profondeur que les fissures sont oxydées par une diffusion volumique des ions O^{2-} dans la zircone.

Ainsi, d'après Nanko et al., la croissance de l'oxyde va être contrôlée par la diffusion interne des ions O^{2-} dans la matrice plutôt que par la diffusion externe des cations dans NiO.

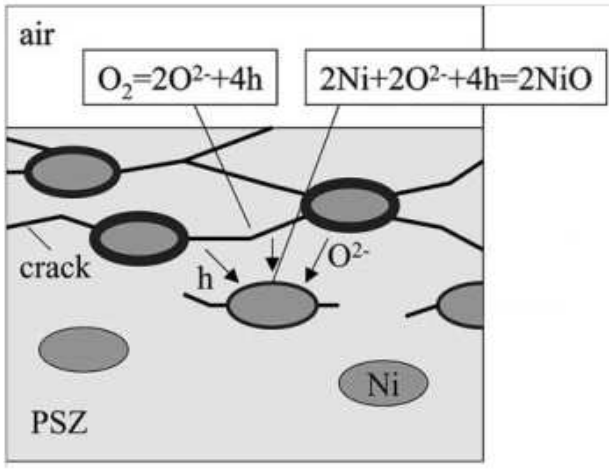


Figure 11. Schéma du mécanisme d'oxydation du composite Ni/YSZ [8].

Nanko et al. [46] ont comparé dans une autre étude l'oxydation des particules de nickel dans différentes matrices (YSZ, Al_2O_3 et MgO). Les composites ainsi préparés sont nommés les M(p)-CMC(s) : *ceramic matrix composites dispersed with metallic particles.*

Ils ont montré que le mécanisme d'oxydation des particules de nickel dépend de la nature chimique de la matrice. La Figure 12 montre les trois modes d'oxydation des particules métalliques dispersées dans une matrice céramique. Ces particules peuvent être partiellement oxydées (mode I), complètement oxydées (mode II), ou bien présenter les deux modes à la fois (mode III). Ceci dépend du flux d'oxygène qui alimente les particules métalliques et par conséquent dépend également de la matrice utilisée.

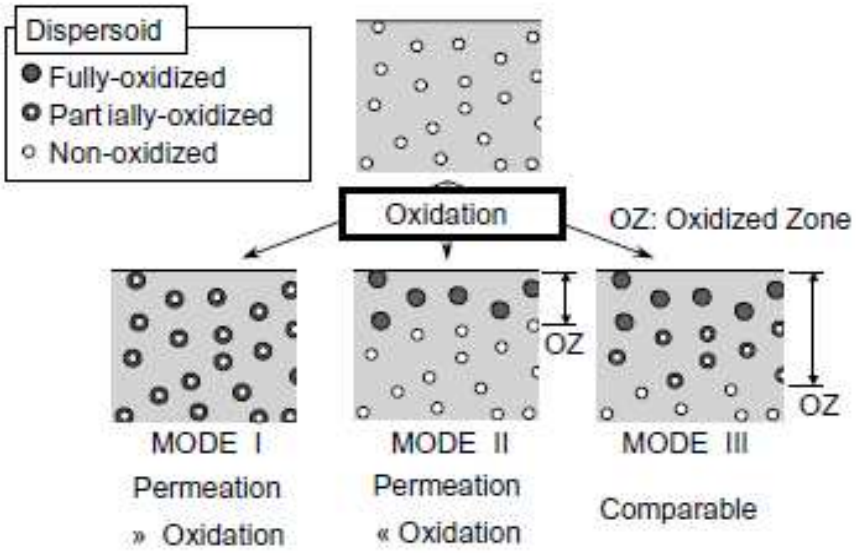
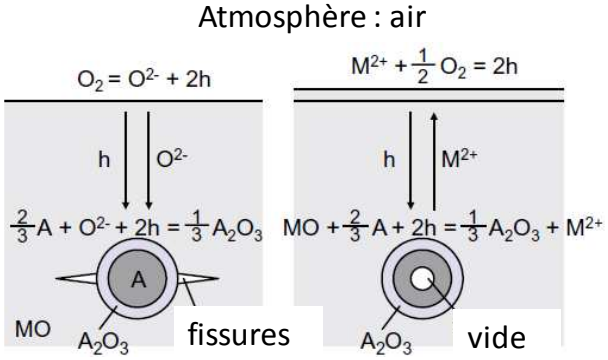


Figure 12. Schéma des modes d'oxydation des cermets [46].

Nanko et al. expliquent ensuite que, selon le mode de diffusion des ions pendant l'oxydation du cermet, des défauts macroscopiques se forment dans la zone oxydée (des trous ou des fissures). Ainsi, comme illustré sur la Figure 13 (a), une diffusion anionique interne génère des fissures dans la matrice céramique suite à l'expansion volumique des particules métalliques oxydées (rapport de Pilling et Bedworth supérieur à 1). La diffusion externe des cations, quant à elle, aboutit à la formation de vide (trou) à l'intérieur de la zone oxydée (voir Figure 13 (b)). Ces deux modes de diffusion dépendent de la nature de la matrice utilisée pour l'élaboration du cermet.



(a) Diffusion interne de O^{2-} (b)Diffusion externe des cations

Figure 13. Schéma de la cinétique d'oxydation des M(p)-CMC(s) : (a) par diffusion anionique interne, (b) par diffusion cationique externe [46].

Ainsi, pour le système Ni/YSZ, Nanko et al. expliquent clairement que l'oxydation interne des particules de nickel aboutit à la fissuration de la matrice ZrO_2.

Cependant, pour les systèmes Ni/MgO [47] et Ni/Al_2O_3 [48], l'oxydation des particules de nickel se fait par une diffusion cationique externe et une mise en solution de NiO dans les matrices céramiques.

Dans le cas du cermet Ni (5%vol.)/MgO [47], l'oxydation sous air à 1300 °C pendant 1 jour aboutit à la formation de trous dans la zone oxydée ainsi qu'à une solution solide de (Mg,Ni)O.

Dans le cas du système Ni (5%vol.)/Al_2O_3 [48] une couche continue de spinelle $NiAl_2O_4$ est observée à la surface du cermet ainsi que des porosités dans cette zone. La croissance de la couche d'oxyde suit une loi parabolique. Par contre, les phénomènes de diffusion dans Al_2O_3 sont complexes mais la diffusion aux joints des grains est prépondérante.

Il faut noter que dans les deux systèmes Ni/MgO et Ni/ Al_2O_3 aucune fissuration n'a été observée. La prise de masse qui suit une loi parabolique et la formation de porosités dans la

zone oxydée mettent en évidence une étape limitante de diffusion cationique externe. Cette diffusion empêche l'expansion volumique des particules de nickel après oxydation. Les auteurs expliquent ce comportement en considérant la réaction d'oxydation du nickel dans la matrice MgO suivant :

Équation 1

$$MgO + Ni + 2h^{+} = Mg^{2+} + NiO$$

La variation du volume molaire par rapport à celui du nickel est alors exprimée par le rapport :

Équation 2

$$\frac{\Delta V_m}{V_m(Ni)} = \frac{V_m(NiO) - V_m(MgO) - V_m(Ni)}{V_m(Ni)} = -1{,}04$$

Comme V_m (NiO) est inférieur à V_m (MgO), la variation du volume molaire est négative et donc il n'y a pas d'expansion du volume des particules de nickel après oxydation.

Cette étude a été complétée par Nanko et al. [49] qui ont quantifié récemment l'effet du dopage par Y_2O_3 de la matrice Al_2O_3 sur l'oxydation du cermet Ni/Al_2O_3 sous air à 1300 °C. Après oxydation, le spinelle $NiAl_2O_4$ est observé.

Les auteurs ont déduit que la présence de Y_2O_3 diminue la vitesse d'oxydation parce qu'elle inhibe la diffusion externe aux joints de grains dans la matrice Al_2O_3.

Stroosnijder et al. [50] ont expliqué l'effet de l'ajout de Y_2O_3 sur l'oxydation du chrome à 900 °C sous air. Ces auteurs mentionnent que l'effet de Y_2O_3 est indépendant de sa méthode d'introduction (implantation ionique, couche externe, éléments d'alliage ou bien oxyde dispersé). Ils en ont déduit, comme Nanko, que la présence de Y_2O_3 diminue la vitesse d'oxydation du chrome. Après un temps d'oxydation important, Stroosnijder et al. ont pu montrer, par marquage avec de l'oxygène 18, que l'oxydation du chrome se fait par diffusion interne aux joints de grains des anions d'oxygène. Ces auteurs proposent l'hypothèse de ségrégation de Cr et de Y_2O_3 aux joints de grains avec la formation d'une structure $YCrO_4$ qui inhibe la diffusion cationique et favorise la diffusion anionique.

Nous pouvons donc déduire de cette partie que :

- L'oxydation des cermets dépend de la nature de la matrice céramique.
- Deux modes d'oxydation peuvent être envisagés:

- ✓ L'oxydation interne anionique qui aboutit à des fissurations dans la matrice.
- ✓ L'oxydation externe cationique qui conduit à la formation de trous dans le métal.

I.4. Démarche proposée pour l'étude de l'oxydation des cermets

Après avoir fait le bilan sur les cermets métal/zircone, ainsi que sur l'oxydation de ces matériaux, nous nous intéressons à la phase métallique choisie. Un acier inoxydable type 304L a été utilisé pour l'élaboration de notre cermet « modèle » dense 304L/YSZ, car sa composition est proche de celle des alliages utilisés par les interconnecteurs dans les SOFC (type CROFER 22 APU : Fe ; Cr 20-24% mass.).

I.4.1. La phase métallique, acier inoxydable 304L

Un acier inoxydable est un alliage constitué d'une solution solide de carbone (moins de 1,2 %) dans le fer, auquel s'ajoute essentiellement au chrome avec une teneur supérieure à 12 % [51]. Le chrome assure la formation d'une couche continue de chromine qui garantit une bonne résistance à l'oxydation à haute température. Le taux de carbone présent dans les aciers inoxydables est un point critique. Il doit être suffisamment faible pour limiter la formation de la cémentite (Fe_3C) et du carbure de chrome, et donc le risque d'une corrosion inter-granulaire. D'autres éléments peuvent être ajoutés, notamment le nickel qui améliore les propriétés mécaniques de l'acier en général et sa ductilité en particulier.

Parmi les aciers inoxydables, plusieurs d'entre eux, comme les aciers inoxydables ferritiques et austénitiques à base de fer, ont fait l'objet d'études approfondies (industrie mécanique, chimique, applications à haute température, etc). Les aciers austénitiques sont caractérisés par une ductilité élevée, une résistance élevée à la corrosion et aux acides oxydants.

L'acier inoxydable 304 L est un alliage fer-chrome-nickel (Cr : 18 ; Nickel : 10), type acier austénitique, de structure cristallographique cubique faces centrées CFC. Le cristal CFC présente des atomes de fer aux sommets du cube et au centre de chaque face (Figure 14).

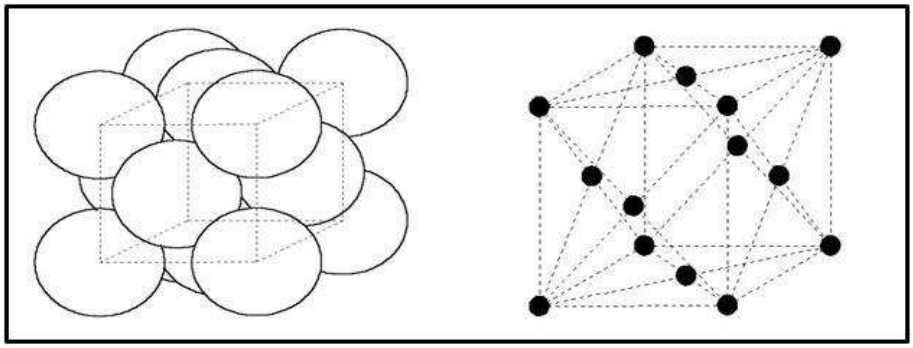


Figure 14. Phase austénitique, cubique faces centrées [52]

Le "L" signifie "low carbon", ce qui correspond à un taux de carbone insuffisant pour créer des précipités de carbure de chrome.

L'acier inoxydable 304 L est commercialisé sous forme de lingots et de plaquettes métalliques utilisés pour la fabrication de vis, boulons et implants, ustensiles de cuisine, dans l'industrie chimique, pharmaceutique et agroalimentaire. Il est disponible également sous forme de poudre métallique, généralement produite par atomisation. Dans le cas des aciers, certains additifs tels que le carbone, le cuivre ou le nickel peuvent ensuite être ajoutés à la poudre de base sous forme de particules. Ceci permet d'augmenter les propriétés mécaniques des pièces produites [52].

Il faut noter qu'il existe deux méthodes d'atomisation des poudres métalliques, au gaz et à l'eau, et les produits obtenus ne sont pas strictement identiques. En effet, l'atomisation au gaz permet d'obtenir des particules plus sphériques et plus denses que l'atomisation à l'eau (où la forme de la poudre obtenue est irrégulière) [53]. De plus, une poudre d'acier inoxydable après atomisation à l'eau présente une fine couche d'oxyde riche en chrome [54]. Cependant, d'un point de vue économique, l'atomisation à l'eau est plus avantageuse.

La phase métallique étant définie, l'étude de l'oxydation du 304L sera détaillée au chapitre III.

I.4.2. Démarche de l'étude

Le travail expérimental objet de cette thèse consiste dans une première étape en la préparation et la caractérisation du cermet « modèle » 304L/YSZ. La préparation est basée sur un processus de métallurgie des poudres classique : mélange des poudres, compaction et frittage sous atmosphère réductrice. Cette méthode sera détaillée dans le chapitre II.

Nous étudions ensuite le comportement à l'oxydation du cermet modèle à haute température. Afin de mieux comprendre ce comportement, l'oxydation de la poudre de 304L seule sera présentée dans le chapitre III. Dans le chapitre IV, nous présenterons

l'oxydation du cermet et nous comparerons les résultats obtenus à ceux de l'oxydation de la poudre de 304L en montrant le rôle de la matrice céramique dans le cas du cermet.

Le but de ce travail étant d'établir des mécanismes réactionnels qui aboutissent à des modèles d'oxydation, une étude cinétique est réalisée et sera présentée dans les chapitres III et IV. Cette étude permet d'établir une loi de vitesse de croissance en supposant que la vitesse est imposée par une étape particulière du mécanisme, se produisant dans une zone réactionnelle donnée (hypothèse de l'étape limitante). Pijolat et Soustelle [55] proposent donc d'exprimer la vitesse à partir de la dérivée du degré d'avancement α par rapport au temps, sous la forme :

Équation 3

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi . S_m$$

- Φ étant la « réactivité surfacique de croissance » exprimée en $mol.m^{-2}.s^{-1}$; elle dépend uniquement des variables thermodynamiques (température, pressions partielles, activités…) ;

- S_m étant une fonction caractéristique de la réaction ou de la diffusion mise en jeu dans l'étape limitante de croissance, exprimée en $m^2.mol^{-1}$; elle est fonction de la morphologie initiale et de son évolution en cours de réaction du système réactionnel et par conséquent décrit les variations de la vitesse en fonction du temps en condition isotherme et isobare.

La décomposition de la vitesse en deux fonctions séparées présente plusieurs intérêts :

- ❑ si une réaction est effectuée sur divers échantillons de formes et dimensions différentes, mais dans les mêmes conditions physico-chimiques (variables intensives maintenues identiques), la réactivité reste la même, seule la fonction spatiale est modifiée ;
- ❑ la transformation peut être modélisée en introduisant deux catégories de modèles :

  - ✓ Un modèle physico-chimique permettant, via la considération d'un mécanisme réactionnel, de représenter les variations de la réactivité de croissance en fonction des contraintes physico-chimiques. Ce modèle est développé en ne prenant en compte que des interfaces planes de dimensions constantes dans le temps. Il fait intervenir des étapes élémentaires mettant en jeu des intermédiaires réactionnels et se déroulant dans des zones précises ; ceci sera détaillé dans le chapitre IV.

- ✓ Un modèle géométrique susceptible de décrire l'évolution au cours du temps des dimensions de la zone réactionnelle où a lieu l'étape limitante. Ce modèle met en jeu les interfaces et leurs déplacements dans le temps, la réactivité de chaque processus intervenant dans la transformation (par exemple : la germination et la croissance) étant fixées par les conditions expérimentales. La description de ce modèle géométrique sera présentée dans le chapitre III.

Il est intéressant de mentionner que l'hypothèse de l'étape limitante permettant d'écrire la vitesse selon l'Équation 3 peut être vérifiée par une méthode expérimentale basée sur des « décrochements », c'est-à-dire une variation brutale de l'un des paramètres physico-chimiques de l'expérience. Cette méthode, appelée test du ϕS_m, est décrite dans le chapitre III. Pour chaque expérience, la vitesse est mesurée avant le décrochement (notée $(d\alpha/dt)_{av}$) et après le décrochement (notée $(d\alpha/dt)_{ap}$). Ainsi, si la vitesse est décomposable sous la forme $\phi.S_m$, quel que soit l'instant du décrochement, le rapport $(d\alpha/dt)_{ap}/ (d\alpha/dt)_{av}$ est le même.

Des caractérisations morphologiques et structurales de la poudre oxydée (chapitre III) et du cermet oxydé (chapitre IV) ont été réalisées afin d'obtenir des informations utiles à la modélisation. Pour cette même raison, l'influence de la pression partielle d'oxygène a été également étudiée

Chapitre II. Elaboration du cermet TZ-3Y-E/304L

Le but de ce chapitre est de présenter l'élaboration des échantillons de cermet 304L/YSZ par métallurgie des poudres. Dans un premier temps, une synthèse bibliographique sur les méthodes de préparation des composites est présentée. Dans un second temps, les caractéristiques des poudres initiales sont présentées (celles de la zircone et de l'acier inoxydable). Ensuite, les différentes étapes de l'élaboration du cermet sont décrites. Enfin, les caractérisations du cermet fritté sont détaillées avant de finir par les conclusions concernant ce chapitre.

Les techniques utilisées dans les caractérisations des poudres et des cermets, supposées connues, ne seront pas détaillées. Seuls les noms des appareillages sont cités la première fois qu'ils sont mentionnés.

Sommaire

II.1. Élaboration des composites métal- céramique 31
II.1.1. Les différentes méthodes d'élaboration d'un matériau composite 31
II.1.2. Élaboration du matériau composite par métallurgie des poudres 32
II.2. Caractérisation des matières premières 35
II.2.1. La zircone yttriée YSZ 36
II.2.2. L'acier inoxydable 304L 39
II.3. Synthèse du cermet modèle par métallurgie des poudres 43
II.3.1. Mélange et broyage de la poudre 44
II.3.2. Etape de granulation : pressage à 250 MPa 45
II.3.3. Pressage à 400 MPa 46
II.3.4. Le frittage 48
II.3.5. Comparaison du retrait entre la zircone et l'acier inoxydable 50
II.3.6. Densification du cermet 51
II.4. Caractérisation du cermet après frittage 54
II.4.1. Tomographie X 54
II.4.2. Microscopie électronique à balayage 56
II.4.3. Microscopie électronique à transmission 58
II.4.4. Diffraction des rayons X 61
II.5. Conclusion 64

II.1. Élaboration des composites métal- céramique

Différentes techniques sont utilisées pour l'élaboration des matériaux composites avec des propriétés, des formes et des caractéristiques spécifiques [15].

II.1.1. Les différentes méthodes d'élaboration d'un matériau composite

Les techniques de fabrication des composites céramique à particules métalliques sous forme de couches mettent en œuvre les procédés sol-gel, les dépôts chimiques en phase vapeur (*CVD*) ou les dépôts par voie électrochimique (*electroplating*). Le procédé sol-gel est le plus utilisé. Il consiste en un mélange de précurseurs liquides qui constitue le sol et qui se transforme par la suite en un réseau solide tridimensionnel stable (l'état gel) par des réactions chimiques telles que l'agrégation ou la polymérisation des précurseurs à température ambiante ou au voisinage de cette température [56].

Pour la réalisation des composites massifs, la réduction in situ (incorporation du métal sous forme d'oxyde suivie d'une étape de réduction [57]) associée à différentes méthodes de mise en forme et de densification (métallurgie des poudres [14], [11], pressage isostatique seul ou activé thermiquement ou frittage naturel) sont utilisées.

Le pressage isostatique à haute température HIP (*Hot isostatic pressing*) [18] permet d'obtenir des matériaux denses. Cette méthode consiste à appliquer une température et une pression maximales simultanée sur le mélange de poudres.

Dans le cas des composites difficilement densifiables, la technique de frittage par SPS (*Spark Plasma Sintering*) dit « flash » [58],[59] est généralement utilisée car elle permet un gain de temps important. Après un mélange et un pressage de la poudre, le frittage SPS se fait par l'application de pulses de courant de très forte intensité, qui chauffent fortement l'échantillon, et d'une pression uniaxiale. Ceci permet d'atteindre les températures maximales désirées en quelques minutes, ainsi qu'un bon niveau de densification du matériau avec le maintien de la température durant quelques secondes.

Cependant, ces traitements thermiques à haute température (frittage SPS, pressage HIP) ont des contraintes en termes de coûts de procédés, ainsi que des conséquences sur la composition et les propriétés des matériaux obtenus. Nous avons donc choisi d'élaborer le cermet par métallurgie des poudres.

II.1.2. Élaboration du matériau composite par métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres est un procédé qui regroupe plusieurs opérations permettant la réalisation de composants de formes prédéterminées à partir de poudres (métalliques, céramiques ou composites) dont la granulométrie et la constitution sont maîtrisées. Dans un premier temps, le mélange de poudres est déposé dans une matrice de presse qui donne la forme au produit fini. Ce dernier est ensuite densifié par frittage. Il présente ainsi la forme, les tolérances dimensionnelles et les propriétés mécaniques désirées [60] et [61].

Le choix de la métallurgie des poudres pour réaliser des matériaux composites s'appuie sur trois critères : la précision désirée, la micro-structure et les propriétés mécaniques requises.

De plus, la métallurgie des poudres permet de traiter tout type de poudre et de fabriquer des alliages dont certains sont impossibles à produire par d'autres procédés. Elle présente aussi des avantages économiques (95 % de la matière première est utilisée et une faible consommation d'énergie) et écologiques (peu de déchets, pas de résidus liquides à éliminer).

Par rapport à d'autres technologies de mise en forme, la métallurgie des poudres est également utilisée pour sa simplicité (nombre réduit d'étapes de fabrication). Un savoir-faire et de l'expérience sont néanmoins nécessaires pour maîtriser correctement le procédé.

Les étapes du procédé de mise en forme sont les suivantes :

II.1.2.a) Le mélange :

La première étape du procédé appliquée à l'élaboration du cermet est le mélange. Cette étape initiale a pour objectif la réalisation d'un mélange bi-phasique constitué de poudres métalliques et céramiques. Les proportions des constituants de ce matériau composite varient en fonction des propriétés requises par le cermet, en particulier la percolation de l'une ou l'autre des phases.

L'étape de mélange joue un rôle primordial pour réaliser des composants parfaitement homogènes [62].

II.1.2.b) La granulation :

Cette étape est destinée à maîtriser la coulabilité de la poudre. Elle se déroule en trois étapes :

- Un précompactage du mélange de poudre pour obtenir une densité d'environ 50 % dth, réalisé par pressage.
- Une granulation forcée sur un tamis avec une ouverture de maille d'environ 1 mm.
- Une étape de sphéroïdisation des grains de poudre.

Le passage de la poudre brute (taille de particule nanométrique ou micrométrique) aux granulés (taille de particule de l'ordre de 0,5 mm) améliore la coulabilité, caractéristique requise pour un bon remplissage des matrices des presses de pastillage, et empêche les fissurations ainsi que les déformations des comprimés [63].

II.1.2.c) La compaction :

Ce procédé consiste à comprimer dans une matrice, et sous l'action d'un poinçon, le mélange de poudres pour donner la forme désirée à la pièce. Cette poudre est soumise à une compaction sous de fortes pressions (plusieurs centaines de MPa), à l'aide de presses mécaniques ou hydrauliques. Lors de la compaction des pièces, les particules de poudres métalliques sont déformées et les poudres céramiques sont fragmentées sous l'effet des contraintes exercées par l'outillage. Des liens entre les particules sont alors créés par ancrages mécaniques, ce qui confère aux comprimés une certaine résistance mécanique. Ce pressage est en général réalisé avec un lubrifiant pour faciliter les frottements entre les particules de poudres et les parois de la matrice de presse et pour obtenir une meilleure transmission de la pression exercée au sein du comprimé.

Les pièces obtenues suite à la compaction sont appelées pièces à cru [62]. Leur taux de densification est de l'ordre de 50 à 60 % de la densité théorique du matériau.

II.1.2.d) Le frittage :

Les pièces à cru sont ensuite densifiées par frittage à haute température. Le frittage correspond à la consolidation thermique d'un matériau pulvérulent sans fusion d'au moins l'un de ses constituants. La Figure 15 (a) représente le retrait ($\Delta L/L_0$) du matériau en fonction du temps. Après une dilatation créée par la montée en température, un retrait important du matériau a lieu. En effet, au cours du cycle thermique, la microstructure se met

en place par la diffusion de la matière. Des cols se créent entre les particules et leurs centres se rapprochent. Ensuite, la porosité ouverte entre les particules est éliminée. Une porosité fermée subsiste pour une densité relative supérieure à 92 % de la densité théorique (Figure 15, b).

Le moteur global du frittage est la diminution de l'énergie de surface de l'ensemble des grains [64].

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie de surface, E, à volume constant, s'écrit de la façon suivante :

Équation 4

$$E = A_{sv}.\gamma_{sv} + A_{ss}.\gamma_{ss}$$

avec, γ_{sv} la tension de surface solide/vapeur, γ_{ss} la tension de surface solide/solide, et leurs aires respectives, A_{sv} et A_{ss}.

Ainsi, au cours du frittage, les surfaces solide/solide augmentent (la taille et les aires des interfaces solide/solide augmentent) et les surfaces solide/vapeur diminuent afin de minimiser l'énergie de surface du système et atteindre ainsi un état final de plus faible énergie.

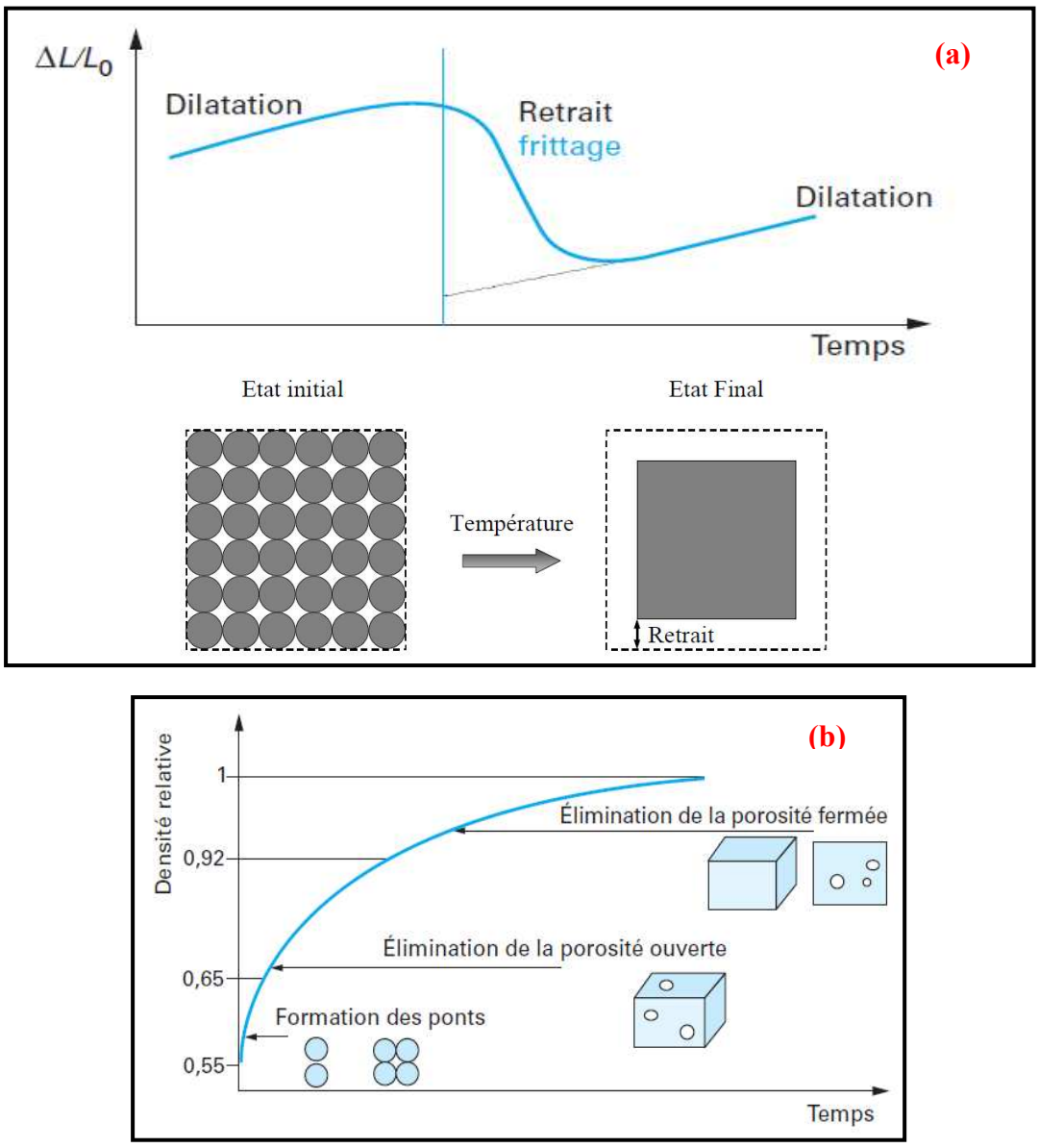


Figure 15. a) Courbe de retrait d'un échantillon en fonction de la température, b) évolution de la densité relative au cours des étapes de densification [65]

II.2. Caractérisation des matières premières

Dans cette partie les matières premières utilisées dans l'élaboration du cermet sont présentées. Des caractérisations morphologiques et structurales des poudres initiales de zircone et d'acier inoxydable sont également détaillées.

II.2.1. La zircone yttriée YSZ

Le choix du matériau céramique pour les composites s'est porté sur la zircone yttriée TZ-3Y-E (Tetragonal Zirconia-3% molaire Y_2O_3-Easy sintered) stabilisée sous forme quadratique. Cette poudre dopée avec de l'oxyde d'yttrium provient de la société Japonaise TOSOH [66]. Elle présente une bonne aptitude au frittage et une bonne résistance mécanique après la mise en forme et le traitement thermique. Sa composition est donnée dans le Tableau 2 suivant :

Tableau 2. Composition de la poudre TZ-3Y-E

Éléments chimiques	ZrO_2	Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
TZ-3Y-E (% mass)	94,7	5,24	0,25	<0,002

Les propriétés physiques de cette poudre sont présentées dans le Tableau 3.

Cette zircone contient des liants organiques (qui servent dans l'atomisation de la poudre) et possède une masse volumique de 6,05 g/cm^3 [66] [67]. Sa surface spécifique, mesurée par la méthode BET (ASAP 2000 de Micromeritics) est égale à 14,9 m^2/g. La perte de masse au frittage (Ig-loss), donnée par le fournisseur, est de 0,82 %. La température de frittage conseillée est de 1350 °C et sa température de fusion est de l'ordre de 2000 °C [66].

Tableau 3. Propriétés physiques de la poudre TZ-3Y-E

Propriétés physiques de la poudre TZ-3Y-E	
Masse volumique	6,05 g/cm³
Surface spécifique	14,9 m^2/g
T°C de frittage	1350°C
T°C de fusion	2000°C

Des observations réalisées en microscopie électronique à balayage (MEB, JEOL FEG 6500, Annexe C) montrent une poudre fine, atomisée, formée de particules de taille variant de 1 à 100 µm (Figure 16).

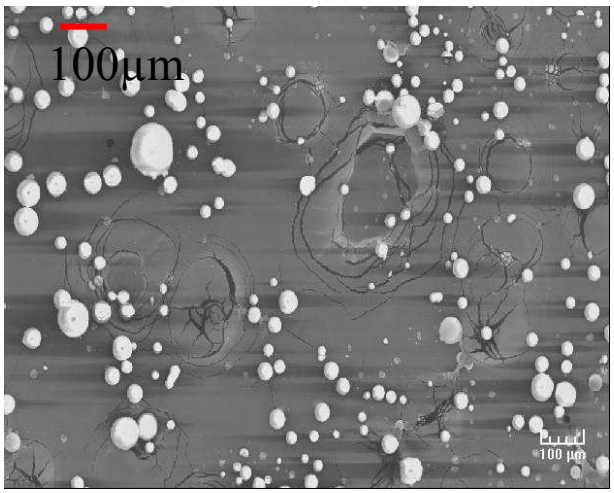


Figure 16. Observations microscopiques au MEB de la poudre TZ-3Y-E

Les analyses par granulométrie laser (Malvern Mastersizer 2000), réalisées en voie humide sur la poudre dispersée par ultrasons dans de l'eau, montrent une répartition granulométrique multimode avec une distribution de la taille des particules entre 0,05 et 100 µm (Figure 17).

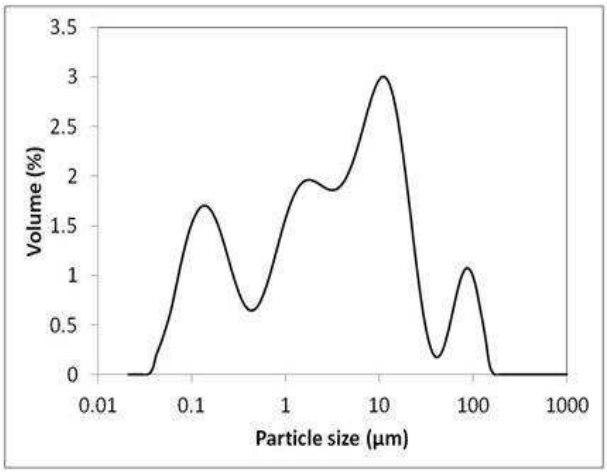


Figure 17. Distribution granulométrique de la poudre TZ-3Y-E

Le calcul du diamètre des particules est effectué, à l'aide de la mesure de la surface spécifique, selon l'équation suivante :

Équation 5

$$d = \frac{6}{\rho \times a}$$

avec *a*, la surface spécifique (m^2/g) ; ρ, la masse volumique (g/cm^3) ; *d*, le diamètre des particules (nm) supposées sphériques.

Ce calcul nous a permis d'évaluer un diamètre des particules équivalent à 70 nm. Nous pouvons donc déduire que les grains vus au MEB et par granulométrie laser ayant un diamètre supérieur à 1 µm sont des agglomérats.

La Figure 18 présente le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) (D 5000 Siemens) de la poudre de zircone TZ-3Y-E. Les positions 2θ et les intensités relatives I_R des pics de diffraction révèlent les deux phases quadratique (fiche ICDD - PDF n° 4-2-2680, *International Center of Diffraction Data - Powder Diffraction File*), et monoclinique (fiche ICDD - PDF n° 37-1484), comme prévu d'après la littérature [20][18].

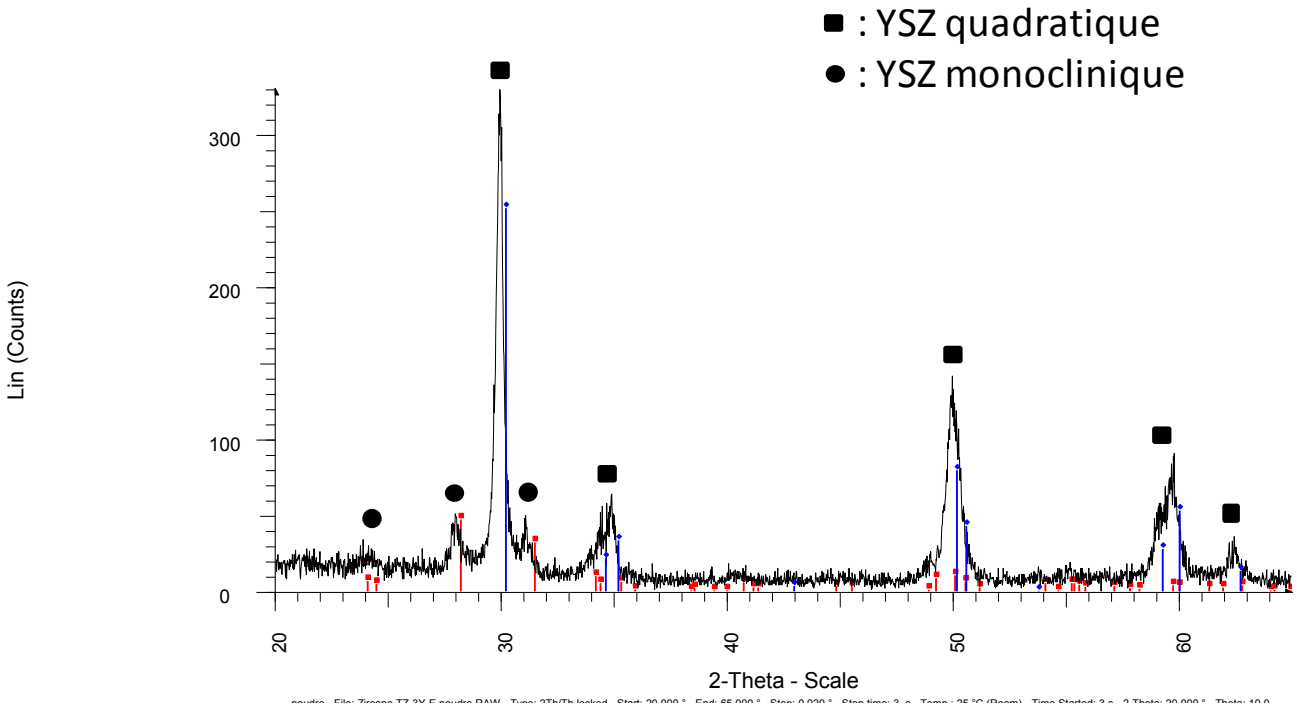


Figure 18. Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre TZ-3Y-E

Une analyse des phases quantitative par la méthode FPM (*Full Pattern Matching*) révèle la présence de 77 % mass. de YSZ quadratique et de 23 % mass. de YSZ monoclinique.

II.2.2. L'acier inoxydable 304L

Le matériau métallique choisi pour la préparation des cermets est une poudre d'acier inoxydable austénitique 304 L, élaborée par la société *Höganäs* [68]. Cette poudre sera appelée poudre 304L dans la suite.

La composition massique de cet alliage métallique, fournie par *Höganäs* et mesurée par analyse chimique, est présentée dans le Tableau 4.

L'acier contient 0,02 % de C, ce qui est insuffisant pour créer dans le matériau des précipités de carbure de chrome. La très faible teneur en soufre (0,004 %) est elle aussi insuffisante pour former des inclusions avec le manganèse (MnS). Les éléments Mn, P, O sont mineurs et le matériau est considéré comme un alliage fer-chrome-nickel, semblable aux aciers inoxydables commerciaux de bonne qualité.

Tableau 4. Composition de l'acier inoxydable 304L

Éléments chimiques	**Fe**	**Cr**	**Ni**	**C**	**S**	**Mn**	**P**	**O**	**Si**
Données du fournisseur (% mass.) [68]	base	19,1	11	0,013	0,004	0,1	0,011	0,27	0,8
Analyse chimique (% mass.)	base	19,46	11,09	0,01	0,0033	0,1	0,017	-	0,91

La température de frittage recommandée par le fournisseur est de 1250 °C [68].

Une analyse thermique différentielle (Setaram TG DTA 92-16/18) sous argon jusqu'à 1500 °C a permis d'évaluer le point de début de fusion de cet alliage qui est de l'ordre de 1451°C (Figure 19).

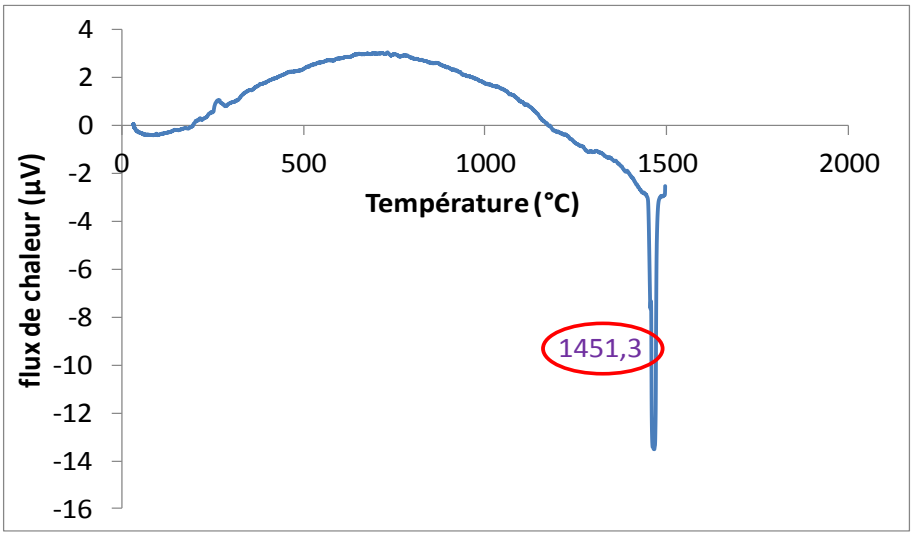


Figure 19. Analyse thermique différentielle de la poudre 304L

Les propriétés physiques de cet alliage sont regroupées dans le Tableau 5. La densité des grains de la poudre 304L mesurée par pycnométrie (Micromeritics Accupyc 1330) est de 99,65 % par rapport à la densité théorique de cet acier. Sa forme cristallographique est cubique.

Tableau 5. Propriétés physiques de la poudre d'acier inoxydable 304L

Propriétés physiques poudre 304 L	
Masse volumique	7,85 g/cm^3
Surface spécifique	0,06 m^2/g
T°C de frittage	1250°C
T°C de fusion (ATD)	1451°C

Le diamètre des particules calculé à partir de la surface spécifique est de l'ordre de 13 µm. Il est 200 fois plus grand que celui de la zircone.

La distribution de tailles de la poudre 304L a été mesurée par granulométrie laser en voie aqueuse. Nous pouvons déduire, d'après la Figure 20, une distribution volumique des particules de l'acier avec un mode principal de 80 µm et de fines particules.

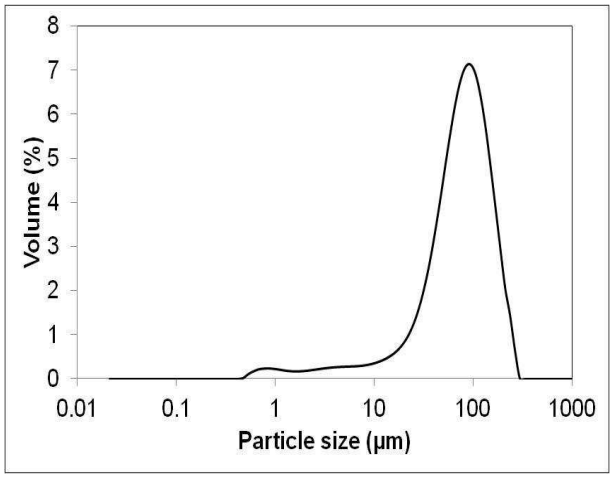


Figure 20. Granulométrie laser de la poudre 304L

Le tamisage de la poudre de 304L a donné la distribution granulométrique présentée dans le Tableau 6. Cette poudre tamisée sera appelée poudre 304L-T dans la suite.

Il faut noter que la granulométrie laser donne une distribution volumique des particules et non pas massique comme celle présentée dans le Tableau 6, ce qui justifie le pic à 80 µm (Figure 20) et qui correspond à 15 % mass. de la distribution.

Tableau 6. Distribution granulométrique de la poudre d'acier inoxydable 304L après tamisage

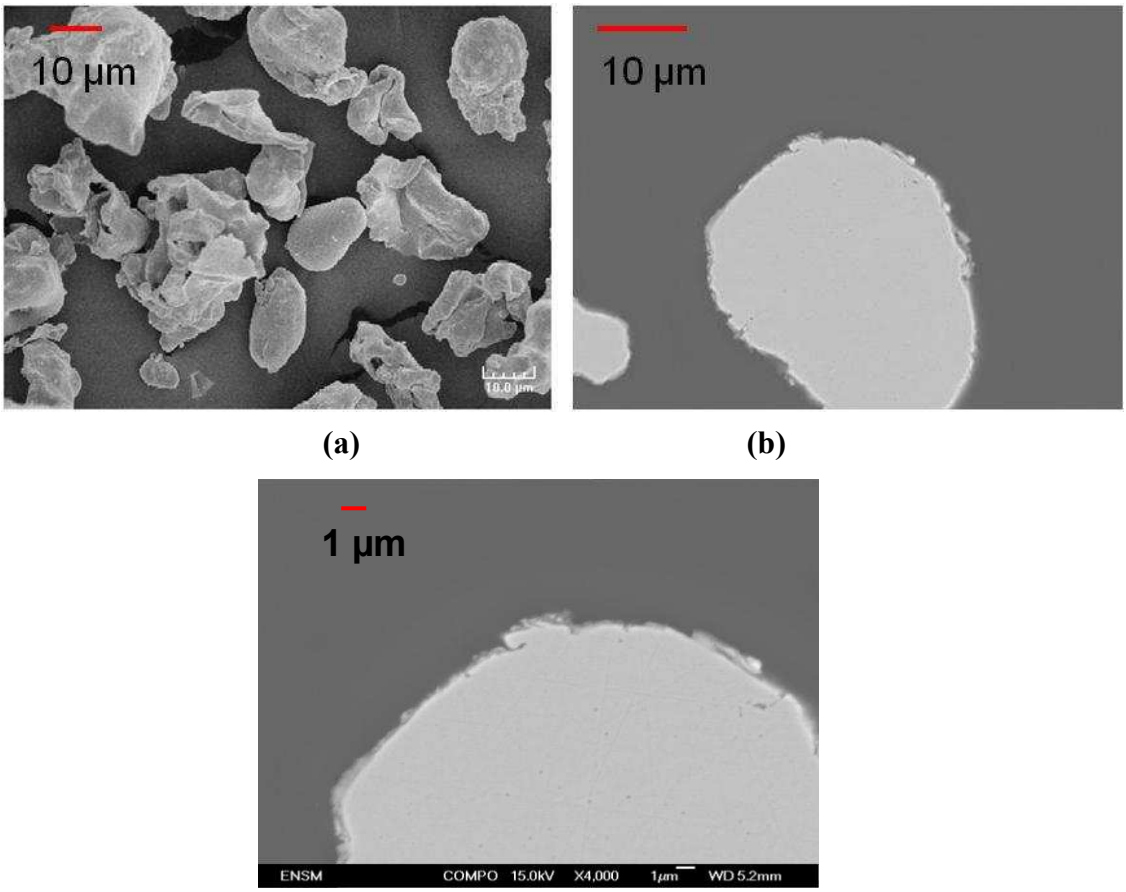
Distribution granulométrique de la poudre 304L-T	% massique
0-50µm	46%
50-75µm	27%
75-100µm	15%
100 µm	12%

La poudre de 304L a été ensuite observée au MEB (Figure 21 (a)). Les granules d'acier apparaissent denses et rugueuses.

A un fort grossissement (Figure 21 (b et c)), une couche entourant les grains de 304L a été observée.

En se basant sur la littérature, la présence de presque 20 % mass. de chrome dans cet acier permet la formation d'une couche de chromine Cr_2O_3 protectrice contre la corrosion sous air [69] [70]. En effet, ces alliages sont dits chromino-formeurs car leur oxydation est initiée, à température ambiante, par une oxydation sélective du chrome, élément présentant une grande affinité pour l'oxygène [71] [72].

Ainsi, la couche entourant les grains de 304L est une couche protectrice d'oxyde de chrome rendant cet alliage non réactif vis-à-vis du milieu extérieur [72].



(a) **(b)**

(c)

Figure 21. Observations au MEB (a, c et d) de la poudre 304L

La Figure 22 montre le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de 304L. Les positions 2θ et les intensités relatives des pics de diffraction sont équivalentes à celles de l'acier 304L de la fiche ICDD - PDF n° 33-03397. Les pics obtenus expérimentalement sont ceux d'une structure cubique à faces centrées.

Cependant, cette technique d'analyse n'a pas révélé de pics de diffraction d'un oxyde (la couche de chromine) car la fraction massique de cet oxyde étant très faible (inférieure à 1 %), il ne peut pas être détecté par DRX.

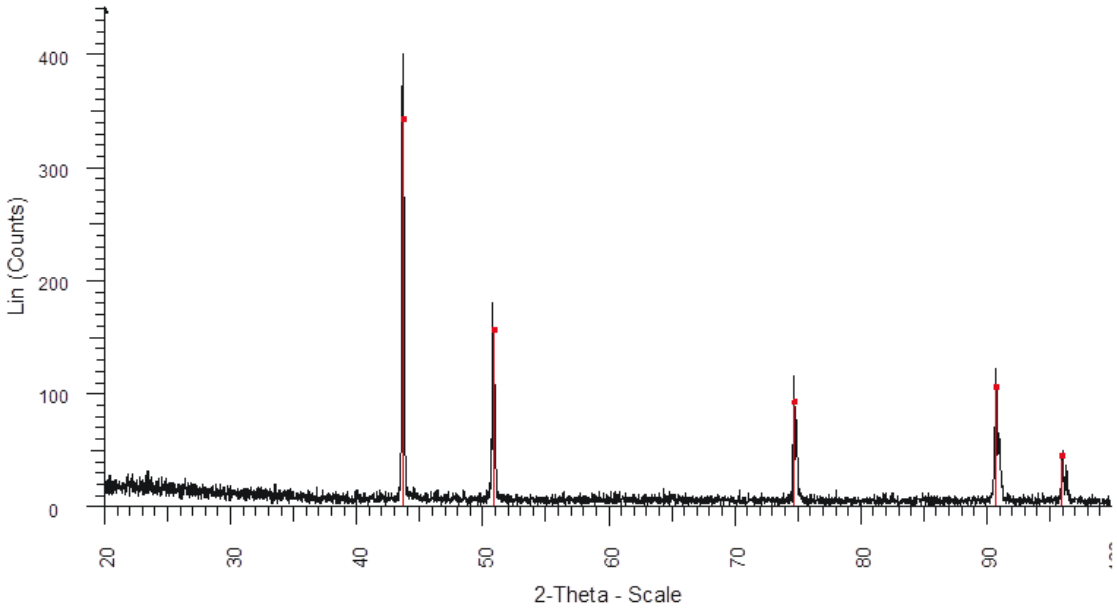


Figure 22. Analyse DRX de la poudre 304L

II.3. Synthèse du cermet modèle par métallurgie des poudres

Le procédé de métallurgie des poudres a été utilisé pour la préparation du cermet [73]. L'application de ce procédé au cermet nécessite plusieurs aménagements, surtout en raison des propriétés mécaniques (ductilité, écrouissage) et thermiques (une basse température de fusion) de la poudre 304L qui sont assez différentes de celles de la céramique YSZ. Ainsi, une atmosphère non oxydante est nécessaire pour le frittage de la plupart des matériaux métalliques, afin d'éviter l'oxydation de ces derniers [18].

Nous avons adapté les conditions d'élaboration pour éviter l'interaction entre la phase céramique et la phase métallique au frittage.

II.3.1. Mélange et broyage de la poudre

L'élaboration du cermet 304L-YSZ/40-60 % vol. consiste en premier lieu à faire un mélange homogène des poudres, pendant 30 minutes dans un mélangeur Turbula dans les proportions présentées au Tableau 7. Nous avons choisi une phase céramique percolante (matériau à matrice céramique).

Tableau 7. Proportions respectives des phases du cermet

Composition	Zircone TOSOH 3Y-E	Inox 304L
% volumique des phases	60	40
% massique des phases	54	46
Masse volumique du cermet (g/cm^3)	6,78	

Le mélange de poudres est préparé par lots de 25 g. Chaque lot est ensuite placé pendant 5 minutes dans un broyeur planétaire (cuve en acier) avec 250 g de billes d'acier pour obtenir un mélange optimal [74].

Deux mélanges de poudre différents ont été préparés. Un mélange a été réalisé avec la poudre 304L et un second mélange avec la poudre 304L-T (75-100µm).

Une étude par granulométrie laser en voie sèche et humide a été réalisée sur la poudre de cermet après le mélange. Elle montre des granules de taille moyenne supérieure à 100 µm (Figure 23). La granulométrie laser en voie sèche montre que la poudre de cermet est agglomérée et formée de particules avec un mode à 500 µm. Ces particules étant fragiles, la granulométrie en voie humide est multimodale. On retrouve les modes respectifs de la zircone et de l'acier (80 µm).

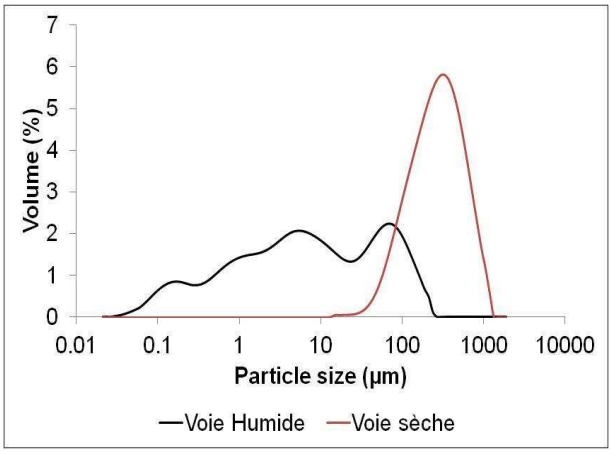


Figure 23. Granulométrie laser de la poudre du cermet

II.3.2. Etape de granulation : pressage à 250 MPa

La mise en forme du mélange est faite par un pressage uniaxial à froid. Le procédé de granulation consiste à faire des pastilles faiblement comprimées, à les concasser puis à les tamiser et enfin à leur conférer une forme sphérique.

Pour les échantillons de diamètre inférieur ou égal à 12 mm, une presse (Instron 5584) pilotée en pression est utilisée. L'intérêt de cette presse réside dans son pilotage informatisé permettant à la fois un contrôle précis et une reproductibilité de la montée en pression, mesurée au niveau du poinçon supérieur (Figure 24)

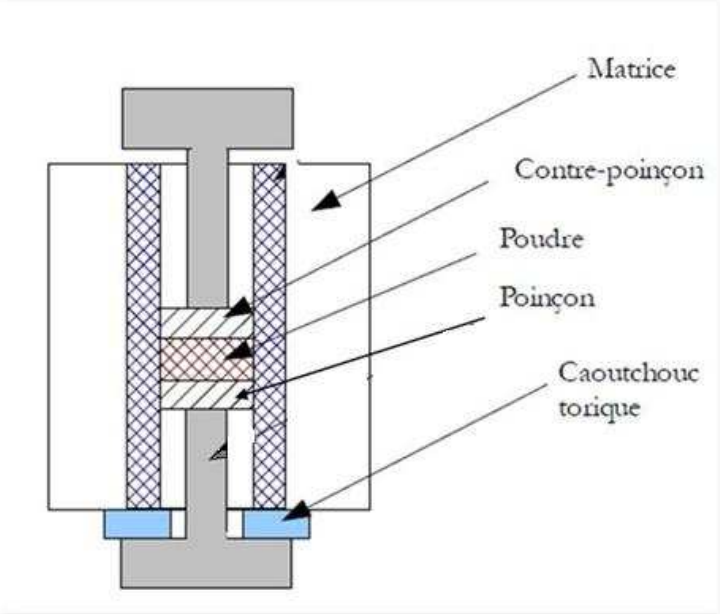


Figure 24. Schéma du montage utilisé pour la mise en forme par compaction uniaxiale [74]

Afin d'obtenir une pastille bien compactée, un double pressage (étape de granulation suivie d'une compaction) est réalisé. C'est ainsi que nous pouvons surmonter le problème du « *end-capping* », qui se traduit par des fissures aux extrémités du comprimé après son éjection [63]. En outre, ce procédé permet d'obtenir un degré de mélange supérieur.

Pour ce faire, des matrices de forme cylindrique ont été utilisées. Afin de permettre une utilisation à des pressions de l'ordre du giga pascal, une matrice en carbure cémenté dans une chemise en acier a été utilisée. Ces matrices sont munies de poinçons et de contre-poinçons de petite épaisseur. Ce dispositif, en acier également, permet de limiter les frottements entre l'échantillon et la matrice. De plus, dans le but d'améliorer l'homogénéité en densité des échantillons, des disques de caoutchouc ont été placés entre la partie évasée

du poinçon inférieur et la matrice, ce qui entraine une pseudo-compression en double effet (Figure 24).

Il faut noter que cette étape n'avait pas été envisagée initialement dans la préparation du cermet. Elle a été introduite suite au problème du « end-capping » rencontré lors de l'éjection de la pastille comprimée.

Le comprimé est préparé dans une matrice de diamètre 8 mm pressée sous une pression de 250 MPa. Ensuite, ce comprimé est concassé dans un mortier (pas très finement), puis tamisé sur une grille de tamis d'ouverture de maille de 1 mm. La poudre récupérée est sphéroïdisée pendant 10 minutes au mélangeur Turbula.

La Figure 25 présente deux courbes de compression du mélange de poudre de cermet comprimé à 250 MPa. Les courbes sont reproductibles avec un déplacement de compression de 4,5 mm.

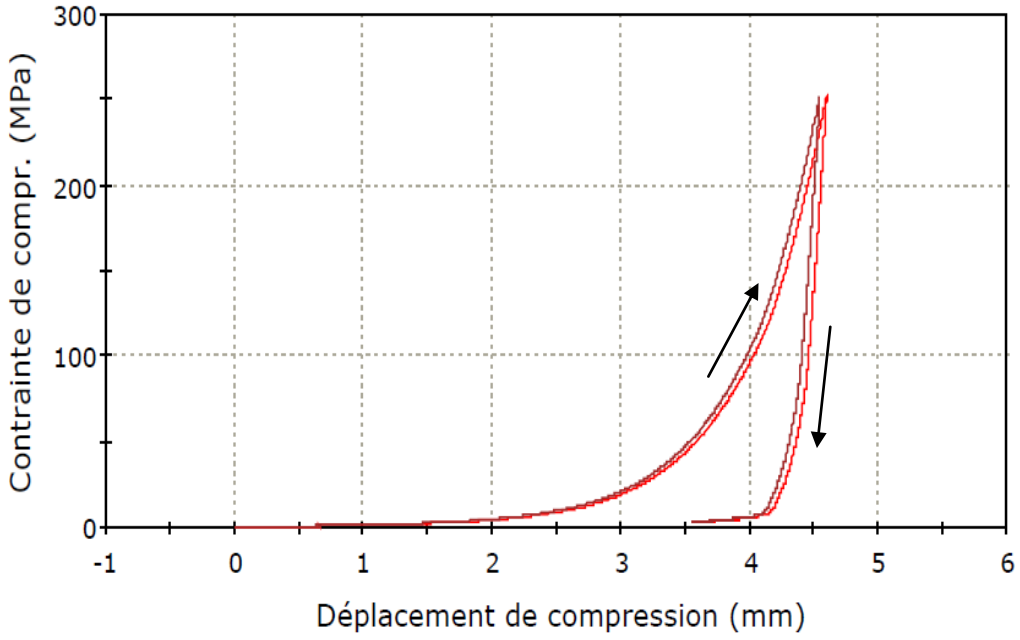


Figure 25. Courbe de compression à 250 MPa

II.3.3. Pressage à 400 MPa

Pour la compaction des poudres du cermet, l'ajout de liant n'est pas nécessaire car la déformation plastique de la phase métallique assure la cohésion de la pièce crue. Des lubrifiants sont souvent utilisés pour limiter les frottements avec la matrice et faciliter l'écoulement des particules de poudres dans la matrice.

La poudre obtenue après l'étape de granulation est pressée dans la presse Instron pour réaliser des pastilles de diamètre 8 mm. Le stéarate de magnésium est utilisé comme lubrifiant externe des parois de la matrice. Plusieurs pressions (de 250 à 500 MPa) ont été testées afin d'obtenir la meilleure densité à cru ainsi que des pastilles sans fissures (Figure 26).

Figure 26. Image du cermet obtenu après pressage à 400 MPa

La Figure 27 présente une courbe de compression du mélange de poudres de cermet à 400 MPa. Le déplacement de compression, qui est de 6 mm, est supérieur à celui obtenu dans le cas de l'étape de granulation (avec la pression de 250 MPa) pour une même quantité de poudre introduite dans la matrice.

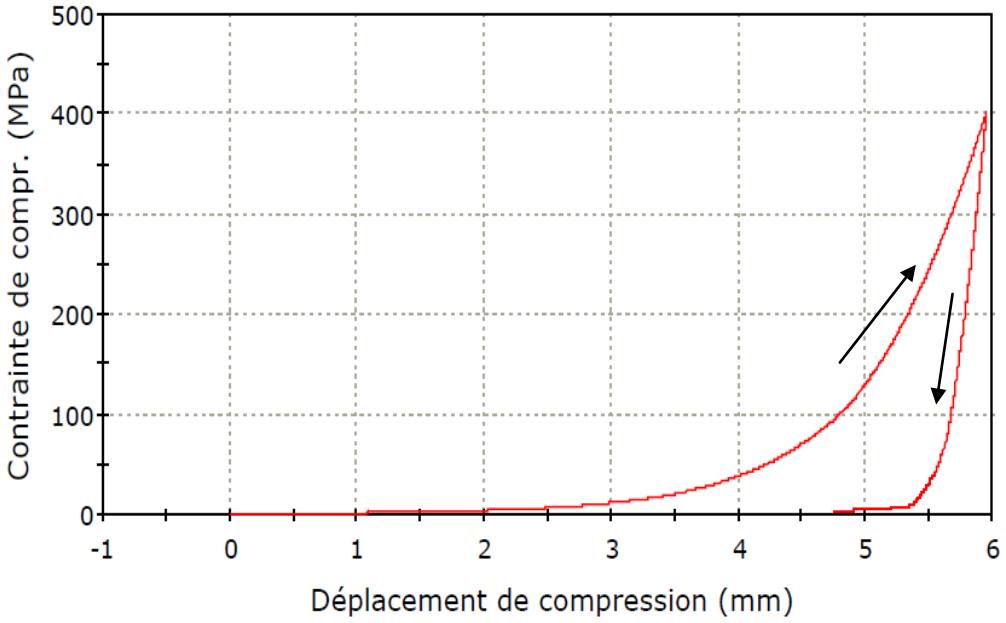


Figure 27. Courbe de compression de la poudre de cermet à 400 MPa

La densité géométrique optimale crue des pastilles obtenue après le double pressage du mélange de poudres est de l'ordre de 65 % (Figure 28).

D'après la Figure 28, la densité la plus faible (62 %) correspond à un pressage à 250 MPa. Elle atteint 64,5 % à 300 MPa, 65 % à 400 MPa et 63 % à 500 MPa. Ainsi, la densité optimale est obtenue pour une pression de 400 MPa.

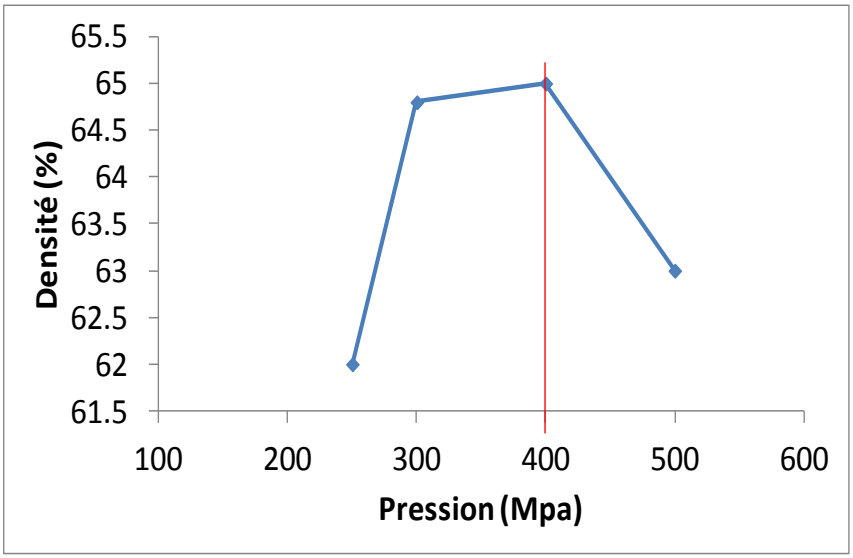


Figure 28. Densité crue de la pastille de cermet en fonction de la pression

II.3.4. Le frittage

Le four de frittage initialement prévu pour réaliser le cermet n'a pas pu être opérationnel sur toute la durée de l'étude. Nous avons donc utilisé un dilatomètre, ce qui offrait l'avantage de suivre in situ le retrait des échantillons ainsi préparés.

II.3.4.a) Dilatométrie

Contrairement au frittage dans le four qui ne permet une analyse du frittage qu'*a posteriori*, la dilatométrie permet de suivre ce processus tout en mesurant en continu le retrait de l'échantillon par déplacement d'un palpeur d'alumine (Figure 29). Le retrait linéaire vertical mesuré pendant le frittage est relié à la densification en faisant l'hypothèse d'un retrait homothétique dans le matériau [74] (le rapport de variation du retrait est constant). La précision sur la mesure de déplacement du palpeur est de 0,1µm.

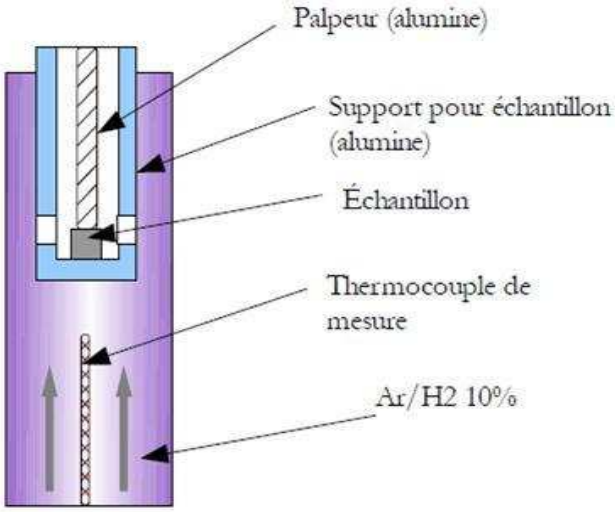


Figure 29. Schéma du principe de la mesure dilatométrique [74]

Le dilatomètre utilisé est le Setaram TMA 92. Le gaz vecteur est un mélange d'argon et d'hydrogène Ar-H_2 (10%) choisi dans le but de garantir une atmosphère réductrice empêchant l'oxydation de la phase métallique dans le cermet. La température du frittage utilisée est inférieure de 100 °C par rapport à la température de fusion de l'acier inoxydable 304L afin d'empêcher la formation d'une phase liquide pendant le frittage et ainsi un phénomène d'exsudation du métal [18]. Plusieurs températures (de 1300°C à 1400 °C) ont été testées, ainsi que différents temps de palier. La température de frittage et le temps de palier optimaux obtenus, afin de garantir une densité élevée des cermets, sont 1350 °C et 4h de palier.

Ainsi, le protocole suivi en dilatométrie est le suivant :

- Introduction du mélange de gaz Ar/H_2 (10 %) après un vide poussé (10^{-3} mbar) avec un débit de 2 l/h.
- Montée en température jusqu'à 1350 °C avec un palier de 4 heures.
- La vitesse en montée est de 10 °C/ min.
- La vitesse en descente est de 20 °C / min.

La densité des pastilles de cermet est ensuite calculée selon la formule suivante avec l'hypothèse d'un retrait homothétique (annexe A) :

Équation 6

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1+\alpha\frac{\Delta L}{L_0})^2 \times (1+\frac{\Delta L}{L_0})}$$

avec :

Équation 7

$$\alpha = \frac{(\Delta D/D_0)\text{Final}}{(\Delta L/L_0)\text{Final}}$$

avec ρ, la densité du cermet à calculer après frittage ; ρ_0 la densité initiale du cermet (avant frittage) ; $(\Delta L/L_0)_f$ le retrait de mesure final ; $(\Delta D/D_0)_f$ le retrait du diamètre final.

II.3.5. Comparaison du retrait entre la zircone et l'acier inoxydable

Les courbes de retrait en fonction du temps de l'acier inoxydable 304L et de la zircone sont comparées afin de mieux comprendre les liens qui peuvent être établis entre les poudres.

La Figure 30 représente les variations dimensionnelles en fonction du temps d'une pastille de 304L préparée par pressage uniaxial et soumis à une température de 1400 °C (la vitesse de montée en température est 30°C / min). Un palier de température n'a pas été réalisé pour éviter un problème de fusion. Le retrait final est faible et atteint 1,5 %. En outre, il faut noter qu'avant le frittage, la densité de la poudre d'acier inoxydable 304L, mesurée par pycnométrie, est de 99,65 % par rapport à la densité théorique de l'acier. Nous pouvons donc imaginer que les petites particules de zircone frittent autour des grosses particules de 304L.

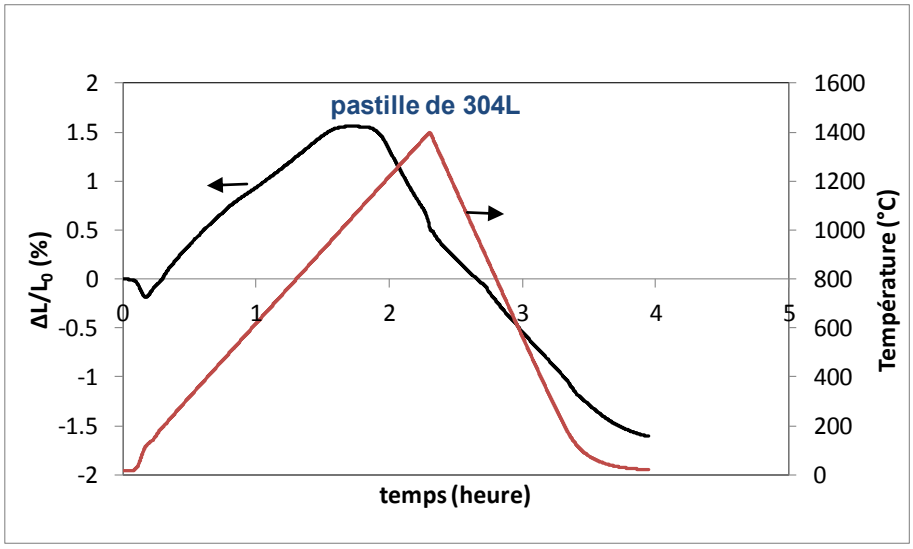


Figure 30. Retrait ($\Delta L/L_0$) en fonction du temps d'une pastille d'acier inoxydable 304L

La Figure 31 expose le retrait en fonction du temps d'une pastille de zircone yttriée YSZ préparée par pressage uniaxial et soumise à une température de 1400 °C pendant 6 heures (la vitesse de montée en température est 30°C / min). Le retrait final obtenu, une fois que la température de 1400°C est atteinte, est de l'ordre de 16 %. La vitesse de retrait maximale intervient pendant la montée en température.

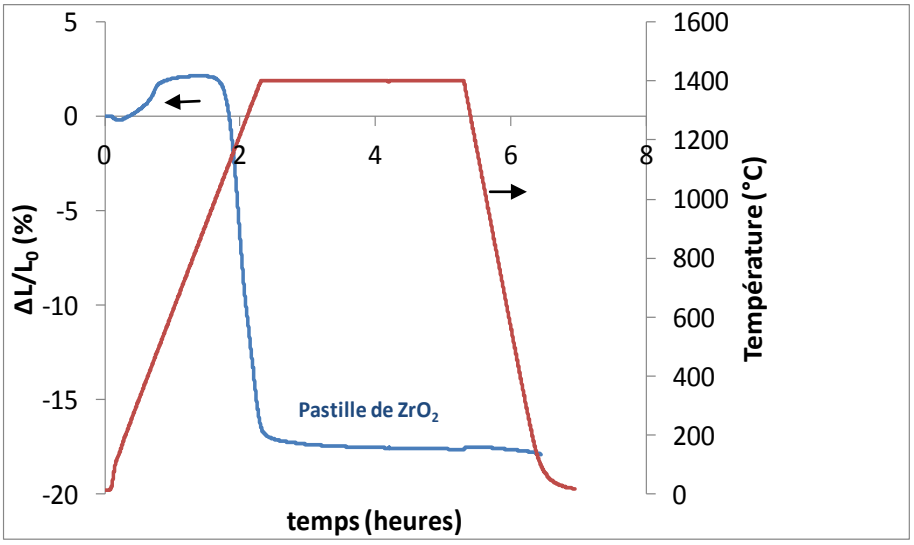


Figure 31. Retrait ($\Delta L/L_0$) en fonction du temps d'une pastille de zircone

Suite à cette comparaison du retrait entre les pastilles de YSZ et de 304L, nous pouvons en déduire que la zircone contribue de manière prépondérante au retrait du cermet.

II.3.6. Densification du cermet

La Figure 32 (a) présente la courbe de densification du cermet en fonction du temps. Pendant la montée en température à 1350 °C, la densité du cermet augmente jusqu'à atteindre 90 % de la densité théorique du cermet. Cette valeur continue à augmenter légèrement pendant le palier de température maintenue à 1350 °C jusqu'à atteindre une densité supérieure à 96 % par rapport à la densité théorique du cermet.

La vitesse de densification présentée en fonction du temps dans la Figure 32 (b) commence à augmenter pendant la montée en température et atteint son maximum juste avant le palier à 1350 °C. Cette vitesse diminue pendant le palier de température pour rester finalement stable jusqu'à la fin du palier.

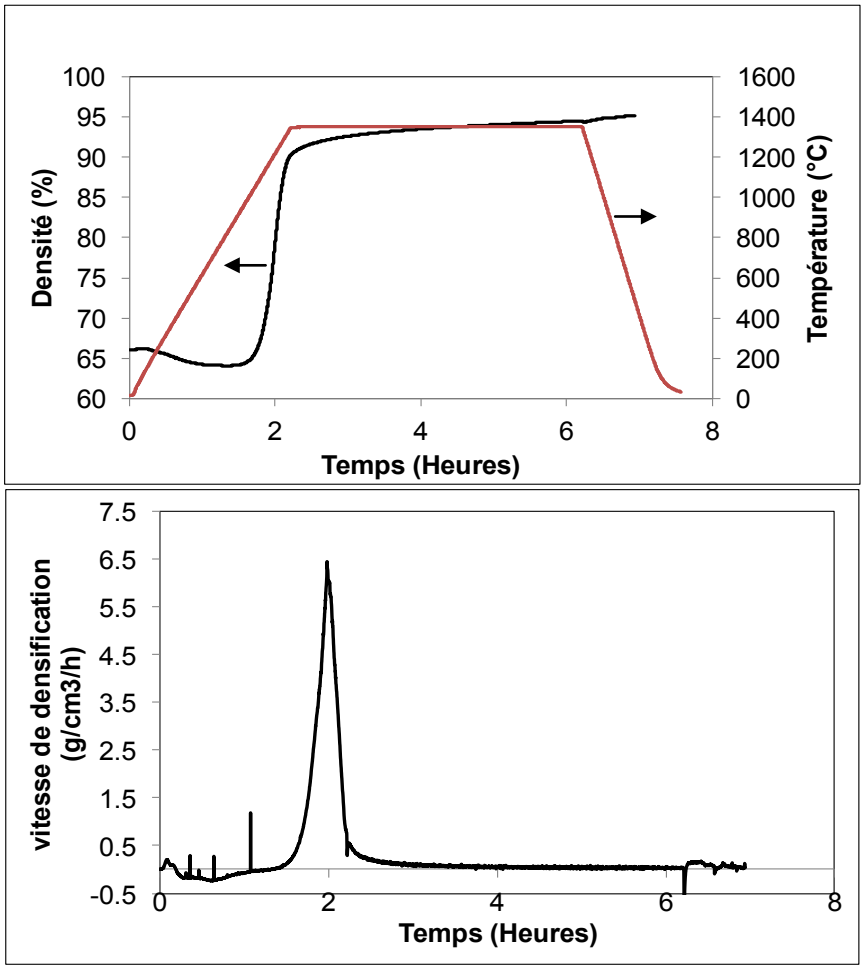


Figure 32. Cermet densifié à 1350 °C, (a) densité (%), (b) vitesse de densification

Les densités de différents cermets élaborés sont mesurées par poussée d'Archimède pour différentes pressions.

Les cermets préparés avec la poudre 304L sont nommés cermets A et ceux avec la poudre 304L-T (75-100µm) sont nommés cermets B. La Figure 33 représente les différentes densités mesurées par poussée d'Archimède sur un cermet A fritté après un compactage à différentes pressions (250, 400, 500 et 600 MPa). Il apparaît que la densité est optimale pour une pression de compactage final de 400 MPa.

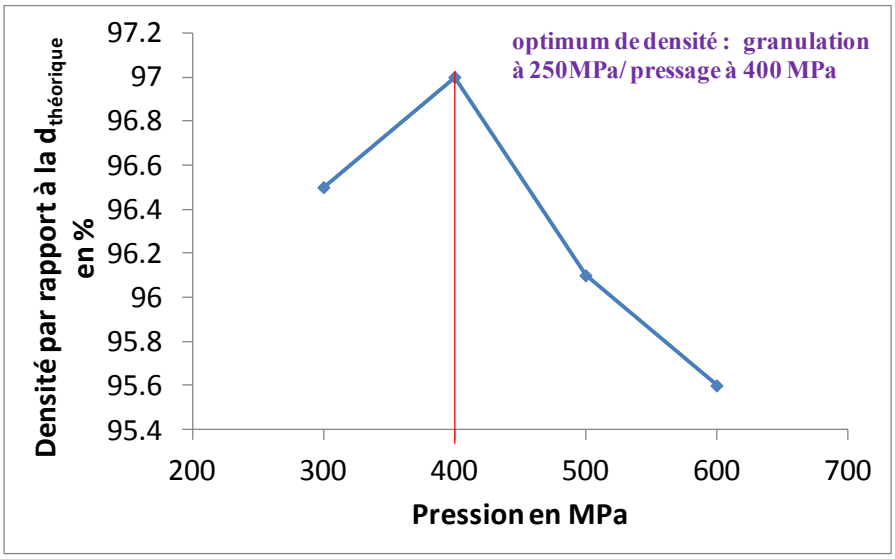


Figure 33. Courbe de densification (par poussée d'Archimède) du cermet A fritté à 1350 °C

Finalement, la densité des cermets est optimale pour une étape de granulation à 250 MPa suivie d'une pression de compactage finale de 400 MPa.

Les densités géométriques des différents cermets élaborés ont été comparées aux densités mesurées par poussée d'Archimède afin d'évaluer la porosité ouverte. Un tableau regroupant les densités géométriques et les densités mesurées par poussée d'Archimède de tous les cermets est présenté dans l'annexe B.

D'une manière générale, la densité finale des cermets A et B mesurée par poussée d'Archimède est d'une valeur moyenne de 95,8 % ± 0,9 par rapport à la densité théorique du cermet. Cependant, la valeur moyenne des densités géométriques est de l'ordre de 92,1 % ± 1,3. En retranchant les valeurs de ces deux densités, nous estimons la porosité ouverte qui est de 3,7% ± 1,2 en moyenne. Cette porosité ouverte résulte soit d'un frittage incomplet, soit de la présence de fissures.

Dans la suite, tous les cermets ont été élaborés avec le protocole défini au paragraphe II.3.4.a) après granulation à 250 MPa et compactage à 400 MPa.

II.4. Caractérisation du cermet après frittage

Cette partie est consacrée à la caractérisation des cermets par différentes techniques d'analyse allant de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique pour des observations de plus en plus fines.

En outre, les caractérisations présentées par la suite concernent les cermets A et B.

II.4.1. Tomographie X

Dans le but de vérifier l'homogénéité à l'échelle macroscopique du cermet, une étude par tomographie X (microtomographe Nanotom de Phoenix|X-ray) a été réalisée sur des pastilles de cermets frittés A et B. La Figure 34 montre l'image en 3D du cermet B. Il n'y a pas de gros défauts d'homogénéité dans la pastille.

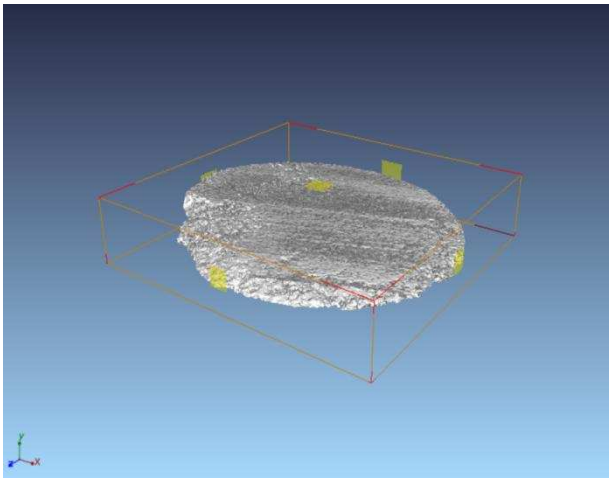
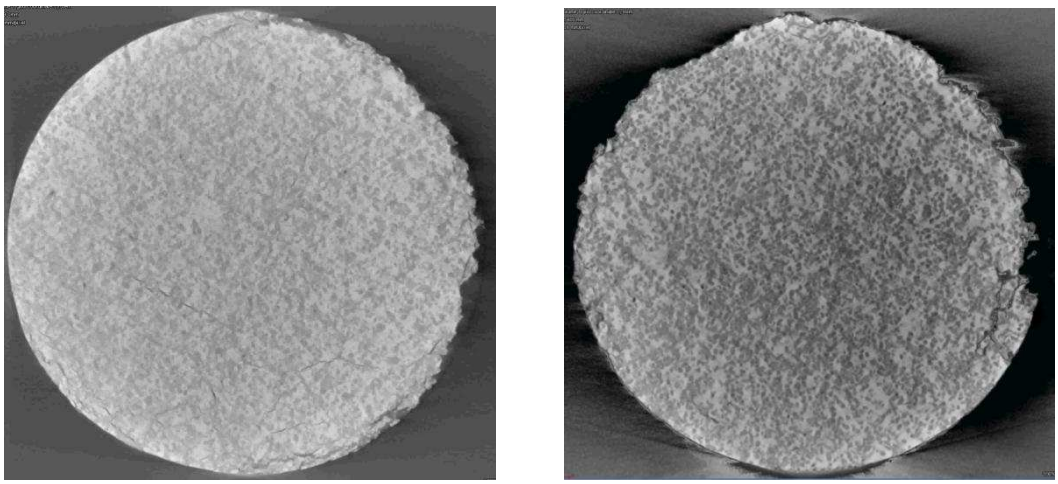


Figure 34. Image 3D par tomographie X du cermet après frittage

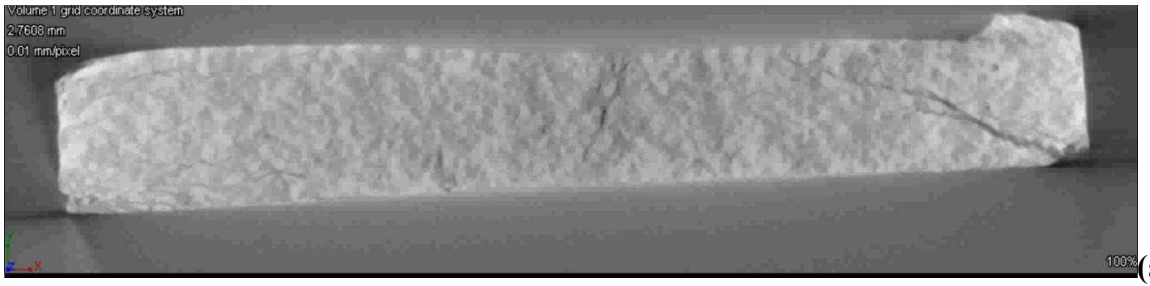
Les Figure 35 et Figure 36 montrent la dispersion en volume des particules de 304L dans la matrice zircone, en coupes radiales et transverses pour chacun des cermets A et B. Des porosités (trous noirs) sont observées ainsi que quelques fissures périphériques sur les coupes transverses (Figure 36) sans doute dues au phénomène de « end-capping ».

Ces observations permettent de vérifier la dispersion homogène des grains métalliques dans la matrice de zircone, dans tout le volume des cermets A et B. Cependant, la répartition des grains métalliques semble être plus homogène dans le cas du cermet B.

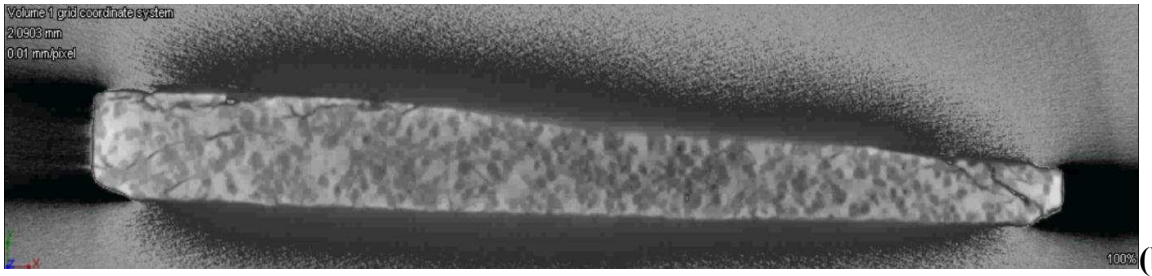


(a) **(b)**

Figure 35. Coupes radiales du (a) cermet A et du (b) cermet B frittés



(a)

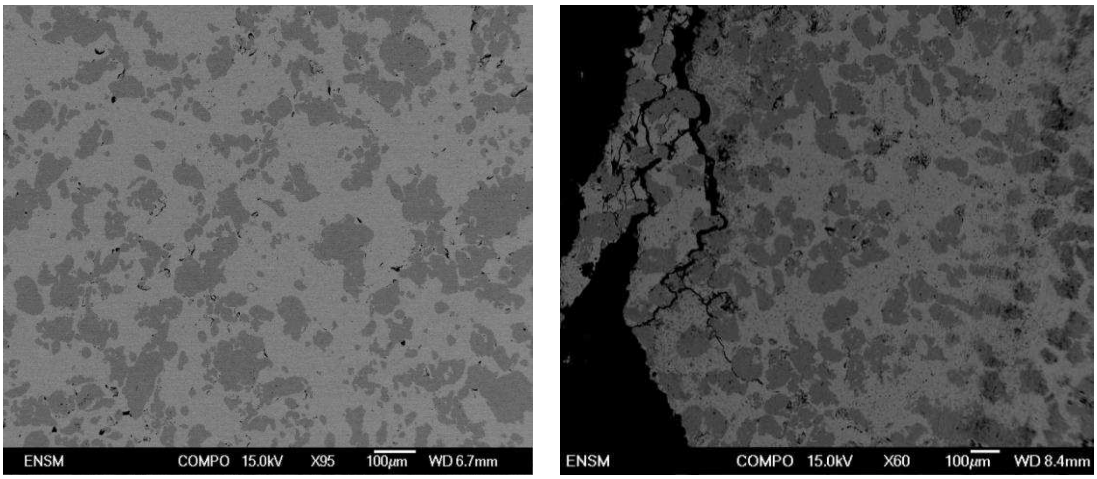


(b)

Figure 36. Coupes transverses du (a) cermet A, (b) cermet B frittés

II.4.2. Microscopie électronique à balayage

Les observations au MEB des cermets A et B montrent des particules métalliques dispersées dans une matrice de zircone percolante (Figure 37). La taille de ces particules métalliques ainsi que leur dispersion semblent être plus régulières dans le cas du cermet B. En outre, les pastilles ne présentent pas de fissures internes ; quelques pores (en noir) sont distingués sur les deux images. Ces pores sont visibles dans la phase zircone et présentent une taille inférieure à 5 µm.



(a) **(b)**

Figure 37. Observations au MEB du (a) cermet A, (b) cermet B frittés

Des cartographies des éléments fer, chrome et zirconium présentées dans la Figure 38 sont réalisées sur une coupe de cermet A. Sur ces cartographies, la zone claire de l'image MEB (Figure 38 a) correspond à la matrice céramique (zircone, voir Figure 38 b) alors que les zones foncées correspondent à la phase métallique (fer et chrome notamment, voir Figure 38 c et d). Ces cartographies mettent en évidence que le fer et le chrome ne sont présents que dans les grains métalliques.

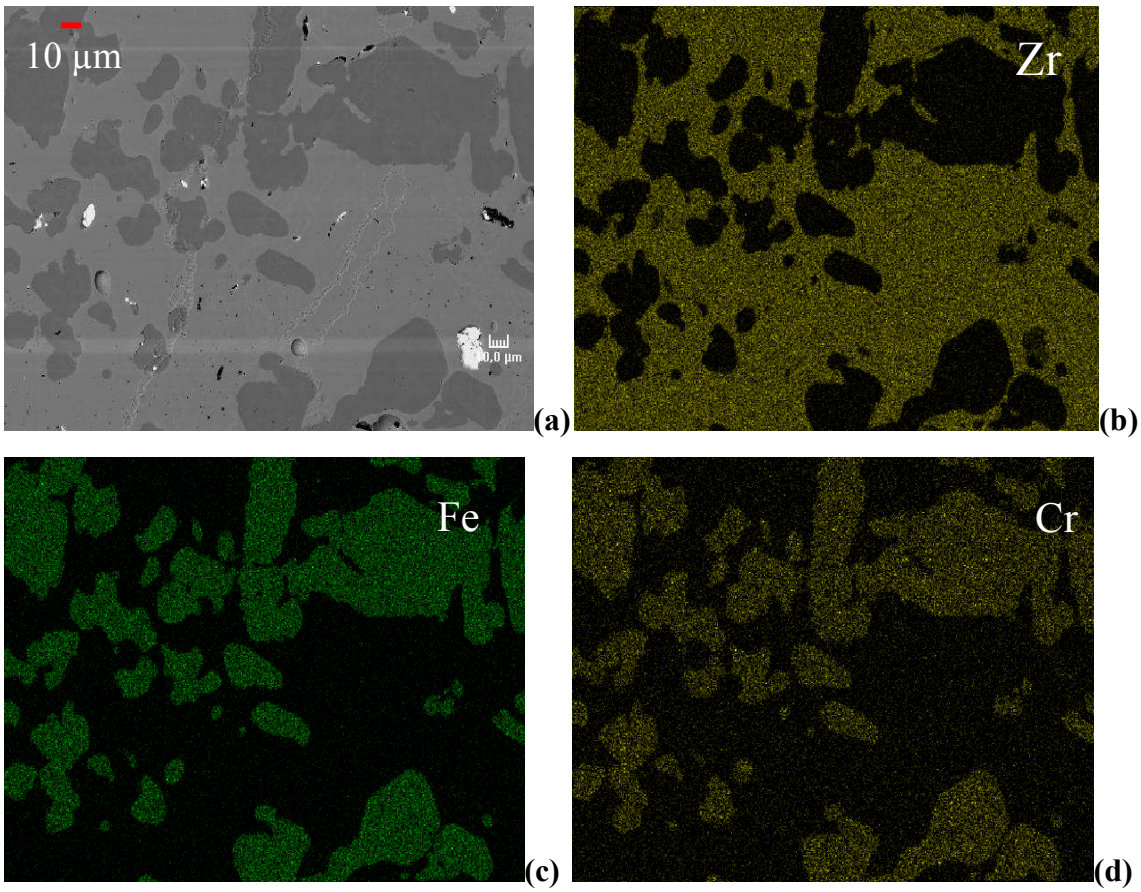


Figure 38. Observations au MEB du cermet A fritté (a) et cartographies de zirconium (b), du fer (c) et du chrome (d)

A cette échelle d'observation, il n'y a pas d'interdiffusion des phases.

Une observation plus précise de l'interface métal/zircone a été réalisée avec un fort grossissement. La Figure 39 montre un grain métallique dans une matrice de zircone. L'interface entre ce grain et la matrice zircone est bien définie. Cependant, le grain métallique semble dépourvu de la couche native d'oxyde.

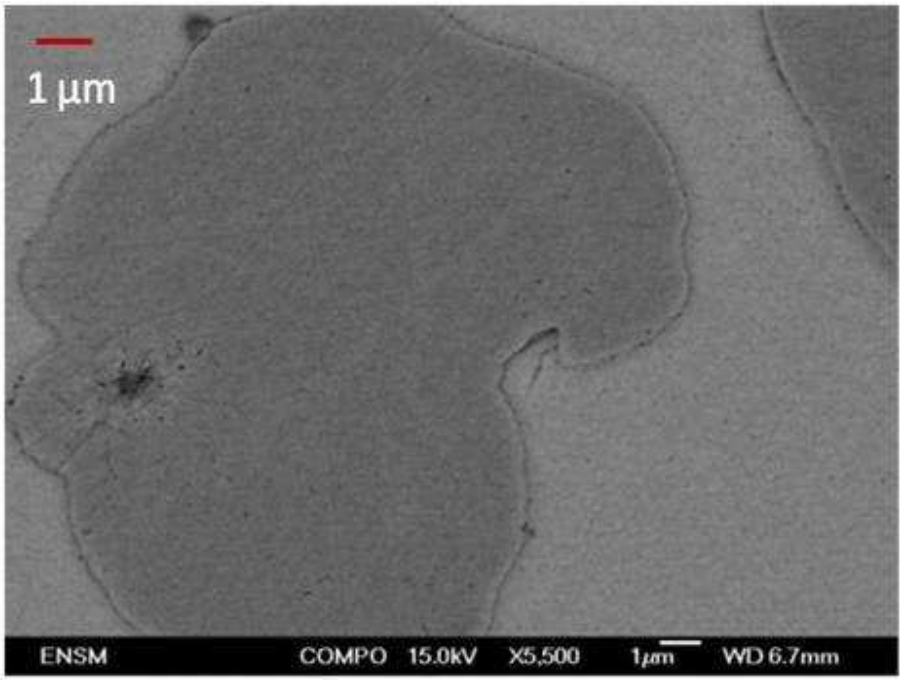


Figure 39. Observations au MEB de l'interface métal/zircone dans un cermet A fritté

Des observations plus fines par microscopie électronique à transmission sont alors réalisées et présentées dans le paragraphe suivant.

II.4.3. Microscopie électronique à transmission

Les observations en microscopie électronique à transmission du cermet A (MET, Philips CM 2000, Annexe D) (Figure 40) montrent une interface métal/zircone bien définie. A l'échelle nanométrique, la couche native de chromine présente autour des grains métalliques dans la poudre initiale (cf § II.2.2), n'est pas visible le long de cette interface.

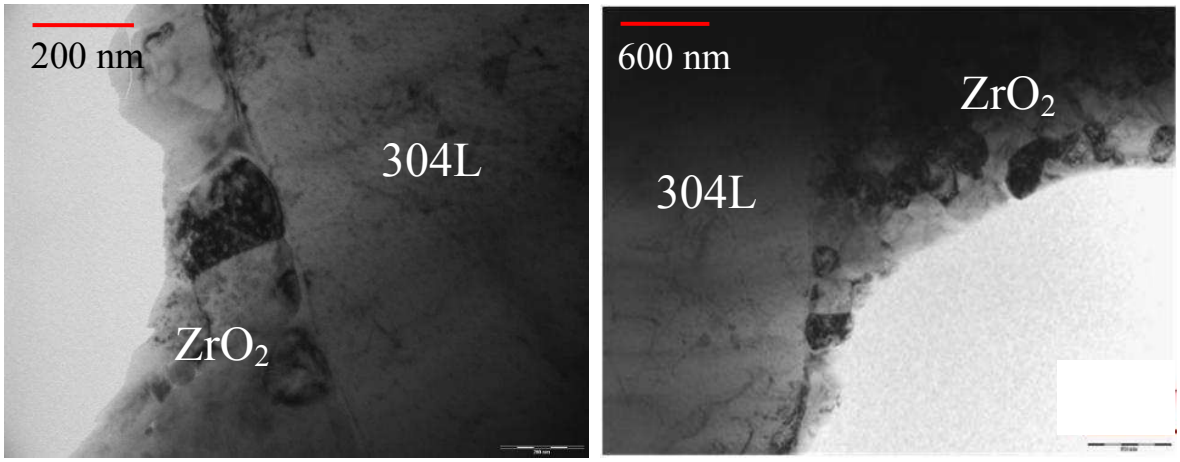


Figure 40. Observations au MET du cermet A après frittage

Sur ces images, nous pouvons distinguer les grains de zircone yttriée entourant un grain de 304L de dimension supérieure. L'interface entre les deux phases est bien nette : aucune phase intermédiaire n'est observée.

Nous avons cherché si la disparition de la couche de chromine native pendant le frittage pouvait être liée à une dissolution dans la zircone. Pour cela, nous avons utilisé le diagramme d'Ellingham présenté à la Figure 41.

Nous avons placé sur le diagramme d'Ellingham le point qui correspond aux conditions de frittage du cermet, à l'intersection de la droite verticale et de l'oblique.

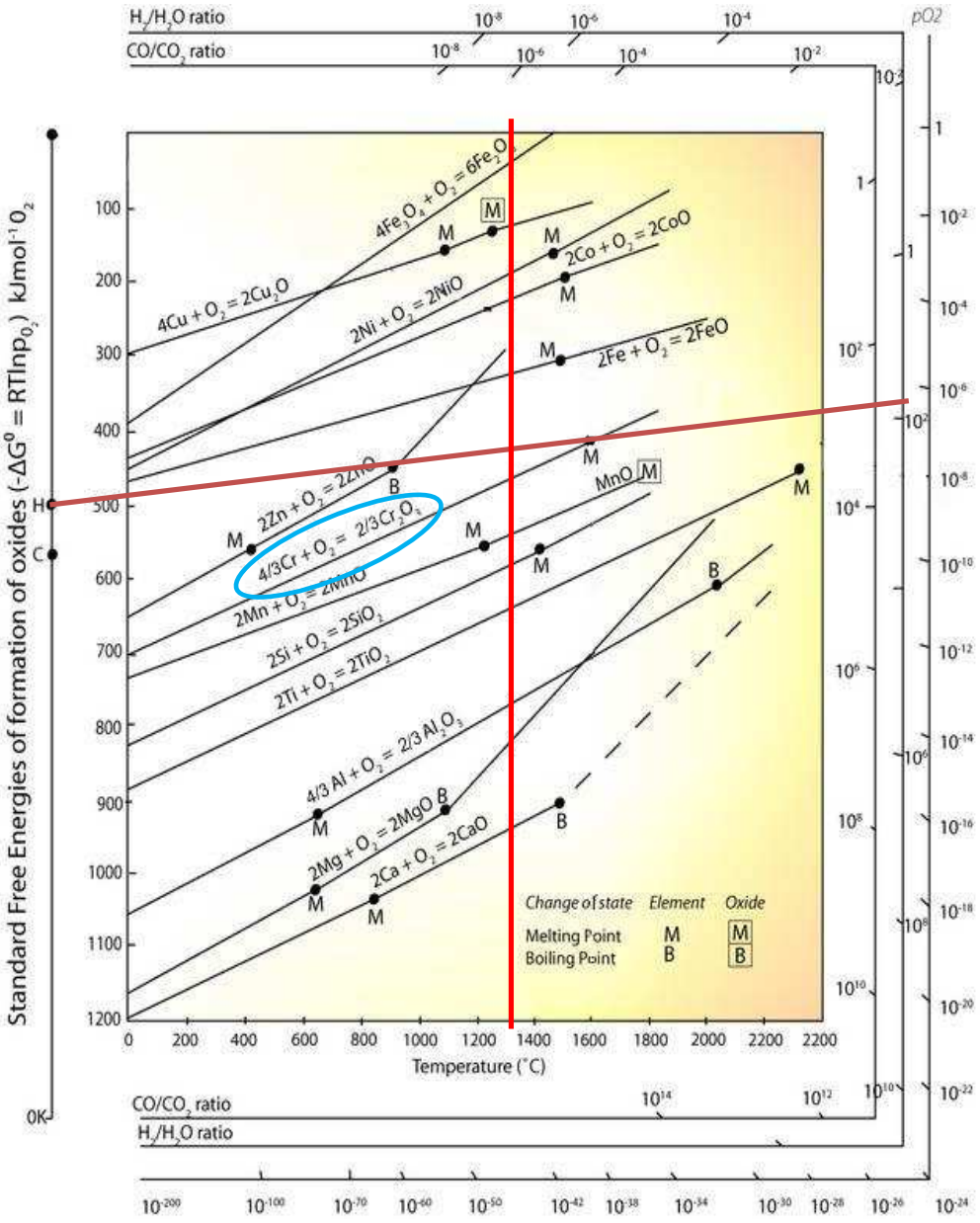


Figure 41. Diagramme d'Ellingham des différents métaux [69]

Dans les conditions de frittage, le point qui correspond à une température de 1350 °C et à $P_{H2}/P_{H2O} = 200$ (pression de 0,5 mbar de H_2O), se situe au dessus de la courbe $\Delta G° = f(T)$ du couple Cr/Cr_2O_3. Dans ces conditions, la phase stable est l'oxyde de chrome. Si la couche externe qui entoure les grains de 304L est de la chromine, elle n'est pas réduite au frittage.

Etant donné que la réaction de réduction de la chromine n'est pas possible dans les conditions de frittage utilisées, nous nous sommes intéressés à une éventuelle interaction entre la zircone et la chromine.

D'après le diagramme de phase ZrO_2- Cr_2O_3 [75] de la Figure 42, l'oxyde de chrome forme une solution solide avec la zircone quadratique jusqu'à 9 % mass. à 1350 °C.

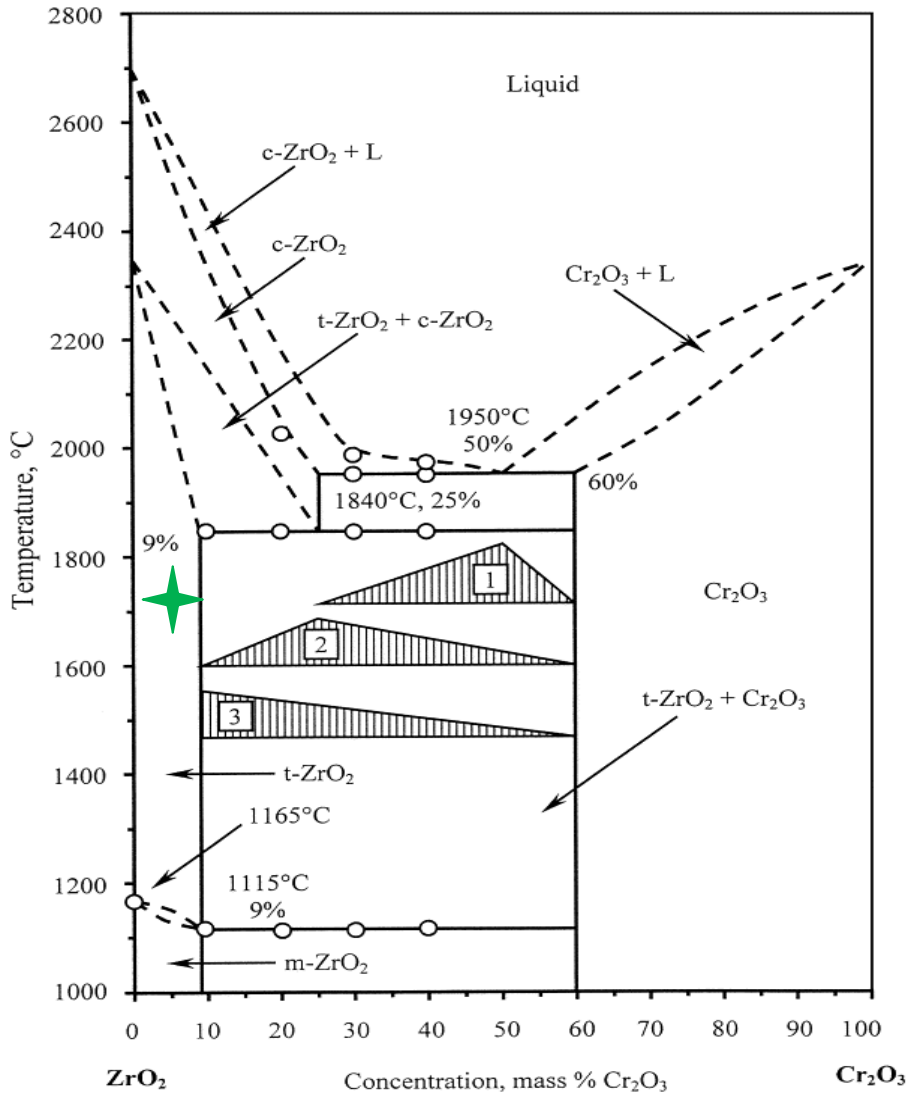


Figure 42. Diagramme de phase ZrO_2- Cr_2O_3 [75], ✦ solution solide (ZrO_2-Cr_2O_3)

Dans notre cas, la quantité de chrome susceptible de former une solution solide avec la zircone est de l'ordre de 1,53 % mol. Le calcul est réalisé ci-après :

Équation 8

$$\%\ \text{mol. Cr} = \frac{n_{Cr_2O_3}}{n_{Cr_2O_3} + n_{ZrO_2}}$$

avec

Équation 9

$$n_{Cr_2O_3} = \frac{V_{Cr_2O_3}}{V_{m\,Cr_2O_3}} = S_s \times \%\ \text{mass. de 304L} \times e$$

et

Équation 10

$$n_{ZrO_2} = \frac{\%\ \text{mass.}\ ZrO_2}{M_{ZrO_2}}$$

Ss est la surface spécifique de la poudre d'acier inoxydable 304L (0,06m^2/g), Vm_{Cr2O3} le volume molaire de Cr_2O_3 (2,94.10^{-5} m^3/mol), e l'épaisseur de la couche d'oxyde (supposée de 0,1 µm d'après l'image MEB de la Figure 21) et le % mass. de 304L dans le cermet est égal à 46 % et celui de la zircone est égal à 54%.

La valeur de 1,53 % est très inférieure à 9 %, cela indique que la couche de chromine préexistante s'est probablement dissoute dans la zircone pendant le frittage pour former une solution solide de chrome dans ZrO_2.

II.4.4. Diffraction des rayons X

Le diagramme DRX du cermet fritté à 1350 °C (Figure 43) présente essentiellement les pics de la phase quadratique avec une faible proportion de moins de 5 % mass. de phase monoclinique. La proportion de phase monoclinique après frittage est beaucoup moins importante que celle présente dans la poudre initiale (cf § II.2.1). Cependant, les pics de la phase quadratique sont décalés par rapport aux pics de la fiche de données d'une zircone yttriée (3 % mol). Ceci pourrait être attribué au fait que la zircone est vraisemblablement

sous-stœchiométrique. Le diagramme DRX présente la phase austénitique du 304L ainsi qu'une phase cubique du fer en quantité non négligeable.

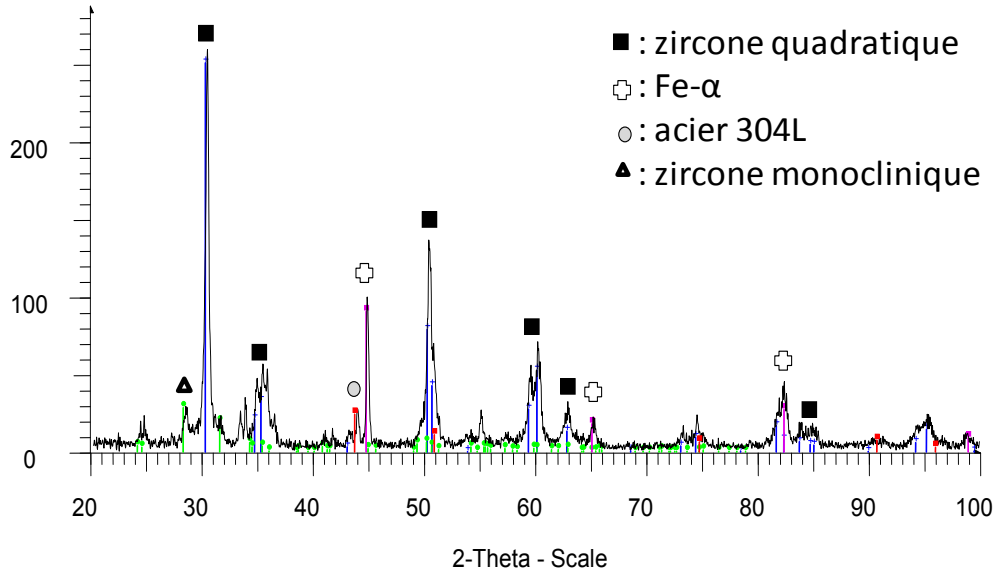


Figure 43. Diagramme DRX du cermet fritté B

Le diagramme de phase de l'acier inoxydable Fe-18Cr-11Ni de la Figure 44 montre que cet acier forme la phase Fe-α si le refroidissement est lent. Cette phase forme une solution solide avec les autres éléments de l'alliage après une nouvelle élévation de température supérieure à 650 °C [76] [77].

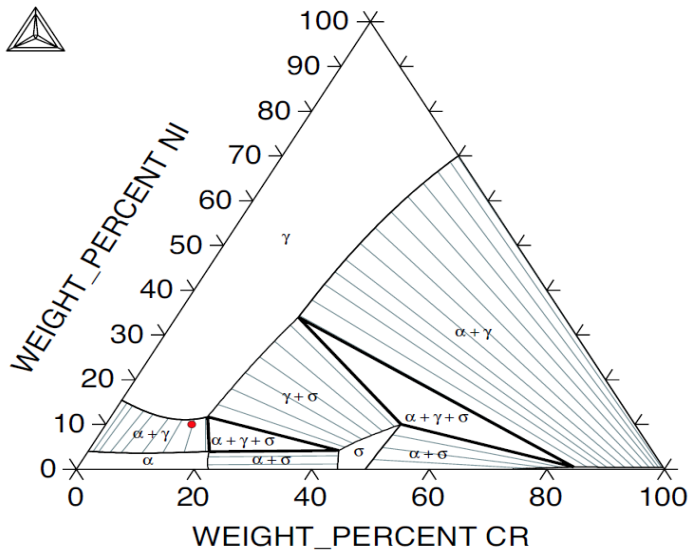


Figure 44. Diagramme de phase Fe-Cr-Ni : α représente la phase ferrite, γ la phase austénite. Le point rouge est celui de l'acier Fe-18Cr-11Ni [78]

Afin de vérifier expérimentalement la disparition de la phase cubique du fer au-delà de 650 °C, une étude par DRX in situ (diffractomètre D8 advance de Bruker) du cermet fritté a été réalisé sous hélium (2 l/h) avec une montée en température jusqu'à 800 °C à une vitesse de 30 °C/min. Après une première analyse à 30 °C, d'autres analyses ont été obtenues à 750 °C et 800 °C. Plusieurs scans de 5 min sont réalisés sur la zone d'intérêt (présence de la phase Fe-α), de 42,2° à 45,5° en 2θ, après 5, 35 et 55 minutes de palier. La Figure 45 présente les diffractogrammes ainsi obtenus ainsi que celui obtenu après refroidissement.

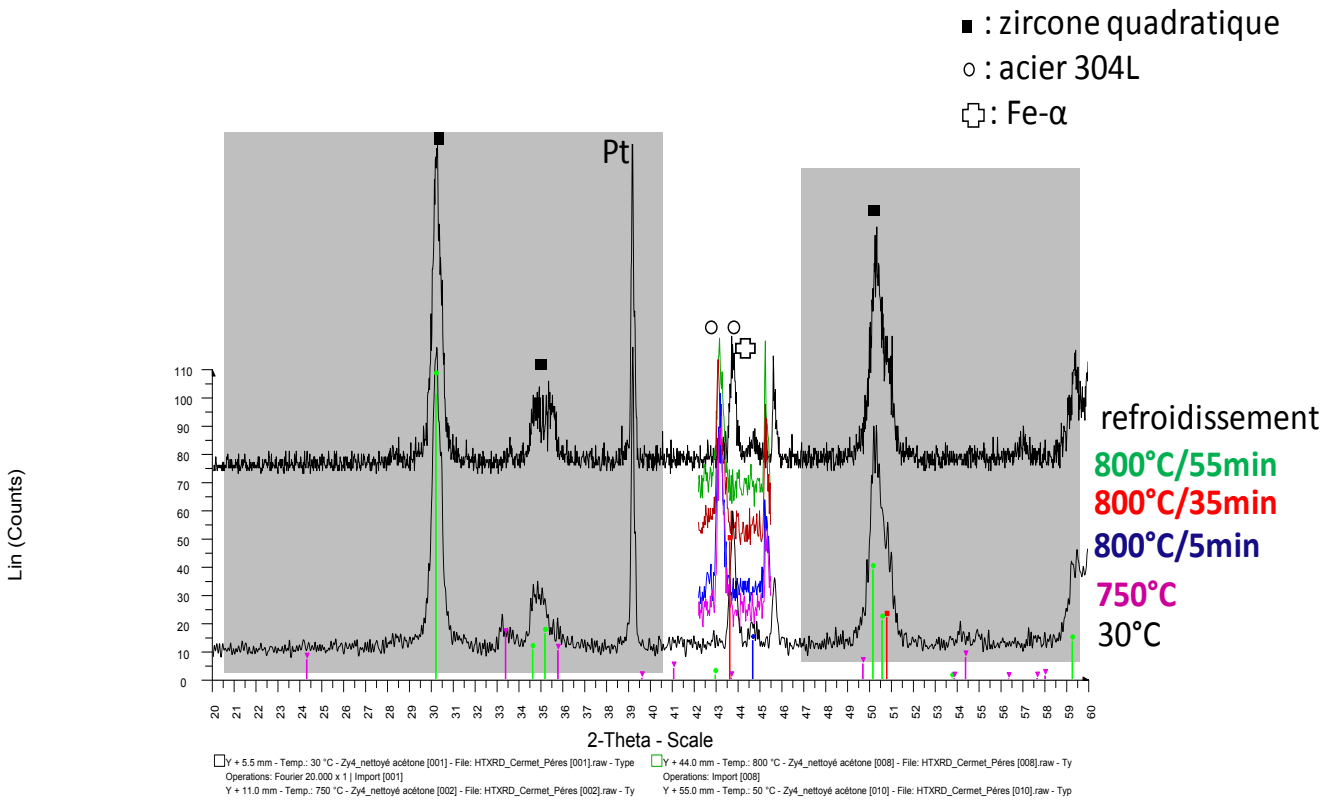


Figure 45. DRX in situ du cermet fritté B sous hélium

Nous pouvons remarquer que la phase Fe-α présente au départ, disparaît à 750 et 800 °C. Cependant, cette phase réapparaît après refroidissement.

Nous pouvons donc en déduire que la phase cubique du fer est produite pendant le refroidissement du cermet, et ne sera pas présente à 800°C, température utilisée dans l'étude de l'oxydation du cermet au chapitre IV.

II.5. Conclusion

Le cermet modèle dense a été préparé par une méthode classique de métallurgie des poudres.

L'optimisation du mélange (avec un broyeur planétaire), du pressage (double pressage : granulation + compaction) et du frittage (température et temps du palier) a été réalisée. Ce procédé conduit à un matériau homogène et dense (97 % de la densité théorique). La comparaison entre les retraits observés pour la zircone et l'acier inoxydable 304L montre que le retrait de l'acier est négligeable devant celui de la zircone et que les grains de zircone se densifient autour des grains métalliques.

Le cermet obtenu après frittage est homogène. La tomographie X révèle une bonne dispersion des grains métalliques dans la matrice zircone, de l'interface jusqu'au centre des pastilles. Les observations en microscopie électronique (MEB et MET) ont montré une interface métal/zircone nette entre les grains de 304L et la zircone suite à la dissolution de la couche de chromine préexistante autour des grains métalliques.

L'existence d'une interface métal/zircone sans couche d'oxyde intermédiaire permettra d'envisager l'oxydation des particules métalliques du cermet sous un angle nouveau par rapport à l'oxydation de la poudre 304L. Les chapitres suivants présentent les résultats obtenus pour les deux systèmes.

Chapitre III- Étude de l'oxydation de la poudre d'acier inoxydable 304L

L'objectif de ce troisième chapitre est de proposer une description complète des effets de l'oxydation de la poudre 304L, tant d'un point de vue macroscopique, à l'aide d'analyses telles que la thermogravimétrie (ATG) ou la diffraction des rayons X (DRX) que d'un point de vue microscopique, en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB).

Cette description permettra de comparer le comportement à l'oxydation de la poudre métallique à celui de plaquettes d'acier inoxydable, largement étudiées dans la littérature.

La première partie de ce chapitre est consacrée à une synthèse bibliographique du comportement à l'oxydation du 304L, souvent sous forme de plaquette métallique. Ensuite, un modèle d'oxydation de la poudre de 304 est proposé en s'appuyant sur des tests cinétiques permettant la simplification de la modélisation. Dans un second temps, le protocole expérimental utilisé pour le suivi et l'étude cinétique de l'oxydation de la poudre de 304L lors de son exposition à haute température est détaillé. Un intérêt particulier est porté aux influences de la taille des grains, de la température et de la pression partielle d'oxygène.

La seconde partie est consacrée à la proposition d'un mécanisme d'oxydation sous air à haute température de la poudre de 304L. Ce mécanisme est discuté en regard des résultats dont font état les études antérieures sur des plaquettes.

Sommaire

III.1. Etude bibliographique de l'oxydation de l'acier inoxydable 304L 67

III.1.1. Etude mécanistique et cinétique d'oxydation 67

III.1.2. Etat de l'art sur l'oxydation de l'alliage 304L 69

III.2. Etude cinétique de l'oxydation de la poudre 304L 75

III.2.1. Proposition d'un modèle d'oxydation 75

III.2.2. Hypothèse de l'étape limitante (test du $\Phi.S_m$) 78

III.3. Protocole expérimental et reproductibilité 80

III.3.1. Reproductibilité des courbes d'oxydation de la poudre de 304L 82

III.3.2. Reproductibilité des courbes d'oxydation des différentes fractions granulométriques de la poudre d'acier inoxydable 304L 84

III.4. Résultats et discussion 86

III.4.1. Effet de la température sur le comportement à l'oxydation de la poudre 304L-T (75-100 μm) 86

III.4.2. Effet de la pression partielle d'oxygène sur le comportement à l'oxydation de la poudre 304L-T (75-100 μm) 87

III.4.3. Caractérisation de la poudre de 304L oxydée 88

III.5. Interprétations des courbes de prise de masse de la réaction d'oxydation de la poudre de 304L 94

III.5.1. Modèle d'oxydation 95

III.5.2. Proposition d'un mécanisme d'oxydation du chrome 99

III.6. Conclusion 104

III.1. Etude bibliographique de l'oxydation de l'acier inoxydable 304L

La corrosion est définie comme étant la détérioration d'un matériau, généralement métallique, suite à une réaction avec son environnement.

L'oxydation est le mode de corrosion sèche le plus couramment rencontré. Une couche d'oxyde se forme immédiatement lorsque la surface d'un métal est exposée à l'oxygène. Cette oxydation dépend de la diffusion des atomes, ions ou métal à travers la couche d'oxyde [69] [79]. A température ambiante, la mobilité des atomes ou des ions est extrêmement faible, ce qui limite le développement de la couche d'oxyde.

L'équation chimique générale pour une réaction d'oxydation entre un métal (M) et l'oxygène (O_2) est illustrée ci-dessous :

Équation 11

$$M + \frac{b}{2a} O_2 = \frac{1}{a} M_a O_b$$

Dans la suite de cette étude bibliographique, nous nous intéressons à l'étude de l'oxydation des alliages chromino-formeurs base fer, et notamment des aciers austénitiques Fe-Cr-Ni, tels que les 304L.

III.1.1. Etude mécanistique et cinétique d'oxydation

La vitesse d'oxydation des alliages chromino-formeurs suit une loi parabolique telle qu'illustrée par la courbe OAD de la Figure 46. Cependant, selon les conditions (composition de l'alliage, temps et environnement) un phénomène de *« breakaway »* peut se produire correspondant à une augmentation soudaine de la vitesse de croissance de la couche d'oxyde, comme illustré par la courbe AB. Dans le cas des aciers inoxydables, ce phénomène se traduit par la formation d'une couche externe d'oxyde de fer à la place de la couche d'oxyde de chrome. La courbe BE présente la croissance rapide de cet oxyde, due probablement à la formation de fissures dans la couche d'oxyde. Par ailleurs, la vitesse d'oxydation peut diminuer (courbe BC) si une couche d'oxyde protecteur se reforme [71].

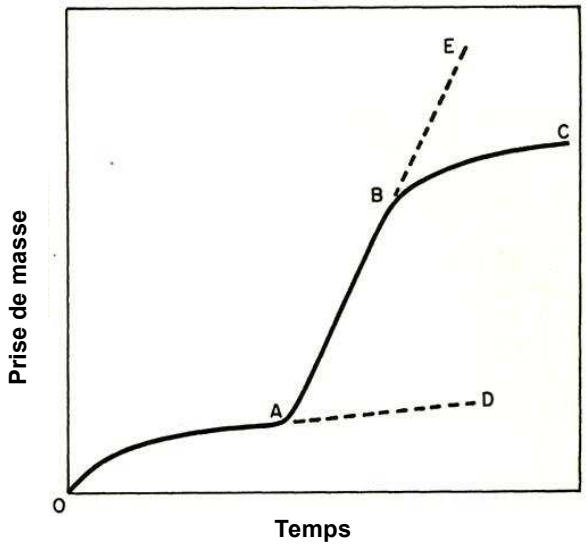


Figure 46. Schéma typique de la cinétique d'oxydation des aciers inoxydables [71].

La théorie de l'oxydation à haute température expliquée par Wagner [80] décrit la cinétique de croissance d'une couche d'oxyde contrôlée par la diffusion d'une ou plusieurs espèces à travers cette couche. La croissance de la couche d'oxyde peut ainsi se produire soit à l'interface oxyde/gaz, soit à l'interface métal/oxyde, soit au sein du film de corrosion. La diffusion des espèces est possible du fait de la présence de défauts ponctuels (lacunaires ou interstitiels) et/ou étendus (appelés courts-circuits de diffusion : dislocations, joints de grains) du réseau cristallin [69] [81].

Deux modes de croissance de la couche d'oxyde sont envisagés (Figure 47):

- **Croissance externe de la couche d'oxyde** par transport cationique via des lacunes cationiques ($V^{n'}_{M}$) ou des cations interstitiels ($M^{n\cdot}_{i}$).
- **Croissance interne de la couche d'oxyde** par transport anionique via des lacunes d'oxygène ($V^{\cdot\cdot}_{O}$) ou des ions oxygène interstitiels (O''_{i}) ou encore via des joints de grains (O_{jdg}).

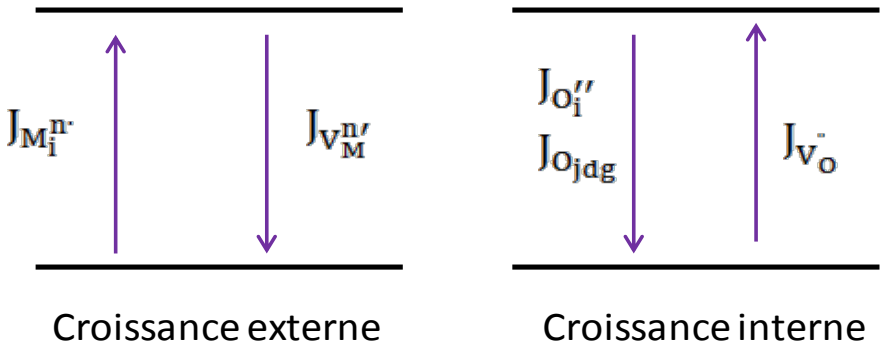


Figure 47. Schéma représentant les deux modes de croissance d'un oxyde

Les très nombreuses études menées sur les alliages chromino-formeurs non dopés par des éléments réactifs ont permis de démontrer que la croissance de la couche d'oxyde se réalise à l'interface oxyde/gaz et principalement par une diffusion cationique du chrome (Cr^{3+}) [69].

La corrosion des aciers inoxydables a été étudiée dans la littérature sous différentes atmosphères oxydantes : vapeur d'eau [82] [83], CO_2 [84], air [72] [85] [86], et à différentes températures [72] [87] [88].

Dans le cadre de notre étude, nous présentons dans la suite l'oxydation de l'alliage 304L sous air.

III.1.2. Etat de l'art sur l'oxydation de l'alliage 304L

La série 300 des aciers inoxydables austénitiques est bien connue pour son excellente résistance à l'oxydation due à la présence d'une couche native protectrice à sa surface [71].

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de l'oxydation de l'acier 304L. Ces études sont systématiquement réalisées sur des plaquettes métalliques. A notre connaissance, aucun article ne traite de l'oxydation de la poudre de 304L.

Les études de la littérature [89] [90] [91] et [92] concernant l'oxydation des plaquettes de 304L montrent que la croissance de l'oxyde est contrôlée par la diffusion des cations (loi parabolique). Cette loi a été décrite par Wagner [79] pour l'oxydation à haute température d'un métal ou d'un alliage métallique régie par la diffusion d'une ou plusieurs espèces au travers de la couche d'oxyde recouvrant la surface plane. En définissant une constante parabolique k_p proportionnelle au coefficient de diffusion des cations qui diffusent à travers la couche d'oxyde, la vitesse d'oxydation exprimée à partir de la prise de masse s'écrit [93] :

Équation 12

$$\frac{d(\Delta m/S)}{dt} = \frac{1}{2}\frac{k_p}{(\Delta m/S)}$$

où $\frac{d(\Delta m\ _S)}{dt}$ représente la vitesse de prise de masse par unité de surface.

Une étude réalisée par Riffard et al. [89] a permis d'expliquer l'effet de la présence du silicium sur l'oxydation de l'alliage 304L. L'oxydation est effectuée sous air à des températures allant de 800 °C à 1000 °C. Le comportement à l'oxydation du 304L pendant 100 heures est le même pour les températures de 800 °C et 1000 °C. La constante

parabolique k_p à 1000 °C est égale à $2,9 \pm 0,2.10^{-12}$ $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ [94]. Les auteurs montrent par analyse DRX in situ qu'à l'interface métal-oxyde (P_{O2} faible : $< 10^{-23}$), il y a formation d'une couche interne de SiO_2 qui limite la diffusion externe des cations (et surtout du fer) et retarde ainsi la formation des oxydes de fer.

Cependant, à 900 °C, le comportement à l'oxydation dans les mêmes conditions est différent. Un phénomène de « breakaway » se produit à cette température montrant un changement dans le processus de diffusion des éléments du métal. Ceci résulte de la formation de Fe_7SiO_{10} qui empêche la formation d'une couche continue de SiO_2 qui joue le rôle d'une barrière à l'oxydation à 800 °C et 1000 °C.

Nous pouvons donc déduire que l'ajout de chrome et de silicium à des niveaux optimums améliore la résistance à l'oxydation de l'alliage 304L [95]. L'influence du silicium est accrue au-dessus de 700 °C [95].

D'autres auteurs se sont intéressés à la nature des oxydes formés ainsi qu'à l'effet du temps et de la température sur l'oxydation du 304L.

Bautista et al. [90] ont préparé des pastilles de 304L, par métallurgie des poudres. Ces pastilles à 85 % de densité par rapport à la densité théorique, oxydées à 700 °C sous air pendant 240 heures, révèlent la présence d'une couche adhérente d'oxydes riches en chrome avec une couche externe d'oxydes riches en fer (Figure 48). Des particules métalliques de nickel ont été observées dans la couche d'oxyde. En effet, après diffusion du fer et du chrome vers la couche externe, l'interface métal/oxyde est enrichie en nickel (Figure 48). Le nickel est plus noble que le fer et le chrome, et il ne participe pas à l'oxydation.

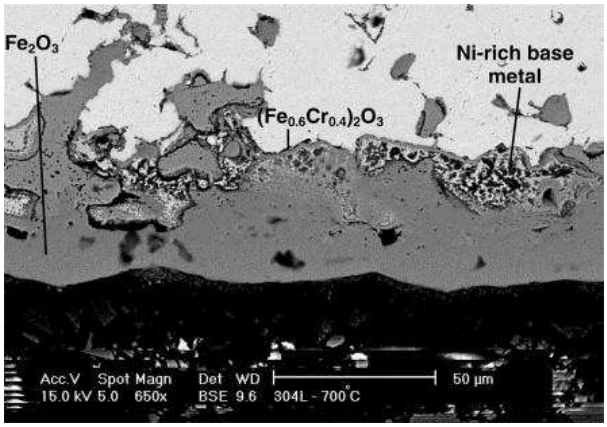


Figure 48. Les oxydes formés sur une pastille 304L oxydée à 700 °C pendant 240 heures [90]

Asteman et al. [91] ont étudié l'oxydation de plaquettes de 304L sous oxygène sec à 873 K pendant 168 heures. Etant donné que le fer diffuse plus rapidement que le chrome dans Cr_2O_3, les propriétés protectrices de la couche initiale s'atténuent avec le temps. Un oxyde riche en fer, l'hématite (Fe_2O_3), non protecteur, se développe. Ensuite, la magnétite $(Fe, Cr)_3O_4$, un spinelle Fe-Cr et la wüstite (FeO) se forment. Ces phases sont moins protectrices que l'hématite ce qui entraîne une augmentation de la vitesse d'oxydation.

Une étude de Marot [92] rapporte l'oxydation d'une plaquette de 304 L à 1000 °C sous air. La prise de masse en fonction du temps est présentée dans le graphe de la Figure 49.

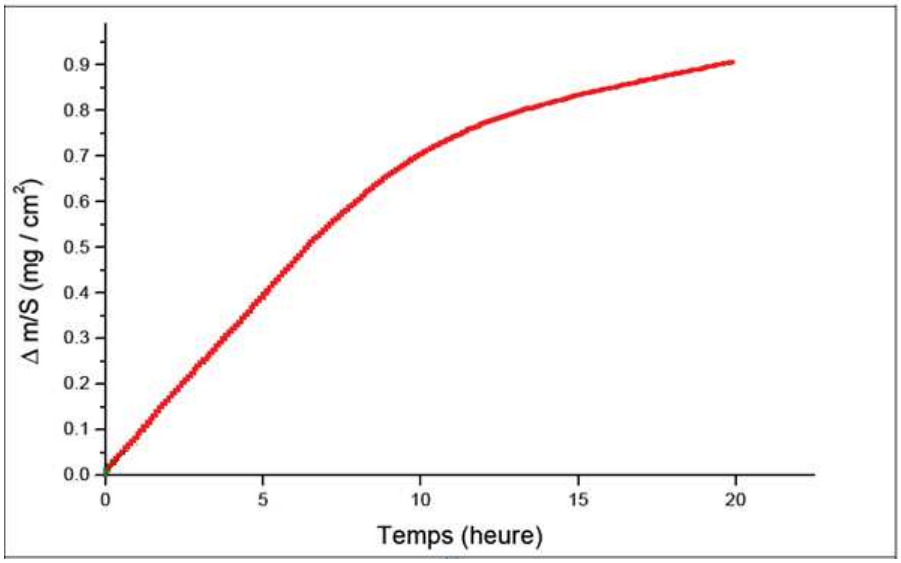


Figure 49. Prise de masse en fonction du temps d'une plaquette de 304L oxydé à 1000 °C sous air [92]

La courbe de la Figure 49 présente dans les premières heures d'oxydation une allure linéaire représentative de la vitesse d'oxydation du métal de base. En effet, tant que les premières couches d'oxyde n'ont pas atteint une épaisseur et une compacité critiques, elles ne limitent pas la vitesse d'oxydation. Selon le diagramme DRX du 304 L oxydé après 4 et 20 heures (Figure 50), une couche d'oxyde, de type spinelle $FeCr_2O_4$, formée pendant cette première phase, est majoritaire. Après 20 heures d'oxydation, la phase $Cr_{1,3}Fe_{0,7}O_3$ riche en chrome est en proportion équivalente à $FeCr_2O_4$.

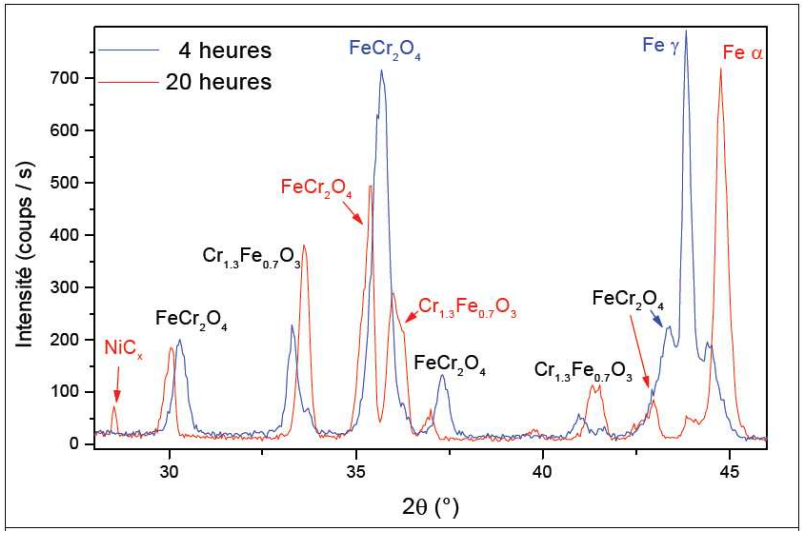
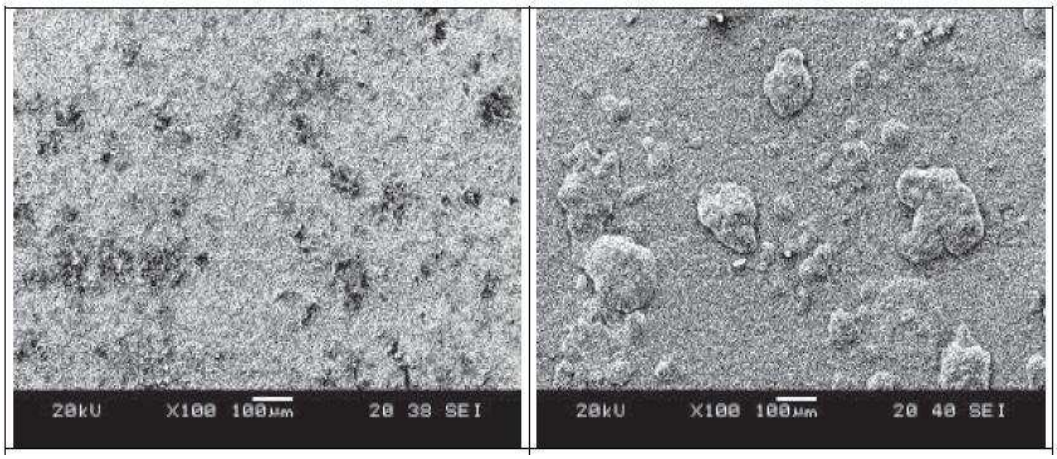


Figure 50. DRX après 4h et 20h d'oxydation d'une plaquette de 304L à 1000 °C sous air [92]

Les résultats obtenus au MEB (Figure 51) montrent une surface homogène après 4 heures d'oxydation comparée à celle obtenue après 20 heures d'oxydation où il y a formation d'amas en surface. A fort grossissement (Figure 52) ces amas émergent en surface et leur structure cristalline est différente.



(a) Après 4heures d'oxydation (b) Après 20heures d'oxydation

Figure 51. Images MEB d'une plaquette de 304L oxydée sous air à 1000 °C après (a) 4 heures, (b) 20 heures [92]

Une cartographie X (Figure 52) a été faite sur l'acier oxydé pendant 20 heures. Les zones riches en un élément sont représentées par les couleurs jaunes et rouges, alors que les zones pauvres en cet élément sont données par les couleurs bleues et noires. Les observations montrent que ces amas sont riches en fer et appauvris en chrome et manganèse. L'analyse chimique de la surface (hors amas) montre un taux élevé de chrome et un taux faible en fer après 20 heures d'oxydation ainsi qu'une concentration importante de manganèse (6,5%).

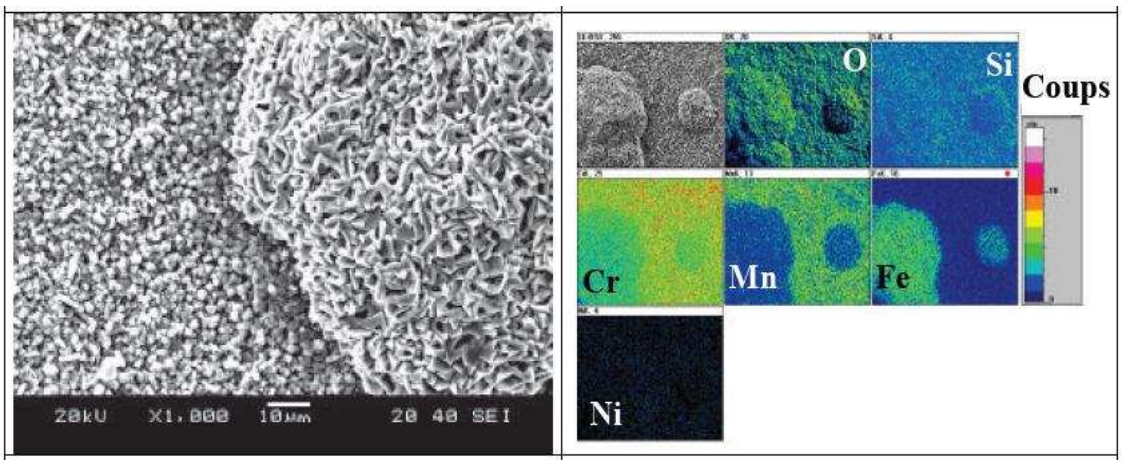
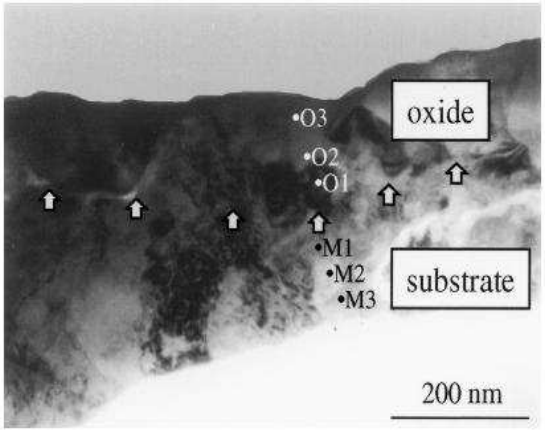


Figure 52. Cartographie X après 20h d'oxydation sous air à 1000 °C d'une plaquette de 304L [92]

Une étude réalisée par Tang et al. [70] a été faite sur des coupons de 304 L (15×15×2 mm) exposés à l'oxygène sec pendant 168 heures à 600 °C.

Les auteurs ont analysé en profondeur la couche d'oxyde au moyen d'une lame mince de 200 nm. Les points O1, O2 et O3 sont dans l'oxyde et les points M1, M2 et M3 sont dans le métal. Ces analyses montrent que l'oxyde O1 est riche en chrome (71 %), par contre les deux autres sont riches en fer. Ils remarquent également qu'à l'interface métal-oxyde, le métal est pauvre en chrome quand l'oxyde est riche. L'oxyde est décrit comme des grains d'oxyde de $(Cr, Fe, Mn)_2O_3$ (Figure 53).



%	Fe	Cr	Ni	Mn
O3	60	34	2	5
O2	71	25	1	3
O1	19	71	2	4
M1	69	13	17	< 1
M2	72	14	13	1
M3	75	12	12	< 1

Figure 53. Observations au MET du 304L oxydé à 600°C pendant 168h [70]

Il en ressort que la croissance de l'oxyde est à développement externe et que la vitesse est contrôlée par la diffusion cationique du chrome et du fer dans la couche d'oxyde.

Pour résumer cette partie concernant l'oxydation des plaquettes de 304L, le tableau suivant rappelle les différentes études décrites précédemment :

Tableau 8. Rappel des différentes études sur l'oxydation du 304L

	Géométrie	T°C/temps	Oxydes formés	Croissance	Réf
Bautista et al.	Pastille préparée par métallurgie des poudres (d/dth=85%)	700°C/240h	Couche d'oxydes riches en chrome avec une couche externe d'oxydes riches en fer	Externe	[90]
Asteman et al.	Plaquette	600°C/168h	Cr_2O_3+oxyde de fer (à longue durée)	Externe	[91]
Marot	Plaquette	1000°C/4h et 20h	$FeCr_2O_4$ (après 4h) /oxyde mixte (après 20h) $Cr_{1,3}Fe_{0,7}O_3$	Externe	[92]
Tang et al.	Plaquette	600°C/168h	$(Cr, Fe, Mn)_2O_3$ riche en chrome à l'interface métal/oxyde, puis riche en fer	Externe	[70]
Riffard et al.	Plaquette	800°C, 900 °C et 1000°C/ 100h	800°C et 1000°C : couche protectrice interne de SiO_2 900°C : formation de la couche Fe_7SiO_{10} non protectrice (breakaway).	Interne (SiO_2) protectrice+ externe	[89]

III.2. Etude cinétique de l'oxydation de la poudre 304L

L'étude cinétique de l'oxydation de l'alliage 304L est réalisée dans la littérature sur des solides massifs (plaquette métallique) en proposant une loi parabolique. Dans ce qui suit, un modèle de ces réactions sur les solides divisés (poudre 304L) sera proposé.

Il faut noter que la géométrie est un facteur important à prendre en compte dans les cinétiques de réaction solide-gaz. Si on considère par exemple des particules sphériques d'un métal qui s'oxydent par un développement interne de la couche d'oxyde, l'interface métal/oxyde va diminuer, ce qui n'est pas le cas pour une plaquette métallique.

III.2.1. Proposition d'un modèle d'oxydation

La réaction d'oxydation de l'acier inoxydable 304L se traduit, d'après la littérature, par une croissance externe de la couche d'oxyde autour de l'acier.

Le processus de croissance fait intervenir un ensemble d'étapes localisées dans des zones réactionnelles différentes. Nous considérons que la réaction d'oxydation du 304L est pseudo-stationnaire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'accumulation des intermédiaires réactionnels dans aucune zone réactionnelle. Ainsi, en supposant qu'une de ces étapes est « l'étape limitante », on peut montrer que la vitesse de croissance peut s'écrire sous une forme générale d'un produit d'une fonction géométrique (dépendant du temps) et d'une fonction qui ne dépend que des variables intensives P et T, selon l'Équation 3 (cf. chapitre I, p.27). Les fonctions Φ et S_m sont caractéristiques de l'étape élémentaire contrôlant la vitesse de croissance.

La réactivité surfacique Φ étant indépendante du temps en condition isotherme et isobare, c'est la fonction S_m qui nous permettra de décrire l'allure de la vitesse en fonction du temps.

L'étude bibliographique sur des alliages métalliques montre que la diffusion est l'étape limitante de la croissance externe de l'oxyde autour des grains métalliques [96], [97], [98]. Cette hypothèse sera retenue pour l'écriture du modèle d'oxydation des grains de 304L, considérés sphériques (Figure 54). Nous supposons que les grains de la poudre de 304L se comportent de manière identique, alors chaque grain possède à l'instant t le même degré d'avancement que celui de la poudre.

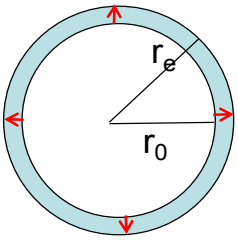


Figure 54. Schéma illustrant la couche d'oxyde (d'épaisseur re-r0) autour d'un grain sphérique d'acier inoxydable 304L, de rayon initial r_0 et de rayon r_e au cours de l'oxydation.

D'après l'étude bibliographique, il est clair que la vitesse d'oxydation du 304L est contrôlée par la diffusion, dans un premier temps, du chrome dans la couche d'oxyde [69]. Sur la base de l'Équation 3 donnant la vitesse de réaction comme le produit des fonctions Φ et S_m, le flux de diffusion de cet élément J_{Cr} s'exprime au moyen de l'équation suivante [99] :

Équation 13

$$J_{Cr} = D_{Cr}|\Delta C| \frac{r_e}{r_0(r_e - r_0)}$$

où D_{Cr} est le coefficient de diffusion du chrome ($m^2.s^{-1}$) et $|\Delta C|$ est la différence de concentrations en chrome entre l'interface interne et l'interface externe.

La vitesse d'oxydation peut s'écrire alors selon l'équation suivante :

Équation 14

$$\frac{d\alpha}{dt} = J_{Cr}.\frac{s}{n_0} = D_{Cr}|\Delta C| \frac{r_e}{r_0(r_e - r_0)}.\frac{s}{n_0}$$

avec s l'aire de la surface traversée par l'espèce diffusante, supposée sphérique, égale à $4\pi r_0^2$ et n_0 le nombre de moles initial de chrome présent dans 1 grain de 304L.

En introduisant une grandeur l_0 égale à l'unité (l_0=1m), nous pouvons définir la « réactivité » surfacique Φ ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) :

Équation 15

$$\Phi = \frac{D_{Cr}|\Delta C|}{l_0}$$

La fonction S_m est alors donnée par l'équation suivante :

Équation 16

$$S_m = 4\pi \frac{r_e\, r_0}{r_e - r_0} \frac{l_0}{n_0}$$

Le degré d'avancement α de la réaction d'oxydation du chrome représente le rapport entre le nombre de moles d'oxyde de chrome formé et le nombre de moles initial de chrome présent dans le 304L en tenant compte du coefficient stoechiométrique égal à 1/2 pour cette réaction:

Équation 17

$$\alpha = \frac{n_{Cr_2O_3}}{\frac{1}{2} n_0} = \frac{2}{n_0 . V_{m_{ox}}} . \left(\frac{4}{3} . \pi . {r_e}^3 - \frac{4}{3} . \pi . {r_0}^3\right)$$

avec n_{Cr2O3} le nombre de moles de Cr_2O_3 formé et V_{mox} le volume molaire de Cr_2O_3. D'après l'Équation 17, r_e peut s'exprimer par la relation suivante :

Équation 18

$$r_e = r_0 \left(1 + \frac{3 . n_0 . V_{m_{ox}} . \alpha}{8 . \pi . {r_0}^3}\right)^{1/3}$$

Ainsi, l'expression de la vitesse, représentant le modèle d'oxydation des grains sphériques d'acier inoxydable 304L, est exprimée par :

Équation 19

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi . \frac{4 . \pi . r_0 . l_0}{n_0} \frac{\left(1 + \frac{3 . n_0 . V_{m_{ox}} . \alpha}{8 . \pi . {r_0}^3}\right)^{1/3}}{\left[\left(1 + \frac{3 . n_0 . V_{m_{ox}} . \alpha}{8 . \pi . {r_0}^3}\right)^{1/3} - 1\right]}$$

avec n_0 qui est le nombre de moles initial de chrome présent dans un échantillon de poudre de 304L, soit :

Équation 20

$$n_0 = \frac{m_0 . 0{,}19}{M_{Cr}}$$

m_0 étant la masse initiale d'1 grain métallique de 304L.

L'écriture du modèle repose sur l'hypothèse de l'expression de la vitesse selon l'Équation 3. La validation expérimentale de cette hypothèse fait l'objet du paragraphe suivant.

III.2.2. Hypothèse de l'étape limitante (test du $\Phi.S_m$)

Afin de vérifier expérimentalement si la vitesse de la réaction peut être décomposée en un produit des deux fonctions Φ et S_m, le test expérimental dit test du «$\Phi.S_m$», mis en place par Pijolat et Soustelle [100], est effectué. Ces auteurs proposent une méthode expérimentale de « décrochements », qui consiste à modifier brusquement, à un instant donné, l'une des variables thermodynamiques (P, T) de l'expérience.

La Figure 55 illustre le principe de la méthode de décrochement utilisée pour valider ce test. En considérant la variation de la prise de masse en fonction du temps dans la zone isotherme et isobare (après le trait vertical noir de la figure), et en réalisant un décrochement (de la température par exemple) à différents temps, par exemple t_a et t_b, on détermine, avant et après chaque décrochement, la vitesse de la réaction.

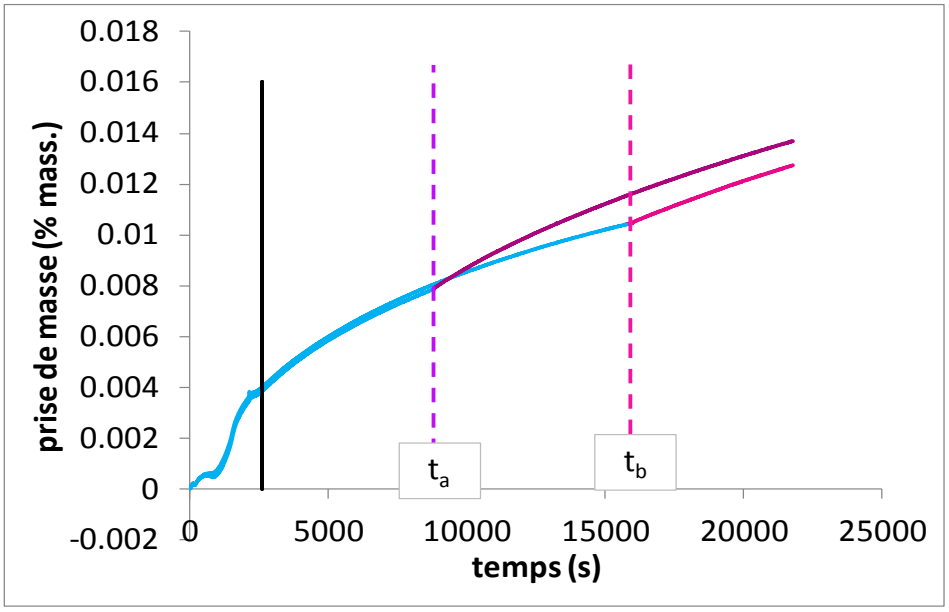


Figure 55. Principe du test du ϕS_m : méthode de décrochement.

Les vitesses avant et après décrochements sont différentes car elles dépendent de la température. Ainsi, le rapport de ces vitesses est égal au rapport des réactivités surfaciques de croissance et devra donc être constant (si l'hypothèse est valable) quel que soit l'avancement où le décrochement est fait.

D'une façon explicite, si Y_1 représente la valeur d'une variable thermodynamique de la transformation avant le décrochement, et Y_2 sa valeur après le décrochement, le rapport peut s'écrire :

Équation 21

$$R = \frac{\phi(Y_2)}{\phi(Y_1)}$$

car le rapport des vitesses ne dépend pas du temps ($R_a = R_b$) puisque nous pouvons simplifier par la fonction S_m :

Équation 22

$$R_a = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{droite}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{gauche}} = \frac{\phi(Y_2)\cancel{S_m(t_a)}}{\phi(Y_1)\cancel{S_m(t_a)}} = \frac{\phi(Y_2)}{\phi(Y_1)} = R_b = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{droite}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{gauche}} = \frac{\phi(Y_2)\cancel{S_m(t_b)}}{\phi(Y_1)\cancel{S_m(t_b)}} = \frac{\phi(Y_2)}{\phi(Y_1)}$$

Alors, si le test de « $\Phi.S_m$ » est validé, la vitesse d'oxydation de la poudre de 304L s'exprime par le produit des deux fonctions Φ et S_m (Équation 3) et nous pouvons faire l'hypothèse d'une étape limitante de croissance.

Dans la suite de ce chapitre, les expériences d'oxydation de la poudre de 304L ainsi que les différentes caractérisations réalisées et la vérification du test « $\Phi.S_m$ » sont détaillées. Les résultats seront confrontés au modèle d'oxydation proposé précédemment.

III.3. Protocole expérimental et reproductibilité

L'analyse thermogravimétrique de la réaction d'oxydation de la poudre d'acier inoxydable 304L repose sur l'utilisation d'une thermobalance symétrique (TAG 16 Setaram) dont le schéma est représenté à la Figure 56.

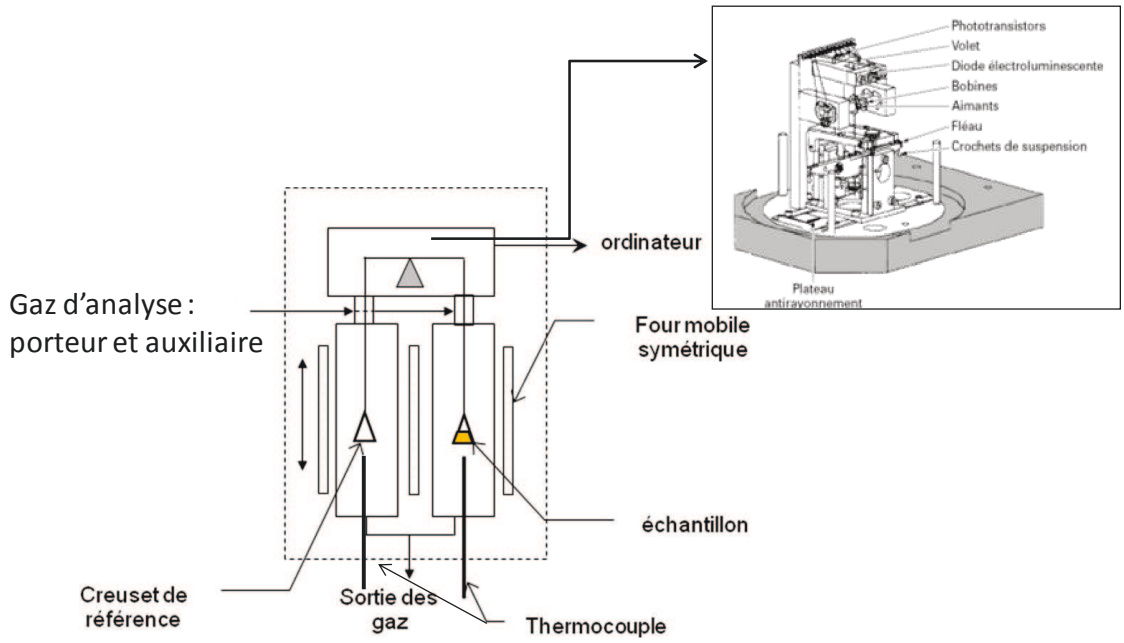


Figure 56: Schéma de la thermobalance TAG 16 de Seteram

Elle se décompose en deux parties :

- la «tête » de mesure : elle est composée des bobines électromagnétiques, du fléau, de la diode et du volet. Une fois que le fléau dévie suite à une variation de masse de l'échantillon (le faisceau lumineux n'est plus détecté), un courant électrique circulant dans les bobines électromagnétiques le rétablit à sa position initiale horizontale. L'intensité du courant électrique, après étalonnage, permet de déterminer la variation de masse correspondante.
- le « corps » : il est composé de deux ensembles symétriques (un pour l'échantillon et l'autre pour la référence) contenant les fours avec à l'intérieur un tube en alumine dense de diamètre 3 cm. Le four est composé d'un résistor en graphite permettant de chauffer jusqu'à 1600 °C. Ce résistor est protégé par un balayage d'argon. Des creusets en alumine (Ø = 0,8 cm, h = 0,5 cm) sont maintenus par des suspensions dans la zone isotherme du four. Un thermocouple (PtRh 6 % /PtRh 30 %) placé en dessous des creusets permet de déterminer les températures dans les deux fours.

La sensibilité de la balance est de 0,5 µg.

Il faut noter qu'une thermobalance non symétrique (avec un seul four) nécessite de faire des blancs et de soustraire la ligne de base. Cependant, pour une thermobalance symétrique, il est possible qu'il existe une légère dissymétrie entre les deux ensembles, ce qui se traduit alors par une dérive au cours des rampes de températures ou des changements de composition de l'atmosphère gazeuse.

Le protocole d'oxydation de la poudre de 304L est représenté dans la Figure 57 et peut être résumé comme suit:

- Un lit de 10 mg de poudre de 304L est placé dans le creuset en alumine.
- Une fois que la thermobalance est équilibrée des deux côtés, un vide (10^{-1} Pa) est appliqué.
- Ensuite, la thermobalance est remplie d'hélium (gaz porteur et gaz auxiliaire) circulant à un débit total de 2 $L.h^{-1}$.
- La poudre de 304L est ensuite oxydée à 800°C pendant six heures sous un flux d'hélium et d'oxygène et suivant trois étapes (Figure 57) :
  - ✓ une montée en température jusqu'à 800 °C sous hélium avec une vitesse de 30 °C/min.
  - ✓ introduction de l'oxygène (gaz auxiliaire) après 10 minutes à 800 °C suivie d'un palier de six heures. L'oxydation de la poudre est réalisée sous un mélange de gaz hélium/oxygène (20 %) avec un débit total de 2 $L.h^{-1}$.
  - ✓ refroidissement jusqu'à atteindre la température ambiante, avec une vitesse de descente de 30 °C/min sous hélium/oxygène.

Il faut noter que le gaz porteur (hélium) contient 50 ppm d'oxygène (mesure effectuée par une sonde à oxygène, Systech Instruments Série 900, ayant une précision de 1 ppm à 20 °C).

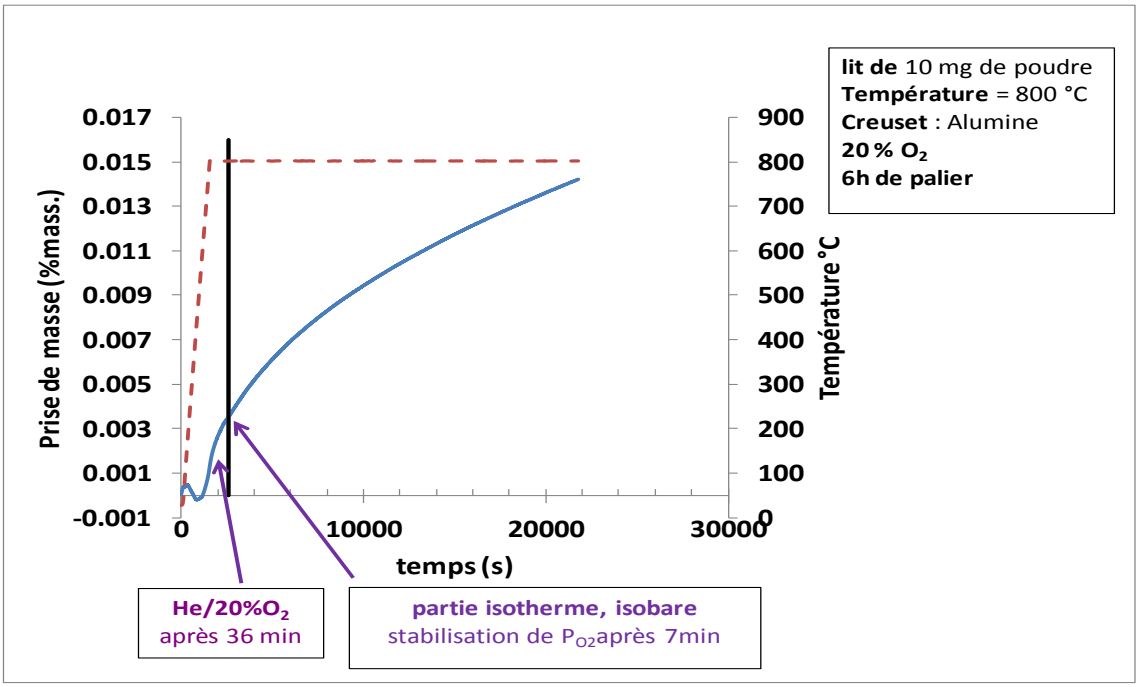


Figure 57. Protocole d'oxydation de la poudre d'acier inoxydable 304L.

Les courbes de variation de masse sont exprimées en % massique. La prise de masse obtenue avant introduction du mélange hélium-oxygène correspond à l'oxydation par les traces d'oxygène dans l'hélium (50 ppm). La courbe de prise de masse de la poudre de 304L présente une allure parabolique dans la partie isotherme.

III.3.1. Reproductibilité des courbes d'oxydation de la poudre de 304L

Dans un premier temps, une étude sur la reproductibilité des expériences est effectuée sur la poudre de 304L. Pour ce faire, deux expériences sont réalisées dans les mêmes conditions expérimentales (800°C sous 20 % d'oxygène pendant 6 heures) et en suivant le protocole d'oxydation utilisé dans notre étude (§ III.3). La Figure 58 présente la prise de masse en fonction du temps des deux essais.

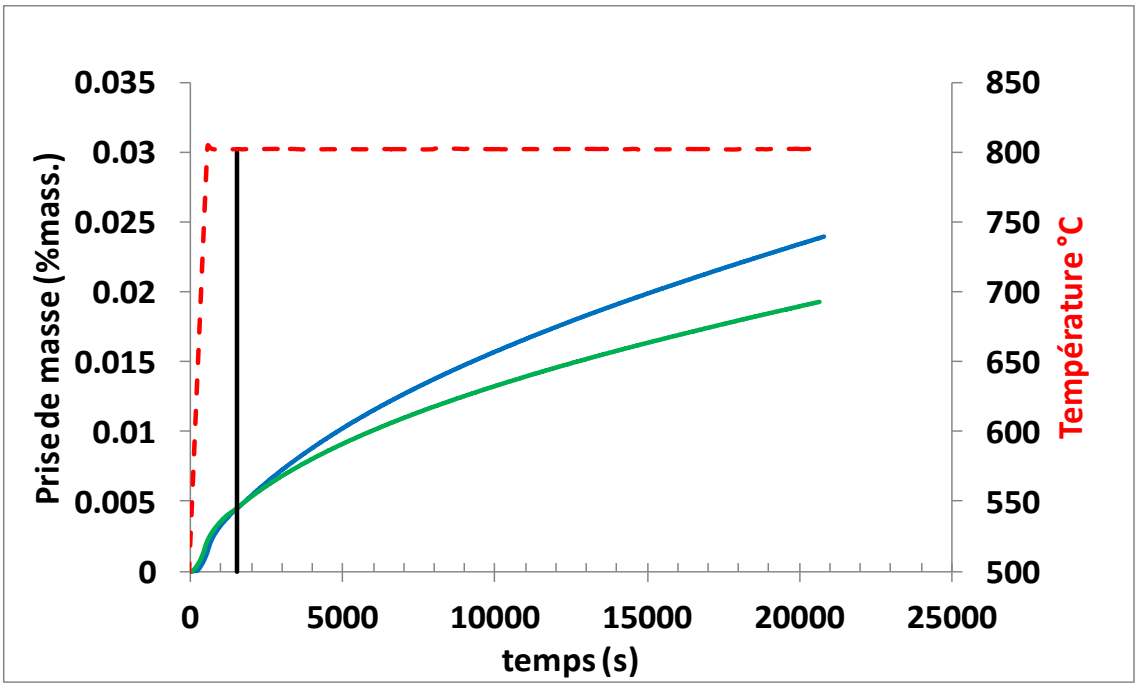


Figure 58. Courbes cinétiques d'oxydation de la poudre d'acier inoxydable 304L

Il faut noter que le zéro de l'axe des abscisses de la Figure 58 *ne correspond pas à l'instant « zéro » de l'expérience mais à celui qui correspond à la température de 500 °C. En fait, malgré de nombreux réglages, il subsiste une légère dissymétrie de la balance qui se traduit au début de la rampe de chauffage par une perte de masse. Pour résoudre ce problème et pouvoir comparer les courbes cinétiques entre elles, le « zéro» est considéré à partir du moment où la prise de masse devient positive.*

Les courbes de prise de masse présentent une allure parabolique mais ne se superposent pas et les expériences sont donc non reproductibles. Les prises de masse finales varient entre 0,017 % et 0,022 %. Quel(s) facteur(s) influence(nt) la reproductibilité des expériences d'oxydation ?

Etant donné que la vitesse dépend de la fonction S_m, la taille des grains est un facteur important influençant S_m et donc la cinétique d'oxydation. S_m dépend de la géométrie, supposée sphérique dans notre cas, et de la taille des grains, et donc du rayon moyen des grains de 304L.

III.3.2. Reproductibilité des courbes d'oxydation des différentes fractions granulométriques de la poudre d'acier inoxydable 304L

Dans cette partie, nous présentons les influences de la taille des grains sur le comportement à l'oxydation de la poudre de 304L.

Etant donné que les expériences d'oxydation de la poudre de 304L sont non reproductibles, nous avons décidé d'étudier l'effet de la taille de la poudre sur son comportement à l'oxydation.

Dans le chapitre II, nous avons présenté la distribution de taille des granules de 304L mesurée par granulométrie laser en voie aqueuse. Le Tableau 9 rappelle les quatre classes granulométriques différentes obtenues après un tamisage de la poudre de 304L.

Tableau 9. Distribution granulométrique de la poudre 304L-T tamisée

Distribution granulométrique de la poudre de 304L-T	% massique
0-50 µm	**46%**
50-75 µm	**27%**
75-100 µm	**15%**
100 µm	**12%**

L'étude cinétique s'est portée ensuite sur ces quatre fractions granulométriques. Une étude de reproductibilité pour chaque fraction a été réalisée afin de valider ou pas l'effet de la granulométrie sur la reproductibilité des expériences d'oxydation de la poudre de 304L. Les expériences sont faites dans les mêmes conditions opératoires initiales pour une température de 800 °C et sous 20 % d'oxygène.

La Figure 59 présente la prise de masse exprimée en pourcentage massique en fonction du temps des différentes fractions granulométriques de 304L-T ainsi que celle de la poudre 304L. Cette figure présente de plus la courbe de prise de masse calculée avec les pourcentages massiques des différentes fractions de 304L-T, ainsi qu'une courbe ajustée simulée en variant les pourcentages massiques des fines et des grosses fractions : 38 % mass. de 304L-T (0-50 µm) et 20 % mass. de 304L-T (> 100 µm).

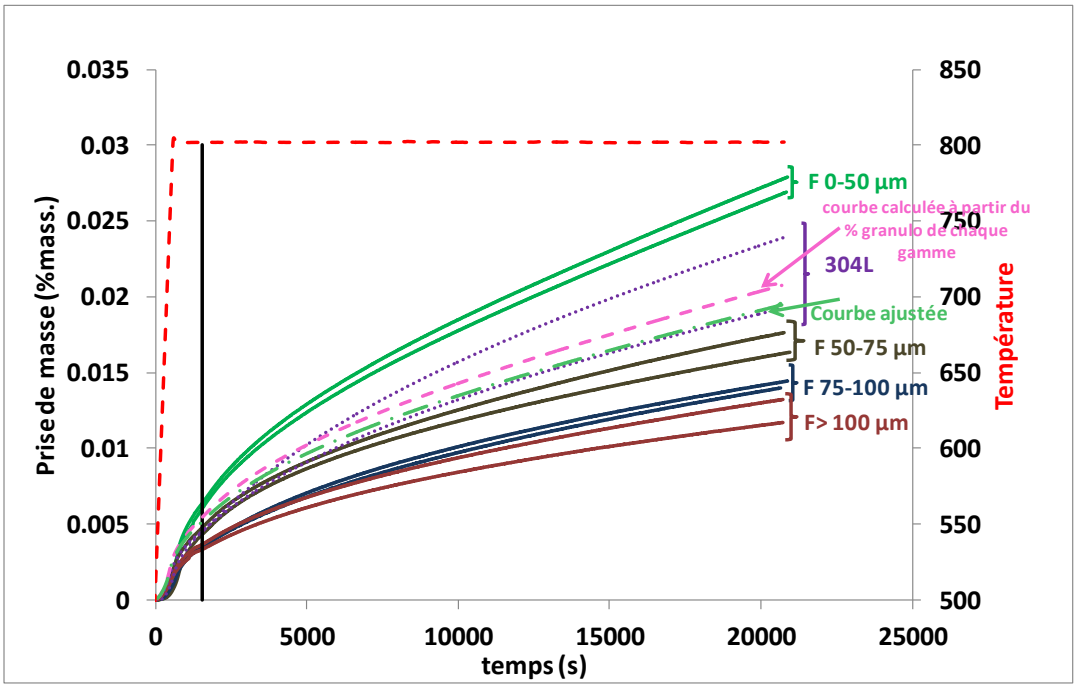


Figure 59. Courbes de prise de masse de la poudre 304L et de celle de 304L-T à 800 °C sous 20 % d'oxygène, et le profil de la température en fonction du temps

Il apparaît alors que les expériences sont assez bien reproductibles pour chaque fraction granulométrique, contrairement à ce qui est obtenu pour la poudre initiale du 304L.

Pour les fines particules (0-50 µm) une importante prise de masse est observée par rapport aux plus grosses (> 100 µm) qui présentent la prise de masse la plus faible. Pour les particules de fractions intermédiaires (50-75 µm et 75-100 µm), les courbes de prise de masse se situent entre les courbes extrêmes.

La courbe calculée avec les fractions de 304L-T est comprise entre les deux courbes d'oxydation obtenue avec la poudre de 304L. La courbe ajustée a tendance quant à elle à s'approcher des courbes d'oxydations des grosses fractions. Ceci s'explique par le fait que le calcul a tenu compte d'une fraction plus importante en poudre 304L-T (> 100µm).

Cette partie montre donc que la distribution de taille des particules est un facteur important pouvant influencer la reproductibilité des expériences.

En outre, la reproductibilité des expériences d'oxydation de la poudre 304L-T (75-100 µm) est la meilleure. Cette fraction sera donc utilisée pour la suite de notre étude cinétique et on considèrera qu'elle est caractéristique du comportement à l'oxydation de la poudre 304L.

III.4. Résultats et discussion

Dans cette partie, nous présentons les influences de la température et de la pression partielle d'oxygène sur le comportement à l'oxydation de la poudre de 304L. Des caractérisations de la poudre oxydée sont également détaillées. Les résultats obtenus sont exploités par la suite pour établir un mécanisme d'oxydation.

III.4.1. Effet de la température sur le comportement à l'oxydation de la poudre 304L-T (75-100 µm)

L'effet de la température sur la réaction d'oxydation de 304L-T (75-100 µm) a été étudié. Les expériences sont réalisées en suivant le même protocole expérimental que la poudre 304L pour des températures variant entre 750 et 825 °C et sous 20 % d'oxygène.

Les courbes de prise de masse en fonction du temps (Figure 60) présentent toutes une allure parabolique.

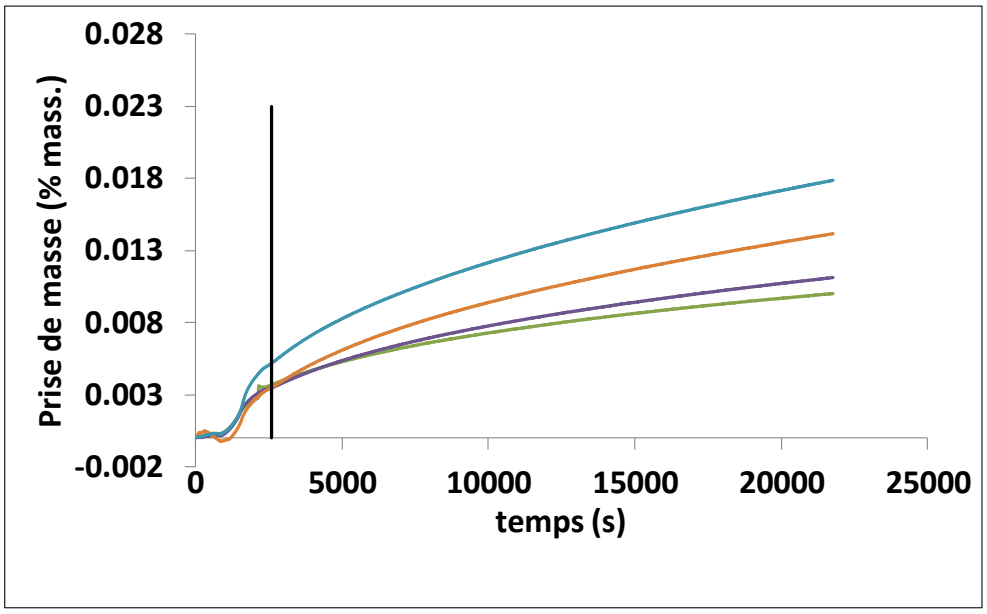


Figure 60. Courbes de prise de masse en fonction du temps de 304L-T (75-100 µm) à différentes températures

La prise de masse la plus importante en fin de palier correspond à l'oxydation à 825 °C, alors que la plus faible correspond à celle à 750 °C. La prise de masse augmente avec la température et la vitesse de la réaction d'oxydation de la poudre 304L-T (75-100 µm) dépend donc de cette variable intensive. Ceci a été décrit dans la littérature pour l'oxydation

de plaquettes métalliques d'acier inoxydable (cf § III.1.2), où l'on a vu que la nature des oxydes formés et la forme de la couche d'oxyde dépendent de la température à laquelle l'oxydation a lieu.

III.4.2. Effet de la pression partielle d'oxygène sur le comportement à l'oxydation de la poudre 304L-T (75-100 µm)

L'étude de l'effet de la pression partielle d'oxygène fournit des informations importantes pour l'établissement d'un mécanisme d'oxydation. De ce fait, nous avons étudié le comportement à l'oxydation de la poudre 304L-T (75-100 µm) à 800 °C sous des pressions partielles d'oxygène de 10, 20 et 40 kPa. La Figure 61 présente la prise de masse en fonction du temps lors de ces expériences.

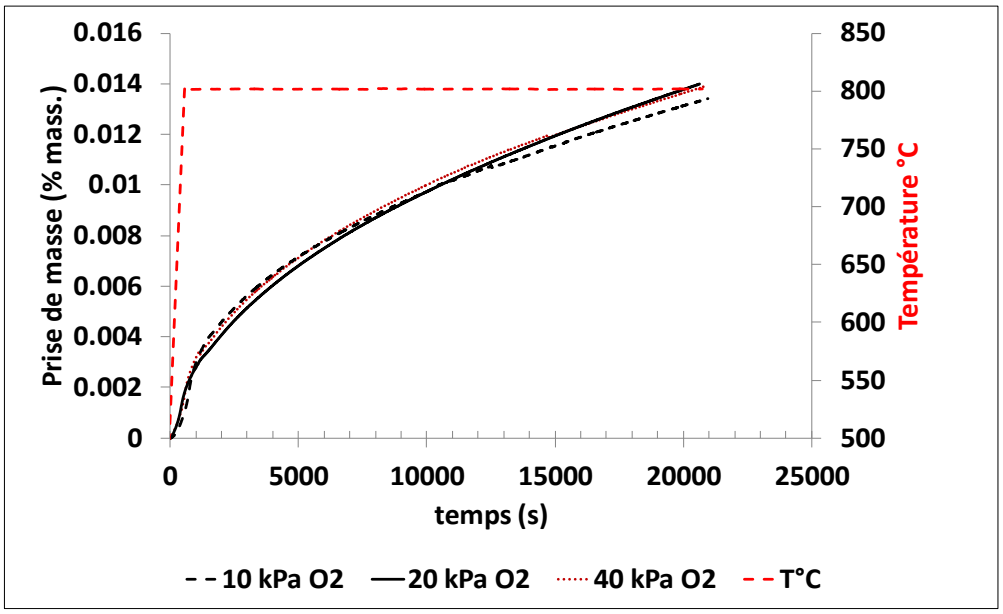


Figure 61. Courbes de prise de masse de 304L-T (75-100 µm) à différentes pressions partielles d'oxygène et profil de température en fonction du temps.

Compte tenu de la reproductibilité discutée au paragraphe III.3.2, l'écart entre les courbes est négligeable et nous pouvons ainsi déduire que la pression partielle d'oxygène n'a pas d'influence sur le comportement cinétique de 304L-T (75-100 µm) et donc de la poudre 304L. Ce résultat sera pris en compte lors de l'écriture du mécanisme d'oxydation de la poudre de 304L.

III.4.3. Caractérisation de la poudre de 304L oxydée

Après l'étude thermogravimétrique de la réaction d'oxydation de la poudre de 304L, une étude morphologique de la couche oxydée est réalisée. Les caractérisations présentées dans ce paragraphe se basent sur deux techniques : le MEB et la DRX in situ. L'utilisation du MEB, en raison de sa résolution, est consacrée à l'étude de la morphologie de la couche d'oxyde formée suite à la réaction d'oxydation à 800 °C de la poudre 304L. La DRX in situ permet de caractériser la structure cristallographique des oxydes formés au cours de l'oxydation.

III.4.3.a) Observations microscopiques de la couche d'oxyde

La Figure 62 présente les observations microscopiques de la poudre 304L après oxydation à 800 °C pendant six heures. Nous pouvons remarquer différents niveaux d'oxydation des grains selon leurs tailles. Ceci explique alors la non reproductibilité des expériences d'oxydation pour la poudre non tamisée, compte tenu de la faible masse d'échantillon dans la thermobalance (~ 10 mg).

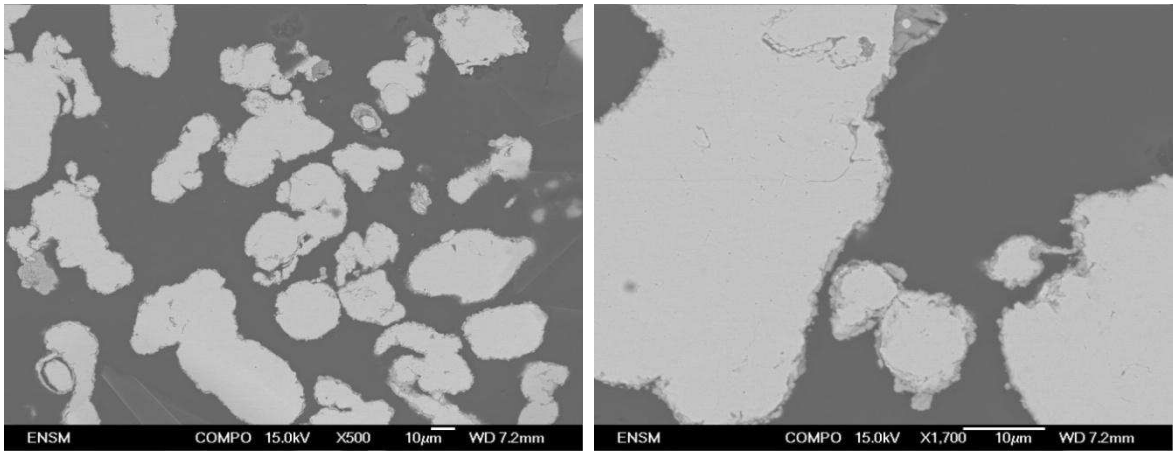


Figure 62. Poudre 304L oxydée à 800 °C pendant 6 heures

L'analyse EDX (Figure 63) réalisée sur la couche d'oxyde observée sur la surface des grains de 304L oxydée à 800 °C permet d'obtenir la composition chimique de cette couche d'oxyde. Cette analyse est faite à l'intérieur du grain 304L (non oxydé) ainsi que dans les couches soupçonnées être des couches d'oxydes. *Il faut noter que la taille du spot est de 1 µm.*

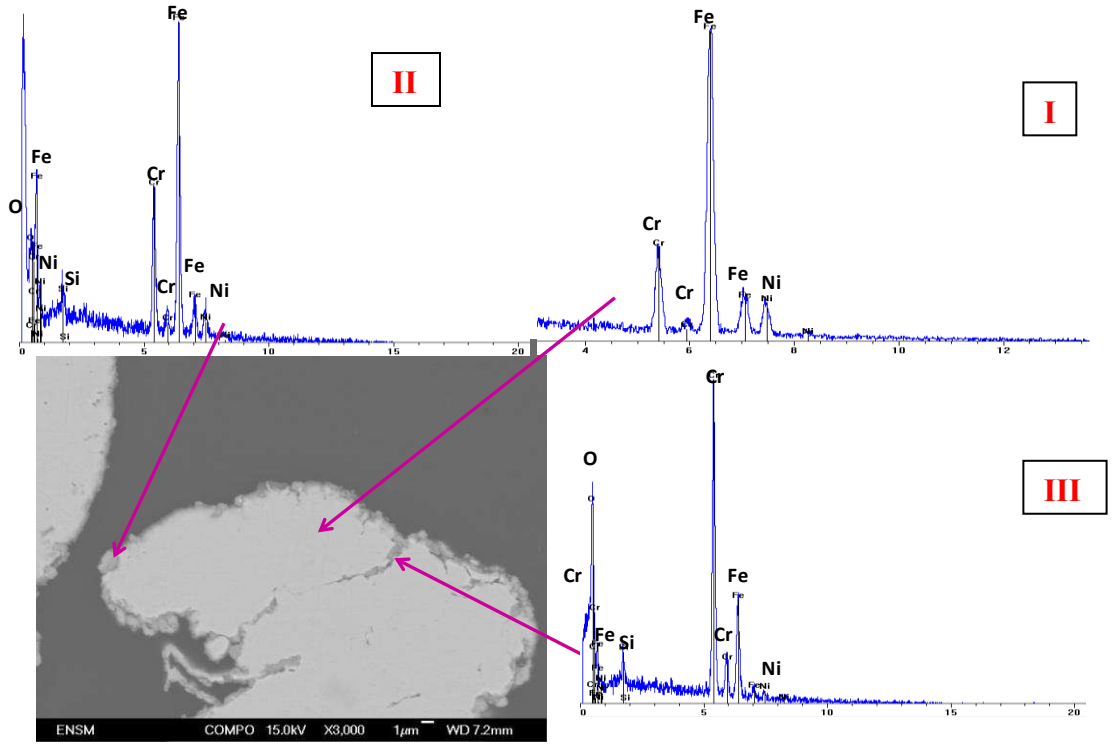


Figure 63. Analyse EDX de la poudre 304L oxydée à 800 °C

De façon qualitative, à l'intérieur du grain de 304L (I), nous observons les pics du fer (majoritaire), du chrome et du nickel, en accord avec la composition de cet alliage. Un pic d'oxygène avec un pic plus important de chrome sont observés dans les nodules externes (II). Le pic de chrome devient plus important que celui du fer dans la zone (III) de l'analyse.

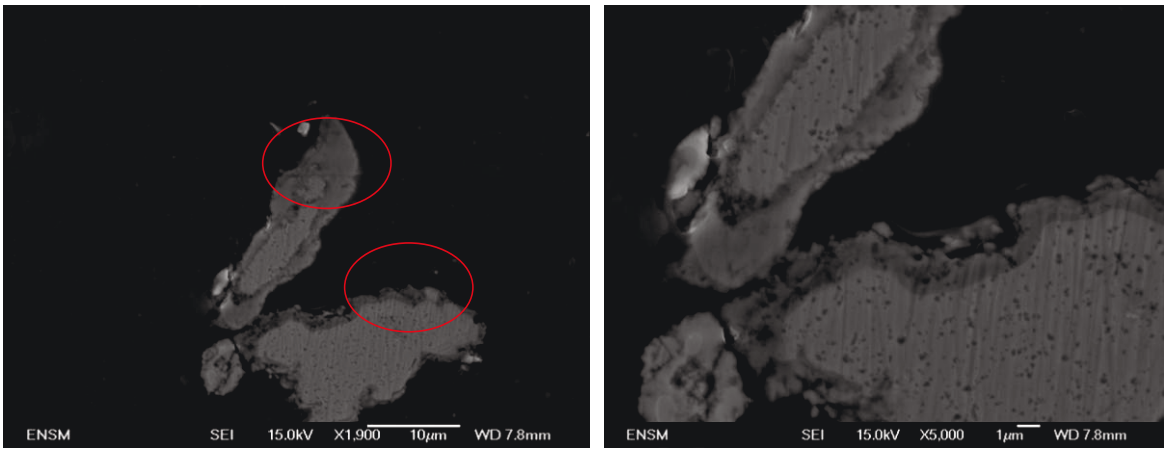
Le Tableau 10 présente l'analyse quantitative réalisée sur les trois zones d'études.

Tableau 10. % massique des éléments présents dans les zones d'analyses chimiques de la poudre 304L oxydée à 800 °C

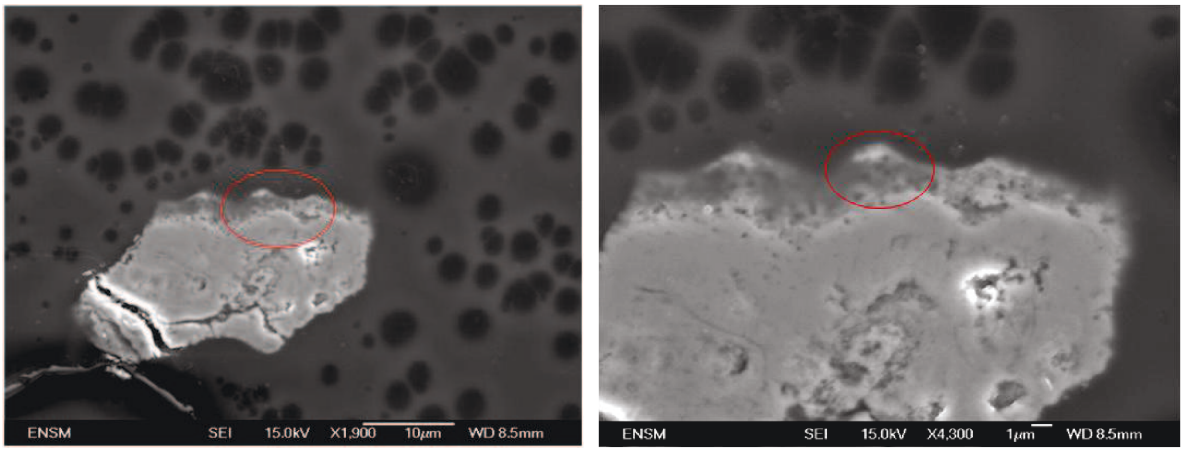
Éléments (%mass.)	Fe	Cr	Ni	Si	O	Total
I	69	19	11,2	0,8	0	100
II	66±1,3	21,5±1,1	3,7±1,8	1,3±0,5	21,1±1,2	100
III	20,52	60,06	3,3	1.46	14,66	100

Suite à cette analyse quantitative, nous pouvons déduire qu'il y a des zones oxydées riches en chrome et d'autres plus riches en fer. Cependant, il faut signaler que cette méthode n'est pas très précise, d'autant plus que la zone d'analyse pourrait s'étendre sur la partie métallique.

La Figure 64 présente les observations microscopiques de la poudre 304L-T (0-50 µm) ainsi que celles de 304L-T (75-100 µm), après oxydation à 800 °C pendant six heures.



(a) Poudre 304L-T (0-50 µm) oxydée à 800 °C



(b) Poudre 304L-T (75-100 µm) oxydée à 800 °C

Figure 64. Observations microscopiques au MEB de la poudre 304L-T(0-50µm) (a) et de la poudre 304L-T (75-100 µm) (b), oxydées à 800 °C pendant 6 heures.

Pour la poudre 304L-T (0-50 µm), et conformément aux courbes de prise de masse, la couche d'oxyde formée est plus importante que celle observée sur 304L-T (75-100 µm). Les fines particules s'oxydent ainsi plus vite que les grosses en formant une couche d'oxyde de quelques micromètres d'épaisseur.

Il est intéressant de remarquer la présence de porosités (cavités) à l'interface métal/oxyde ainsi que dans le cœur métallique des grains.

D'autres observations microscopiques de la poudre 304L-T (75-100 µm) oxydée pendant 20 heures ont été aussi réalisées afin de suivre l'évolution de la couche d'oxyde au cours du temps.

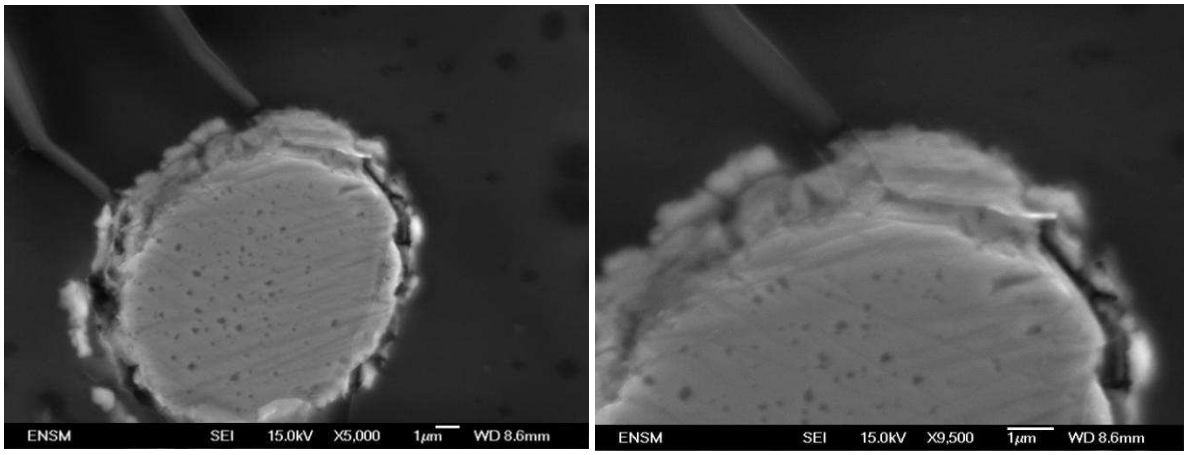


Figure 65. Observations microscopiques de la fraction 75-100 µm de la poudre 304L oxydée à 800 °C pendant 20 heures.

Nous pouvons remarquer, à la Figure 65, une croissance de la couche d'oxyde qui est, cette fois, plus importante comparée à la même poudre oxydée pendant 6 heures. La couche d'oxyde croît ainsi avec le temps d'oxydation. Des cavités sont également observées après 20 heures d'oxydation.

III.4.3.b) Caractérisation structurale de la couche d'oxyde : Diffraction des rayons X in situ

L'analyse par microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer des couches d'oxyde riche en fer et en chrome après 6 heures d'oxydation sous 20 % d'oxygène et une couche plus épaisse après 20 heures d'oxydation. La diffraction des rayons X in situ est utilisée afin de connaître les phases d'oxydes cristallisées présentes au cours du temps dans les mêmes conditions. L'expérience est réalisée sous He/20 % O_2 (2 l/h) avec une montée en température jusqu'à 800 °C à une vitesse de 30 °C/min. Une analyse est faite au départ à 30 °C. D'autres analyses sont réalisées pendant le palier à 800 °C.

Les diffractogrammes obtenus pour la poudre de 304L (75-100 µm) oxydée à 800 °C sous 20 % d'oxygène après 1, 6, 12 et 20 heures d'oxydation ainsi qu'au refroidissement sont présentés à la Figure 66.

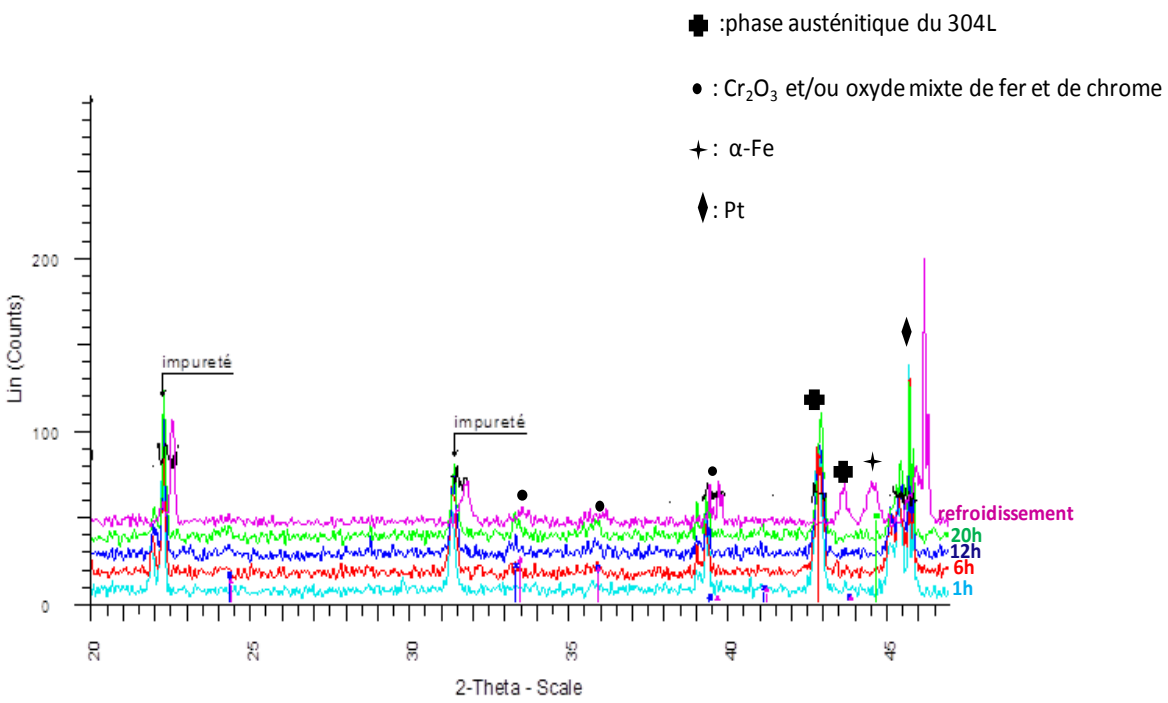


Figure 66. Diffractogramme (DRX in situ) de la fraction 75-100 µm de la poudre 304L après oxydation à 800°C pendant 1, 6, 12, 20 h, au refroidissement, et un diffractogramme obtenu par DRX de la poudre oxydée à 800 °C.

Nous observons des impuretés du barreau de platine, la phase austénitique de la poudre de 304L (75-100 µm) et des raies qui correspondent à l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et/ou à un oxyde mixte de fer et de chrome.

Après 1 heure d'oxydation, l'intensité des raies des phases oxydes est très faible. Après 6, 12 et 20 heures d'oxydation, nous pouvons distinguer les raies de Cr_2O_3 et/ou celles de l'oxyde mixte de fer et de chrome. Au refroidissement une phase α-Fe est observée, due à une transformation cristallographique de la phase austénitique du 304L lors du refroidissement (cf §II.4.4).

Dans le but de caler le diagramme de diffraction de façon à s'affranchir de l'erreur due à la préparation de l'échantillon, une analyse DRX avec étalon interne a été réalisée sur la poudre de 304L (75-100 µm) à 800 °C pendant 20 heures sous 20 % d'oxygène. L'étalon interne choisi est le borure de lanthane LaB_6. Nous pouvons observer, sur la Figure 67, en plus de la phase austénitique, un oxyde de chrome Cr_2O_3 et/ou un oxyde mixte de fer et de chrome : $Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$. Cet oxyde mixte est proposé par identification des raies et a été observé par Marot [92] après oxydation d'une plaquette de 304L pendant 20 heures. Cependant, les raies de ces deux oxydes étant très proches, nous ne pouvons pas déterminer précisément la nature de cet oxyde.

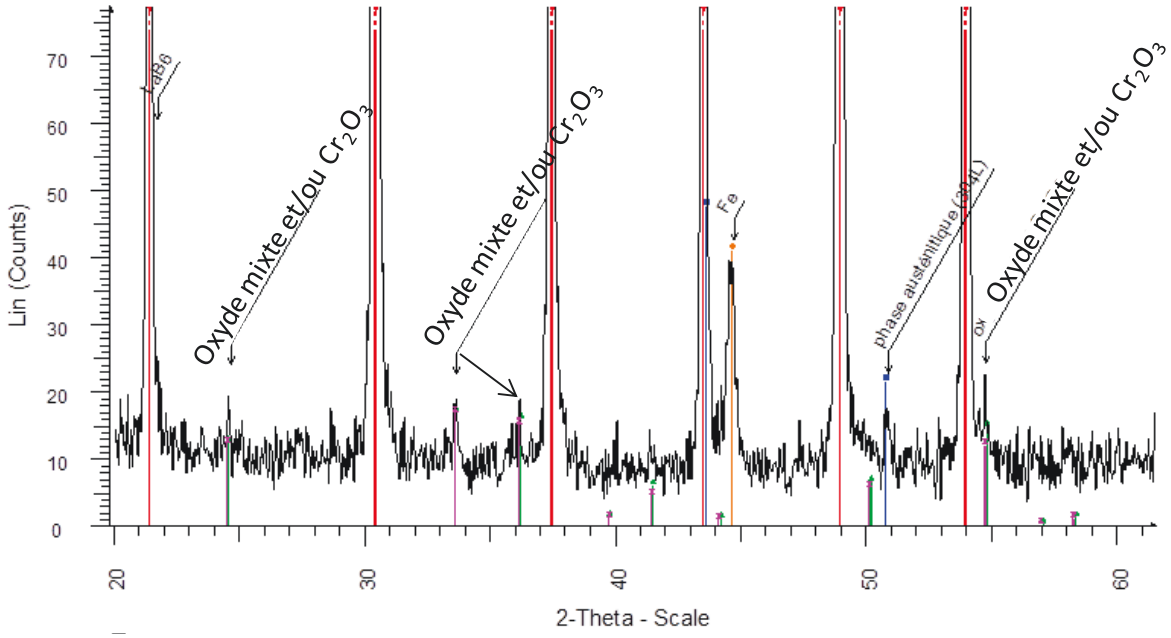
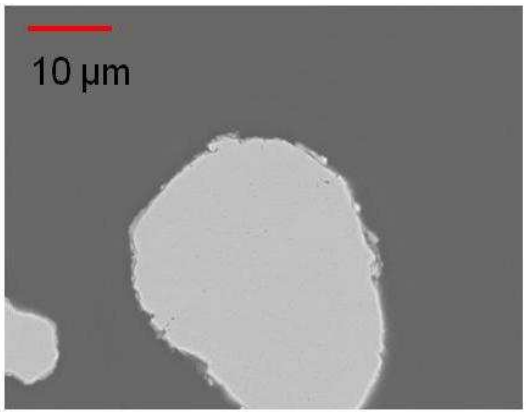
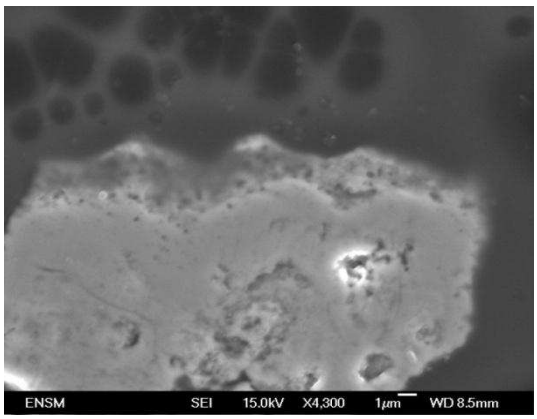


Figure 67. DRX avec étalon interne de la P304L F75-100 µm oxydée à 800 °C pendant 20 heures.

III.4.3.c) Bilan des analyses et discussion sur la réaction d'oxydation de la poudre de 304L

L'étude par MEB de la morphologie de la poudre de 304L oxydée à 800 °C sous 20 % d'oxygène a été complétée par des analyses DRX in situ et avec étalon. La poudre de 304L présente, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, une couche native de chromine formée pendant la préparation de la poudre par atomisation à l'eau. Cette couche de chromine va, *a priori*, croître et former une couche de quelques microns d'oxyde de chrome (Figure 68). Cependant, une ambiguïté sur la nature des oxydes formés est présente. Les analyses par EDX et DRX avec étalon ont montré la présence des oxydes Cr_2O_3 et/ou $Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$. Ces analyses sont faites après 6 et 20 heures d'oxydation. En se basant sur la littérature (cf § III.1.2), nous pouvons proposer que Cr_2O_3 se forme pendant les premières heures d'oxydation, alors que l'oxyde mixte se forme pour des durées plus importantes.



(a)


(b)

Figure 68. Observations au MEB de la poudre initiale 304L (a) et la poudre oxydée à 800 °C pendant 6 h (b).

Les observations au MEB ont montré également la présence de porosités à l'interface métal/oxyde et dans le cœur métallique des grains. Ceci montre que le sens de croissance de la couche est externe, comme dans le cas d'oxydation de plaquettes. Cette croissance se réalise donc à l'interface oxyde/gaz et ce sont majoritairement les cations métalliques M^{n+} qui migrent vers l'interface oxyde/gaz.

Nous pouvons donc déduire que la couche d'oxyde formée autour des grains de 304L se développe vers l'extérieur (croissance externe) suite à une diffusion cationique externe des éléments chrome (Cr^{3+}) puis fer (Fe^{3+}). La croissance est d'autant plus importante que le temps d'exposition augmente. Ainsi, après 20 heures d'oxydation, une couche d'oxyde mixte fer/chrome se développe outre la couche d'oxyde de chrome initiale.

III.5. Interprétations des courbes de prise de masse de la réaction d'oxydation de la poudre de 304L

Les courbes de prise de masse de la réaction d'oxydation de la poudre du 304L présentent une allure parabolique. La cinétique d'oxydation est alors principalement régie par la diffusion des ions métalliques. L'oxydation de la poudre dépend aussi de la température, de la taille des grains, mais ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène.

En se basant sur ces données et après la vérification du test de « $\boldsymbol{\phi} S_m$ », le modèle d'oxydation, présenté au § III.2.1, est confronté aux données expérimentales. Ensuite le mécanisme d'oxydation de la poudre de 304L est exposé en montrant les étapes élémentaires participant à cette réaction.

III.5.1. Modèle d'oxydation

L'approximation de l'étape limitante est utilisée dans l'écriture du modèle d'oxydation (§ III.2.1) de la poudre de 304L. Cette approximation est vérifiée expérimentalement par le test de « ϕS_m » qui fait appel à la méthode des décrochements. Les expériences sont réalisées sur le TAG 16 de Setaram. Le protocole suivi est le même que celui déjà décrit à la Figure 57. En débutant l'expérience à une température T_1 (780 °C), celle-ci est ensuite augmentée brusquement de T_1 à T_2 (800 °C) telle que $T_2 = T_1 + 20$ °C. Ce test est effectué à différents temps correspondant à différentes prises de masse. La Figure 69 représente la prise de masse en fonction du temps avant et après le décrochement en température réalisé après 3 heures du début de l'expérience.

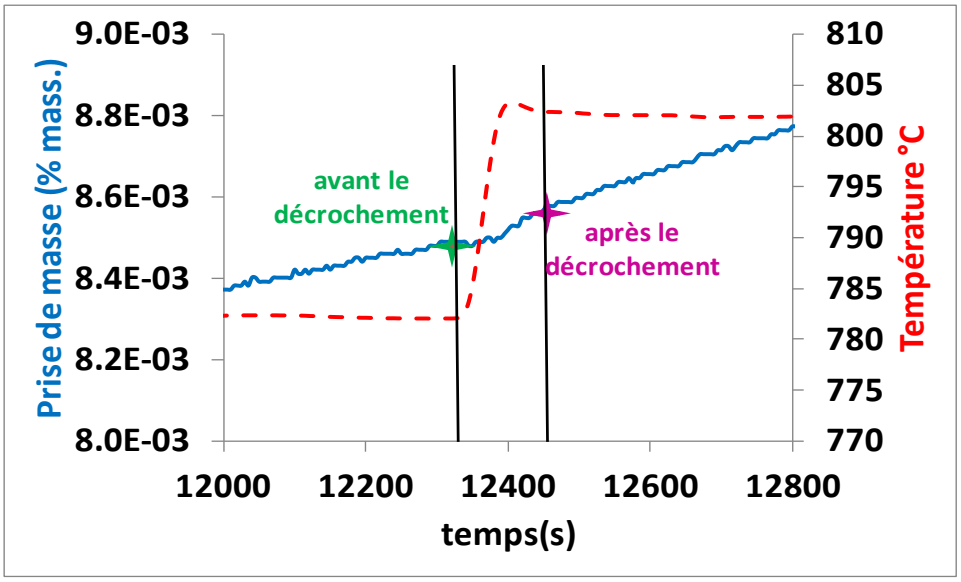


Figure 69. Courbe de prise de masse avant et après chaque décrochement en température

Les rapports des vitesses R après et avant le décrochement sont ensuite calculés à partir des pentes des segments de droites ajustés à la prise de masse en fonction du temps. La Figure 70 représente les valeurs de R en fonction du pourcentage massique pour tous les décrochements réalisés à partir de 1h jusqu'à 19h d'oxydation. L'erreur a été déterminée en répétant deux fois un même décrochement à un même % massique. La moyenne et l'écart entre les deux mesures nous ont permis d'évaluer l'erreur expérimentale à ~ 2 %.

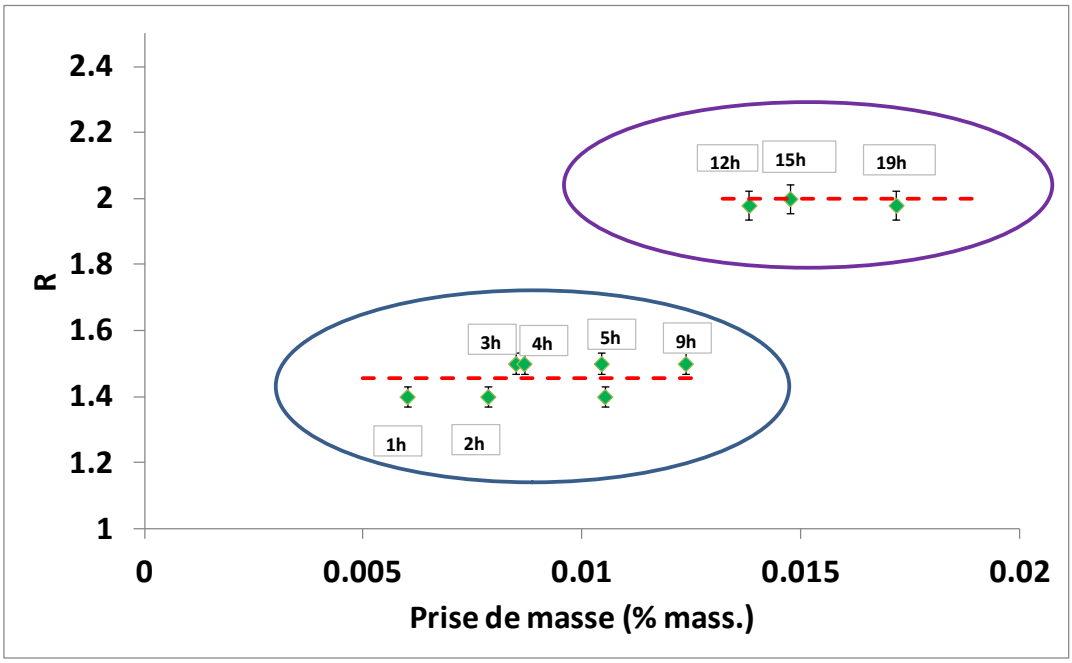


Figure 70. Résultats du test du ϕS_m pour les décrochements en température de 780 °C à 800 °C à différents pourcentage de prise de masse

Nous pouvons remarquer que ce rapport est constant sur la plage de prise de masse étudiée à partir de 1h jusqu'à 9h d'oxydation. A partir de 12 h d'oxydation et jusqu'à 19h, le rapport est constant pour une valeur de R différente. La valeur moyenne de R correspondant aux durées d'oxydation allant jusqu'à 9 heures est égale à 1,45 ±0,05. Au-delà, la valeur de R est 2,00 ± 0,01.

Ainsi, le fait que le test du « Φ S_m » soit validé dans deux domaines distincts (rapport des vitesses constant) indique que dans chacun de ces domaines la vitesse de la réaction d'oxydation de la poudre de 304L (75-100 µm) peut être décomposée en un produit de fonctions suivant l'Équation 3. Il existe donc dans les deux cas une étape du mécanisme de croissance de l'oxyde qui contrôle la vitesse de la réaction. Cependant, étant donné que la valeur de R change (R = 2) après un certain temps d'oxydation (à partir de 12 heures), une étape limitante différente et/ou un mécanisme différent doit être envisagé. En se basant sur la littérature (cf § III.1) et les observations au MEB de la poudre de 304L oxydée après 6 et 20 heures, nous pouvons supposer que, dans un premier temps, c'est la diffusion des ions Cr^{3+} qui limite la vitesse de la réaction. A partir d'une certaine épaisseur d'oxyde de chrome, c'est la diffusion des ions Fe^{3+} qui limite la vitesse de la réaction d'oxydation, la couche externe d'oxyde devenant riche en fer.

La Figure 71 représente la confrontation entre la vitesse expérimentale à 800 °C et la vitesse théorique (cf. Équation 19) considérant les particules de 304L comme sphériques, en fonction de S_m. Le modèle est appliqué sur la poudre de 304L-T (75-100µm) de rayon

moyen initial r_0 égal à 43 µm. Le degré d'avancement α, qui représente le rapport de la variation de masse expérimentale par rapport à la variation de masse théorique nécessaire pour oxyder le chrome présent dans l'alliage, s'exprime par :

Équation 23

$$\alpha = \frac{\Delta m}{\Delta m_{th}} = \frac{\Delta m}{\frac{3}{4}.M_{O_2}.n_0}$$

avec Δm la variation de la masse expérimentale au cours du temps, M_{O2} la masse molaire de l'oxygène et n_0 le nombre de moles initial de chrome exprimé à partir de l'Équation 20.

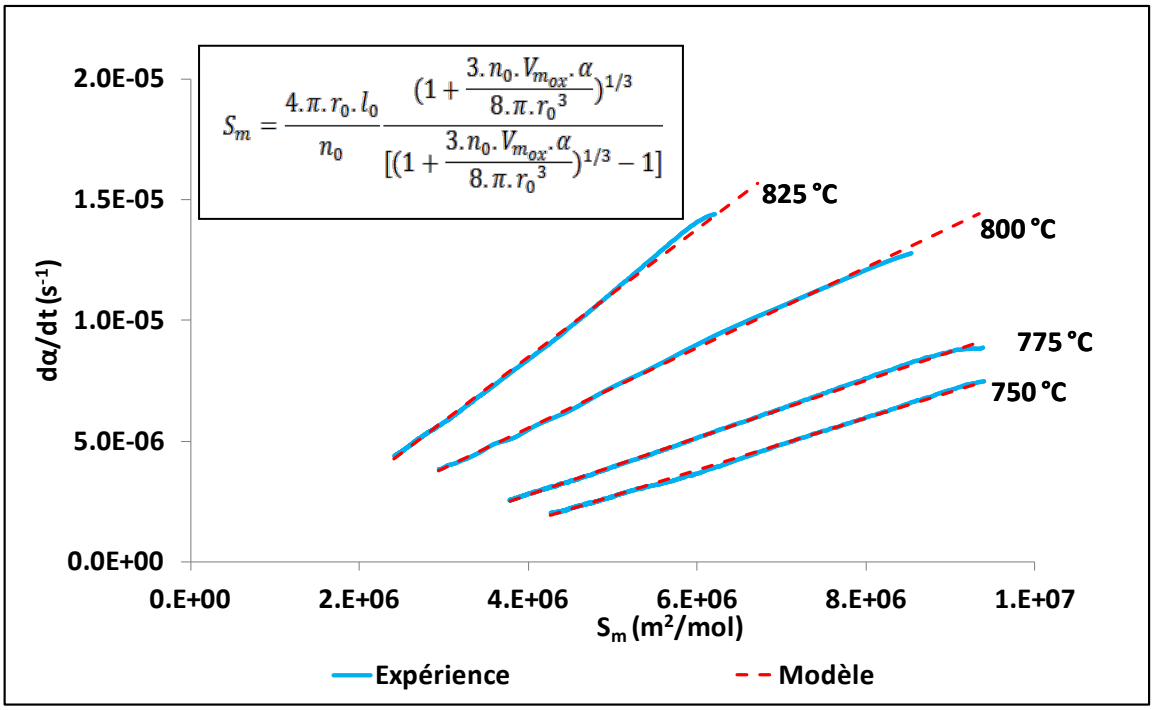


Figure 71. Oxydation de la poudre d'acier inoxydable 304L : vitesse expérimentale et vitesse théorique en fonction de S_m

La courbe expérimentale correspond au domaine de prise de masse entre 0 et 9h. L'ajustement du modèle semble correct sur le domaine de l'étude. D'après l'expression de la vitesse (Équation 3), la pente de la droite dα/dt = f(S_m) (Figure 71) est la valeur de Φ.

Le Tableau 11 regroupe les valeurs de Φ à différentes températures comprises entre 750 et 825 °C (cf § III.4.1) :

Tableau 11. Valeurs de Φ en fonction de la température

Température (°C)	Valeur de Φ ($mol.m^2.s^{-1}$) $x10^{-12}$
750	0,76
775	0,85
800	1,59
825	2,13

En se basant sur ces données, et en traçant ln Φ = f(1/T) (Figure 72), une droite est obtenue avec un coefficient de corrélation acceptable. Ceci démontre que la fonction Φ dépend de la température en suivant la loi d'Arrhénius. La pente de cette droite représente alors l'énergie d'activation apparente divisée par la constante des gaz parfaits R. L'énergie d'activation apparente ainsi obtenue est égale à 139 kJ/mol.

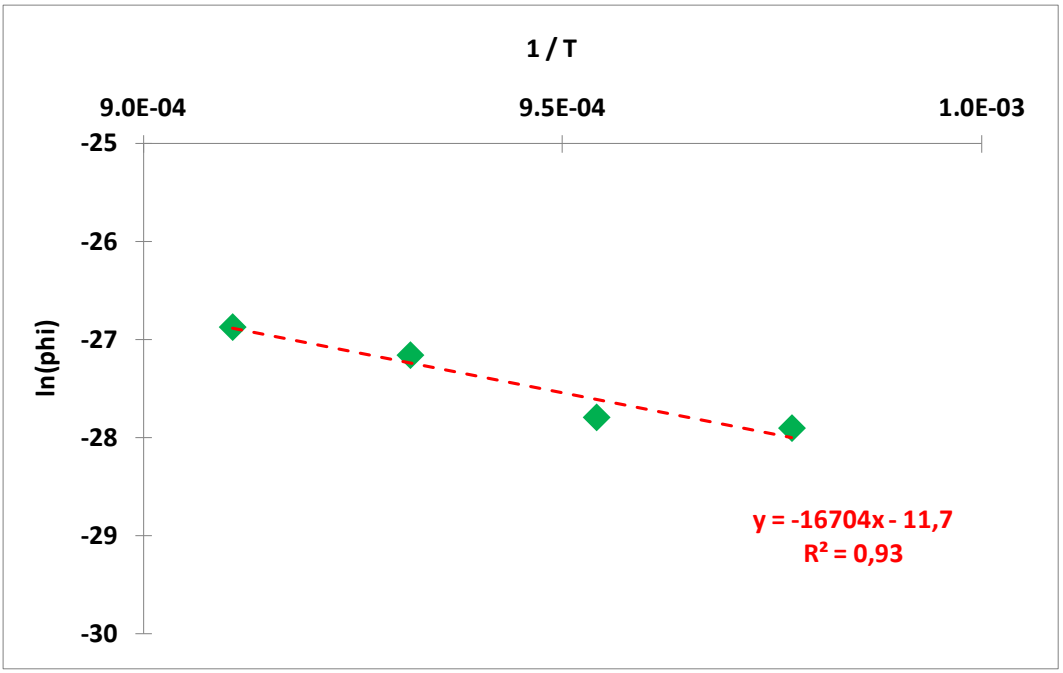


Figure 72. Variation de ln Φ en fonction de 1/T (K^{-1})

Etant donné que la fonction Φ dépend de la température en suivant la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation apparente peut également être calculée à partir du rapport des vitesses R obtenu à partir des décrochements de température dans le domaine allant jusqu'à 9h d'oxydation (Figure 70). L'énergie d'activation apparente ainsi calculée est de l'ordre de 176 kJ/mol. Cette valeur est voisine de celle du système Cr/Cr_2O_3 (158 kJ/mol [93]), mais nettement supérieure à la valeur obtenue à partir des expériences isothermes (139 kJ/mol). Néanmoins, les deux méthodes de calcul donnent des valeurs de l'énergie d'activation apparente proches de 158 kJ/mol et qui correspondent au système Cr/Cr_2O_3. Nous pouvons

donc en déduire que c'est le chrome qui s'oxyde dans le premier domaine à partir de 1h jusqu'à 9h d'oxydation.

A partir de 12 h du début de la réaction et jusqu'à 19h, le rapport est constant pour une valeur de R égale à 2,00 ± 0,01. En supposant que la vitesse suit une loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation apparente est de l'ordre de 322 kJ/mol. Nous pouvons alors imaginer que cette énergie d'activation apparente correspond à la croissance de l'oxyde mixte riche en fer.

III.5.2. Proposition d'un mécanisme d'oxydation du chrome

Dans la partie III.5-1, nous avons montré que le test « $\Phi.S_m$ » est vérifié dans le premier domaine à partir de 1h jusqu'à 9h d'oxydation. La réaction d'oxydation de la poudre d'acier inoxydable supposée pseudo-stationnaire est limitée par la diffusion des cations métalliques. Le sens du développement de l'oxyde (externe) a été déterminé par la présence des cavités dans le métal après oxydation (Figure 64). Nous avons aussi montré précédemment que cette réaction d'oxydation ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène.

Nous pouvons donc proposer, en se basant sur les résultats obtenus, un mécanisme représentatif de la réaction d'oxydation du chrome. Il faut rappeler qu'un mécanisme de croissance peut être décomposé en une séquence d'étapes élémentaires : adsorption, réactions interfaciales et diffusion, faisant intervenir les éléments de structure des réseaux cristallins, les gaz réactifs et produits, et des intermédiaires réactionnels tels que les espèces adsorbées et les défauts ponctuels. Les défauts considérés seront écrits suivant la notation de Kröger-Vink [101]. D'après Young [93], le défaut majoritaire pour les aciers inoxydable est le chrome interstitiel Cr^{3+}, noté $Cr_i^{\cdots}$.

Le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde de chrome peut être décrit comme suit :

- *Etape 1 : adsorption dissociative du dioxygène*

L'oxygène de la phase gazeuse s'adsorbe en surface de l'oxyde Cr_2O_3 et se dissocie avant d'être incorporé au réseau de l'oxyde :

$$O_2 + 2s \underset{\rightarrow}{\leftarrow} 2\,O - s \qquad (1)$$

s étant un site libre de la surface, et O-s étant une espèce adsorbée.

- *Etape 2 : à l'interface externe*

Une fois l'oxygène adsorbé, il peut réagir sur cette interface externe pour créer une brique d'oxyde de chrome :

$$3O - s + 2Cr_{i\,ext}^{\cdots} + 6e'_{ext} \underset{\rightarrow}{\leftarrow} 2Cr_{Cr\,ext} + 3O_{O\,ext} + 3s \qquad (2)$$

Cette réaction met en jeu deux ions de chrome interstitiel et six électrons à l'interface externe.

- *Etape 3 : diffusion*

Les ions de chrome interstitiels créés à l'interface interne diffusent vers l'interface externe, et l'oxyde est supposé électriquement neutre, les électrons diffusent simultanément aux défauts chargés $Cr_i^{\cdots}$.

$$\left.\begin{array}{l} Cr_i^{\cdots}{}_{int} \rightarrow Cr_i^{\cdots}{}_{ext} \\ e'_{int} \rightarrow e'_{ext} \end{array}\right\} \qquad (3)$$

- *Etape 4 : à l'interface interne*

La création des ions Cr^{3+} interstitiels à l'interface interne laisse des lacunes dans le métal :

$$Cr_{Cr\,métal} \underset{\rightarrow}{\leftarrow} Cr_i^{\cdots}{}_{int} + 3e' + V_{Cr\,métal} \qquad (4)$$

La réaction d'interface interne produit donc une lacune dans la phase métallique. En fait, les lacunes métalliques peuvent diffuser rapidement dans le cœur du métal et s'annihiler en formant des cavités.

- *Etape 5 : réaction de cœur*

Cette réaction traduit l'annihilation des lacunes métalliques au cœur des grains de 304L :

$$n\,V_{Cr\,métal} \underset{\rightarrow}{\leftarrow} (vide) \qquad (5)$$

On notera K_1, K_2, K_4 et K_5 les constantes d'équilibre de réaction des étapes 1, 2, 4 et 5 respectivement.

L'ensemble de ces étapes élémentaires constitue le mécanisme d'oxydation externe de l'acier inoxydable 304L et plus précisément du chrome présent dans cet alliage, qui s'oxyde plus rapidement que le fer au cours des premières heures d'oxydation. Une combinaison linéaire des différentes étapes élémentaires permet d'éliminer tous les intermédiaires en redonnant la réaction bilan étudiée soit celle de l'oxydation du chrome :

Équation 24

$$Cr + \frac{3}{4}O_2 = \frac{1}{2}Cr_2O_3$$

Le Tableau 12 rassemble les constantes d'équilibre, les constantes de vitesse ainsi que les coefficients multiplicateurs λ_i de chaque étape (λ_i est le coefficient par lequel il faut multiplier l'étape i dans la combinaison linéaire).

Tableau 12. Expressions des constantes des étapes élémentaires du mécanisme d'oxydation de 304L ainsi que les valeurs de leurs coefficients multiplicateurs λ_i

Etape i	Constante d'équilibre K_i	Coefficient multiplicateur λ_i	constante de vitesse $\overset{k_i}{\underset{k-i}{\rightleftarrows}}$
1)	$K_1 = \frac{O - s^{\,2}}{s^{\,2}\, PO_2}$	3/2	k_1, k_{-1}
2)	$K_2 = \frac{s^{\,3}}{O - s^{\,3}\ Cr_i^{\cdots\ 2}{}_{ext}\ e'^{\,6}{}_{ext}}$	1	k_2, k_{-2}
4)	$K_4 = V_{Cr\ métal}\ Cr_i^{\cdots}{}_{int}\ e'^{\,3}{}_{int}$	2	k_4, k_{-4}
5)	$K_5 = \frac{1}{V_{Cr}{}^{n}{}_{métal}}$	2	k_5, k_{-5}

Conformément aux résultats obtenus sur le sens de développement de la couche de chromine, ce mécanisme est basé sur la diffusion des cations de l'interface métal/oxyde vers la surface de l'oxyde.

III.5.2.a) Expression de Φ

Etant donné que l'étape limitante est une diffusion à l'état solide de l'intermédiaire réactionnel Cr_i^{3+}, la fonction réactivité surfacique de croissance dans le cas où la diffusion est limitante est donnée par [99] :

Équation 25

$$\phi_{diff} = D.\frac{[\Delta C]}{l_0}$$

où *D* est le coefficient de diffusion du chrome, ΔC est la différence de concentrations en chrome des deux côtés de la couche diffusionnelle, et l_0 est une longueur prise égale à 1 m de manière à respecter l'unité de Φ (en mol de $Cr_2O_3.m^{-2}.s^{-1}$). De plus, comme en cinétique homogène, le fait qu'une des étapes élémentaires du mécanisme soit supposée limitante implique que toutes les autres étapes sont à l'équilibre. Pour chacune des étapes non limitantes, il est donc possible d'écrire la constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces impliquées dans l'étape réactionnelle considérée (Tableau 12). Cela permet d'obtenir un ensemble d'équations dont les inconnues sont les concentrations des espèces intermédiaires.

En général, un tel système d'équations peut être résolu analytiquement, conduisant alors à l'expression finale de Φ pour l'oxydation du chrome, qui est donné par Φ_{diff} (Φ de l'étape limitante) (Équation 25) divisé par son coefficient multiplicateur :

Équation 26

$$\phi = \frac{1}{\lambda}\phi_{diff} = \frac{1}{2} D_{Cr_i^{\cdots}} \frac{[\Delta C]}{l_0}$$

où $\Delta C = [Cr^{\cdots}_{i\ int}]-[Cr^{\cdots}_{i\ ext}]$ et $D_{Cri}^{\cdots}$ est le coefficient de diffusion des ions de chrome interstitiels.

Les autres étapes étant supposées à l'équilibre, l'expression de Φ obtenue, en exprimant ΔC à partir des constantes d'équilibre présentes dans le Tableau 12 et en considérant l'électro-neutralité aux interfaces, est la suivante :

Équation 27

$$\phi = \frac{1}{2}.3^{4/3}.\frac{D}{l_0}.(K_4.K_5)^{1/4}\left[1-\left(\frac{1}{K\,P_{O_2}{}^{3/2}}\right)^{1/8}\right]$$

avec K la constante de la réaction d'oxydation du chrome et P_{O2} la pression partielle d'oxygène. La constante de la réaction K étant de l'ordre de $1{,}5x10^{41}$ (table des données

thermodynamiques du logiciel Coach de Thermodata), le terme $(1/K.P_{O2}^{3/2})^{1/8}$ est négligeable devant 1. L'expression de Φ est donc indépendante de la pression partielle d'oxygène, ceci est en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la pression partielle d'oxygène sur la réaction d'oxydation (cf § III.4.2).

III.5.2.b) Relation entre Φ et k_p

L'oxydation des alliages métalliques a été souvent réalisée sur des plaquettes métalliques en définissant une constante parabolique k_p proportionnelle au coefficient de diffusion des cations qui diffusent à travers la couche d'oxyde (cf §III.1.2).

Dans ce chapitre, nous avons exprimé la vitesse d'oxydation de l'alliage 304L, de géométrie sphérique, en définissant la grandeur Φ. Sachant que Φ et k_p dépendent de la température et représentent des grandeurs obtenues pour la même étape limitante de diffusion mais pour des géométries différentes, nous allons chercher la correspondance entre ces deux grandeurs.

Considérons la réaction d'oxydation d'un métal M, de symétrie plane (plaquette), selon l'équation suivante :

Équation 28

$$M + \frac{b}{2a} O_2 = \frac{1}{a} M_a O_b$$

La constante parabolique k_p est exprimée à partir de la relation de l'Équation 12, et nous rappelons que le degré d'avancement α est exprimé par :

Équation 29

$$\alpha = \frac{2a}{b} . \frac{1}{n_0 M_{O_2}} . \Delta m$$

et que la vitesse de la réaction pour une symétrie plane est :

Équation 30

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi . S_m = \phi . \frac{l_0}{X} . \frac{s}{n_0}$$

avec s l'aire de la surface traversée par l'espèce diffusante, supposée plane, n_0 le nombre de moles initial de chrome présent dans le 304L ; X, qui représente l'épaisseur de la couche d'oxyde formée (sur une plaquette) est exprimé par :

Équation 31

$$X = \frac{2Vm_{ox}}{bM_{O_2}} . \frac{\Delta m}{s}$$

En faisant la correspondance entre la dérivée de l'Équation 29 et l'expression de la vitesse en symétrie plane (Équation 30), nous pouvons alors en déduire la relation entre k_p et Φ par analogie avec l'Équation 12.

La relation entre les deux grandeurs k_p et Φ est alors donnée par :

Équation 32

$$k_p = \frac{l_o b^2 {M_{O_2}}^2}{2Vm_{ox} a} \phi$$

D'après cette relation et pour la valeur de Φ obtenue précédemment à 800 °C, nous avons calculé la valeur de k_p qui est de l'ordre de $2x10^{-12}$ $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$. Cette valeur est en accord avec la valeur de k_p trouvée dans la littérature pour l'oxydation de plaquettes d'acier inoxydable de composition Fe-19Cr-11Ni à 800 °C ($k_p = 8x10^{-12}$ $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$) [69] [102].

Nous pouvons donc conclure que la poudre de 304L a le même comportement que celui des plaquettes de même composition en chrome et nickel.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude cinétique de l'oxydation de la poudre de 304L. Des analyses par thermogravimétrie (ATG), diffraction des rayons X (DRX), et microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées afin de comprendre au mieux le comportement de cette poudre à l'oxydation.

L'étude par thermogravimétrie a été réalisée essentiellement à 800 °C sous 20 % d'oxygène sur un lit de 10 mg de la poudre 304L-T (75-100). Les courbes de prise de masse ont montré un comportement parabolique, témoin d'une étape limitante de diffusion. De plus, cette étude a montré que l'oxydation de la poudre dépend de la température, de la distribution granulométrique, mais ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène. Le test du « $\Phi.S_m$ » permet de distinguer deux domaines, le premier sur la plage de prise de masse étudiée à partir de 1h jusqu'à 9h d'oxydation et le deuxième à partir de 12 h du début de la réaction et jusqu'à 19h.

L'étude par MEB de la morphologie de la poudre d'acier inoxydable 304L après la réaction d'oxydation à 800 °C pendant 6 heures sous 20 % d'oxygène montre que la couche native de chromine déjà présente autour des grains métalliques va croître et former une couche de quelques microns d'oxyde de chrome. Cette couche d'oxyde formée se développe vers l'extérieur (croissance externe) suite à une diffusion cationique externe de l'élément chrome (Cr^{3+}), en accord avec l'observation de cavités dans le métal. La Figure 73 illustre ce comportement.

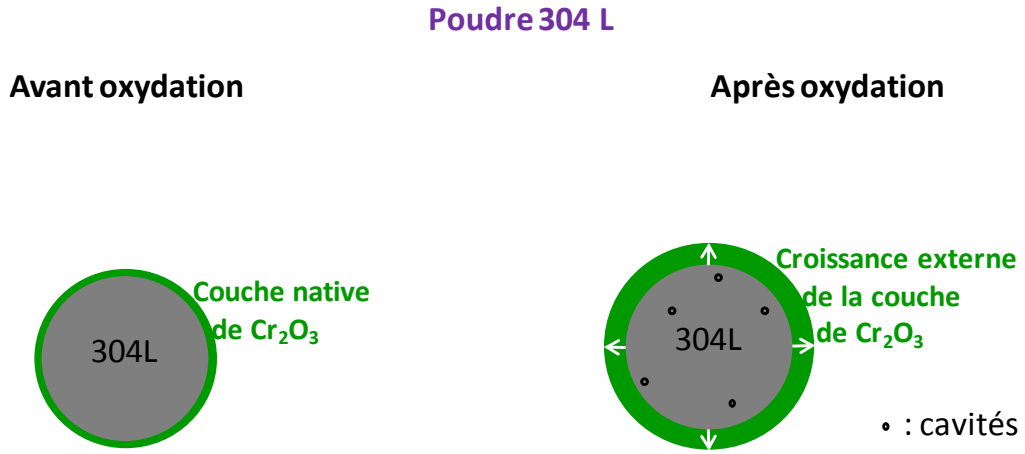


Figure 73. Illustration de la réaction d'oxydation de la poudre d'acier inoxydable 304L (1er domaine)

Un modèle cinétique détaillé a été appliqué au premier domaine en se basant sur l'hypothèse de l'étape limitante utilisant la méthode de décrochement. La vitesse a été exprimée en considérant une particule sphérique de 304L. Le modèle a présenté une bonne corrélation avec les données expérimentales. Les valeurs des deux grandeurs Φ et k_p (de la littérature) étant similaires, nous avons conclu que la poudre de 304L a le même comportement que celui de plaquettes métalliques de même composition en chrome et nickel.

Cette étude sert de support à la compréhension du comportement à l'oxydation du cermet modèle élaboré avec la poudre de 304L dans une matrice de zircone yttriée, présenté au chapitre IV.

Chapitre IV- Etude de l'oxydation du cermet 304L/YSZ

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus sur l'oxydation à 800 °C d'un cermet modèle 304L/YSZ. Il fait suite au chapitre II consacré à l'élaboration de ce composite.

Ce chapitre est séparé en trois parties :

- D'abord nous décrivons le programme expérimental en discutant les résultats marquants de la reproductibilité, des effets de la température et de la pression partielle d'oxygène sur la réaction d'oxydation.

- Dans la seconde partie, nous exposons les caractérisations du cermet oxydé, par microscopie à balayage électronique (MEB), émission acoustique, diffraction des rayons X (DRX) in situ et analyse de surface par les électrons Auger. Ceci nous permet d'examiner et de caractériser la nature, la forme et le sens du développement de la couche d'oxyde formée, ainsi que l'effet de la matrice (la zircone yttriée) sur la réaction d'oxydation.

- Dans la dernière partie, une comparaison entre le comportement à l'oxydation du cermet et de la poudre de 304L est réalisée. Le test du Φ S_m est utilisé dans le but de proposer un modèle d'oxydation du cermet et plus précisément des particules de 304L dispersées dans une matrice de zircone yttriée.

Sommaire

IV.1. Protocole d'oxydation 109

IV.2. Etude de la reproductibilité des essais d'oxydation des cermets de type A 110

IV.3. Etude de l'oxydation à 800°C des cermets de type B élaborés avec la fraction granulométrique 75-100 µm de la poudre 304L 111

IV.3.1. Reproductibilité des essais d'oxydation 111

IV.3.2. Etude de l'oxydation du cermet en fonction de la température 113

IV.3.3. Etude de l'oxydation du cermet en fonction de la pression partielle d'oxygène à 800 °C 114

IV.4. Caractérisation du cermet oxydé 115

IV.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage 115

IV.4.2. Suivi de la fissuration de la matrice zircone du cermet par couplage thermogravimétrie-émission acoustique 124

IV.4.3. Caractérisation par diffraction des rayons X du cermet oxydé 128

IV.4.4. Suivi de l'oxydation du cermet par diffraction des rayons X in situ 129

IV.4.5. Caractérisation par spectroscopie Auger 130

IV.4.6. Interprétation des caractérisations du cermet oxydé 132

IV.5. Modèle d'oxydation du cermet 134

IV.5.1. Hypothèse de l'étape limitante 134

IV.5.2. Proposition d'un mécanisme d'oxydation du cermet 304L/YSZ 135

IV.6. Etude comparative de l'oxydation du cermet modèle et de la poudre de 304L 143

IV.7. Conclusion 144

IV.1. Protocole d'oxydation

Les expériences d'oxydation du cermet sont effectuées comme dans le cas de la poudre 304L, dans une thermobalance SETARAM TAG 16. Le mode opératoire, similaire à celui de l'oxydation de la poudre 304L, est rappelé dans la Figure 74. Les pastilles frittées du cermet sont coupées à l'aide d'une scie à fil pour obtenir des disques fins d'épaisseur 1 mm, afin de pouvoir négliger la prise de masse due à l'oxydation de la surface cylindrique devant celle due à l'oxydation des surfaces planes. Le disque est ensuite déposé dans un creuset en alumine à fond creux dans la thermobalance.

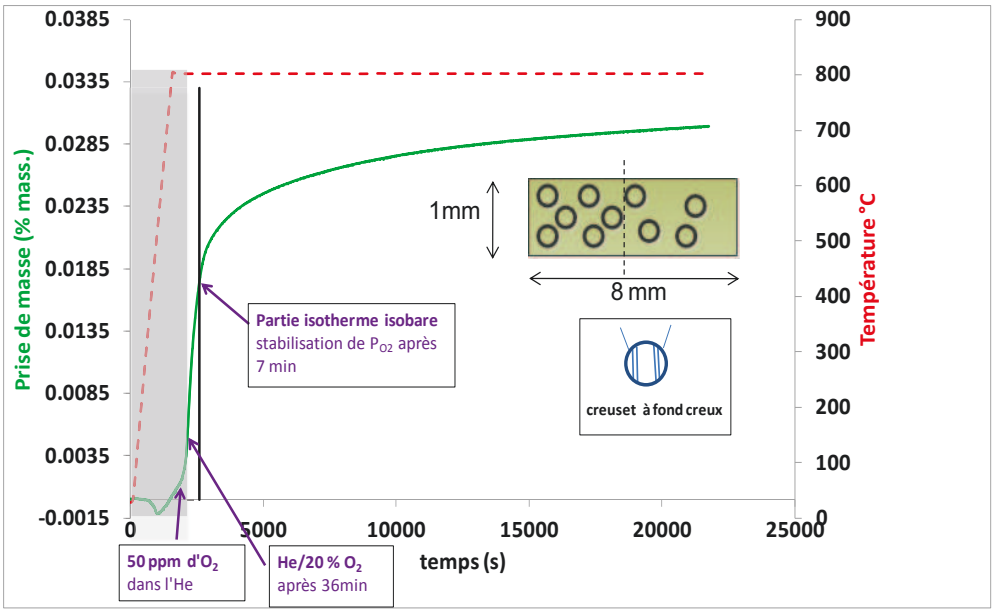


Figure 74. Protocole d'oxydation du cermet 304L/YSZ

Le temps zéro correspond au moment où la prise de masse devient positive (erreur de dissymétrie de la balance). La zone grise correspond à la montée en température sous hélium (avant l'introduction de l'oxygène) et le trait vertical noir représente le début de la partie isobare.

IV.2. Etude de la reproductibilité des essais d'oxydation des cermets de type A

Nous rappelons que deux types de cermet ont été préparés, les cermets A 304L/YSZ et les cermets B 304L-T (75-100µm)/YSZ (cf §II.3.1).

La reproductibilité des expériences d'oxydation de différents cermets de type A a été étudiée. La Figure 75 présente la prise de masse (exprimée en % massique) en fonction du temps des cermets A ainsi que de différents disques issus du même cermet.

Les courbes de prise de masse présentent une allure similaire. Elles révèlent deux domaines distincts : le premier domaine correspondant à une augmentation rapide de la prise de masse et le deuxième correspondant à une faible prise de masse. Cependant, les courbes de différents cermets A ainsi que celles de différents disques issus d'un même cermet ne se superposent pas. Les expériences sont donc non reproductibles.

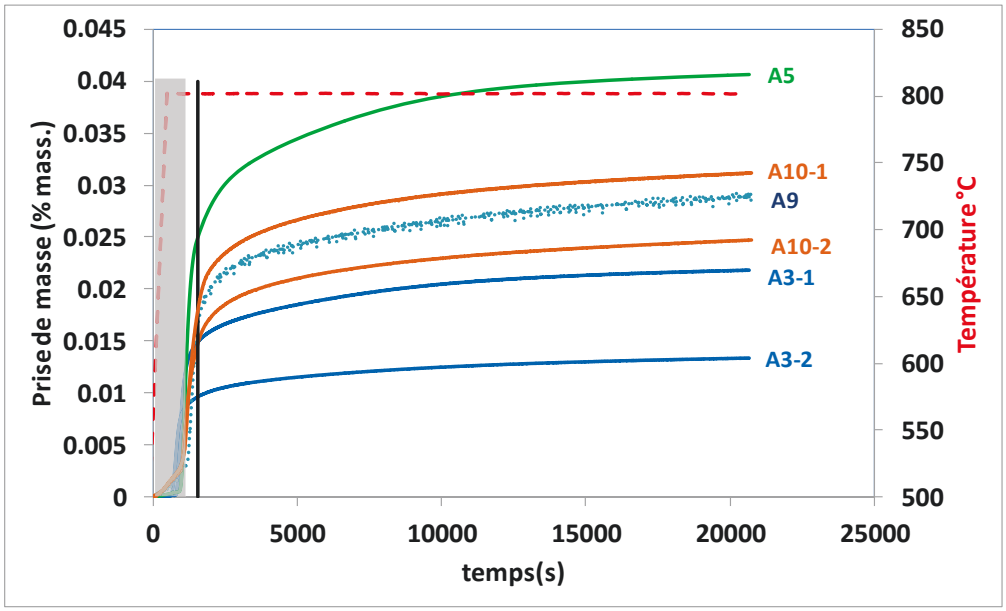


Figure 75. Courbes cinétiques d'oxydation à 800 °C de différents cermets A et des disques découpés dans le même cermet A3, courbe en pointillés : température

Dans le chapitre III, nous avons montré que la granulométrie de la poudre 304L influence la reproductibilité des expériences. La suite de l'étude de l'oxydation des cermets a donc été construite sur les cermets B élaborés à partir de la fraction granulométrique 75-100 µm de la poudre 304L.

IV.3. Etude de l'oxydation à 800°C des cermets de type B élaborés avec la fraction granulométrique 75-100 µm de la poudre 304L

Tout d'abord, nous présentons les résultats de la reproductibilité des expériences d'oxydation du cermet B préparé à l'aide de la poudre 304L-T (75-100 µm). Nous rappelons que cette fraction a été utilisée dans l'étude de l'oxydation de la poudre de 304L.

Des essais réalisés à différentes températures d'oxydation et l'effet de la pression partielle d'oxygène sur l'oxydation du cermet sont également présentés.

IV.3.1. Reproductibilité des essais d'oxydation

L'étude de la reproductibilité des essais d'oxydation à 800 °C a été réalisée sur différents cermets B ainsi que sur deux disques issus des mêmes cermets B1 et B3. Les expériences sont faites dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. La Figure 76 présente la prise de masse exprimée en pourcentage massique en fonction du temps.

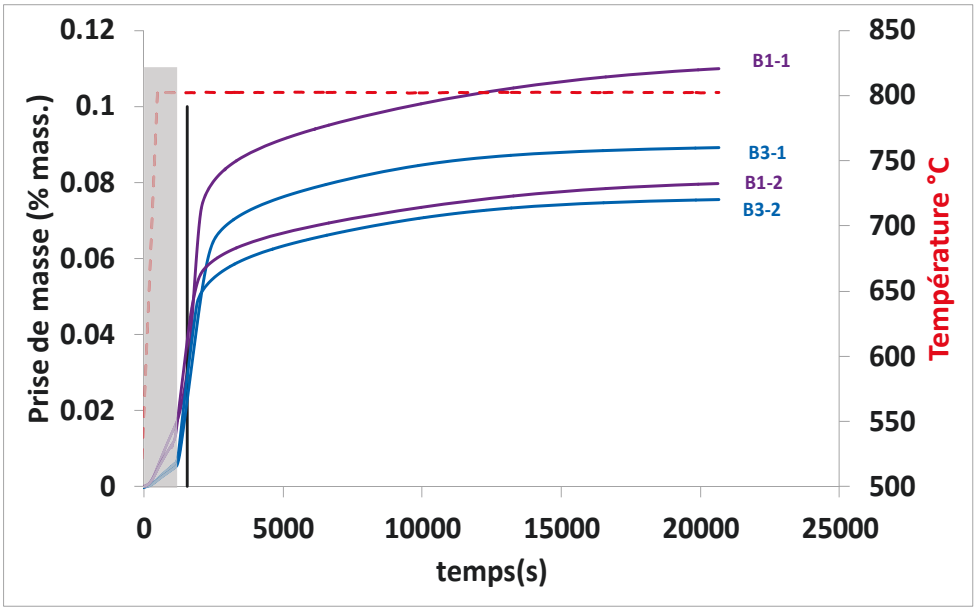


Figure 76. Courbes cinétiques d'oxydation à 800 °C de différents cermets B et des disques découpés dans les mêmes cermets B1 et B3, courbe en pointillés : température

Les courbes présentent les deux domaines déjà mis en évidence pour les cermets A, mais elles ne se superposent pas. Les expériences ne sont pas reproductibles malgré le diamètre resserré des particules de 304L. L'écart maximum (en pourcentage massique d'oxydation) en fin d'oxydation des échantillons est équivalent à celui des cermets A. En revanche la prise de masse des cermets B dans le premier domaine semble plus importante.

La Figure 77 correspond au graphe de prise de masse et à la vitesse d'oxydation en fonction du temps de l'expérience B3-1. La vitesse augmente légèrement au début de l'expérience avec les traces d'oxygène dans l'hélium. Elle augmente ensuite très rapidement après l'introduction de l'oxygène et jusqu'à une valeur maximale correspondant au début de la partie isobare. La vitesse diminue ensuite jusqu'à la fin de l'expérience.

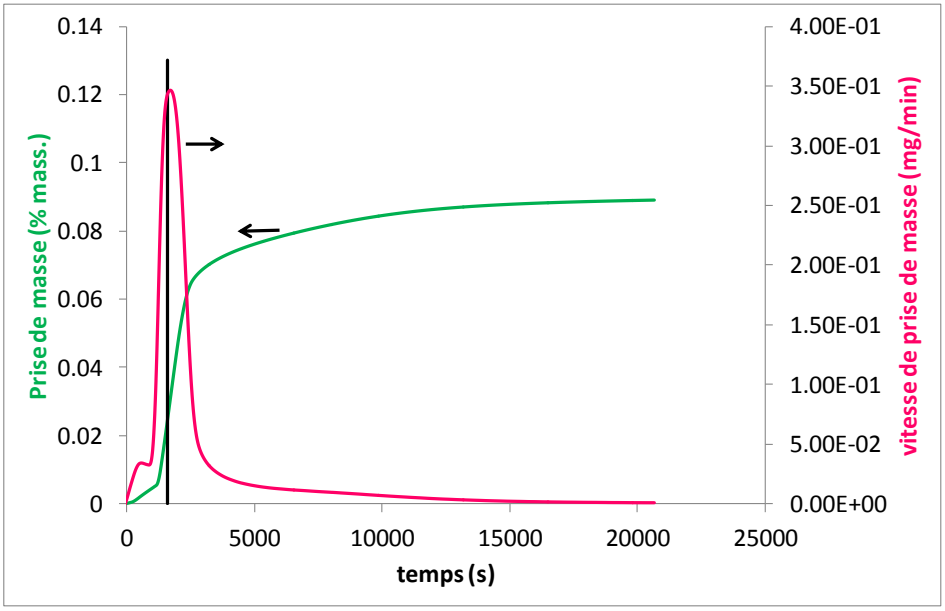


Figure 77. Courbe cinétique d'oxydation à 800 °C du cermet B3 (verte) et courbe de vitesse de prise de masse (rose)

IV.3.2. Etude de l'oxydation du cermet en fonction de la température

Des expériences sont réalisées à différentes températures pour les cermets B 304L (75-100µm)/YSZ. La Figure 78 présente les courbes de prise de masse en fonction du temps pour des expériences réalisées à 700, 800 et 850 °C.

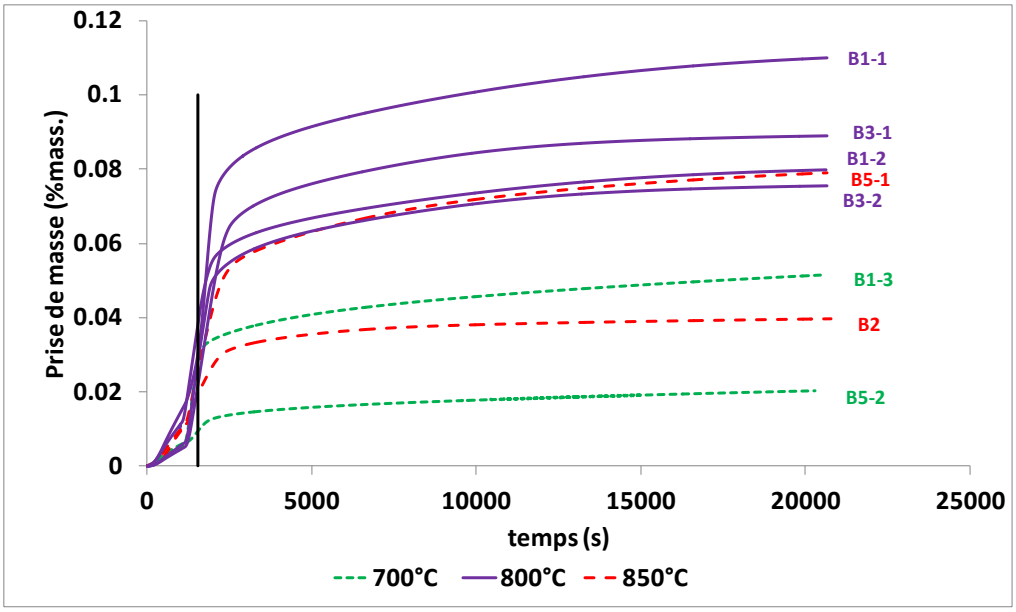


Figure 78. Courbes cinétiques d'oxydation de différents cermets B à 700 °C (vert), 800 °C (violet) et 850 °C (rouge)

Les expériences ne sont pas reproductibles quelle que soit la température. Il est donc impossible de tirer des conclusions de l'effet de la température sur la réaction d'oxydation du cermet, surtout que les prises de masse à différentes températures peuvent être quasiment identiques. On perçoit cependant une tendance pour 700 °C et 800 °C : plus la température augmente, plus la prise de masse est importante.

Nous pouvons néanmoins remarquer que l'allure des courbes est similaire et présente toujours les deux domaines bien que la prise de masse dans le premier domaine soit la plus variable.

IV.3.3. Etude de l'oxydation du cermet en fonction de la pression partielle d'oxygène à 800 °C

Afin d'étudier l'effet de la pression partielle d'oxygène sur la réaction d'oxydation du cermet à 800 °C, nous avons eu recours à la méthode de décrochement. Cette méthode nous permet d'étudier l'effet de la pression partielle en oxygène bien que les expériences ne soient pas reproductibles [103] [104]. En partant de la pression partielle de 20 kPa, des décrochements à 5, 10, 40, 60 et 80 kPa sont réalisés dans le deuxième domaine de l'expérience, pour des prises de masse similaires. La Figure 79 montre les courbes de prise de masse en fonction du temps pour les décrochements réalisés.

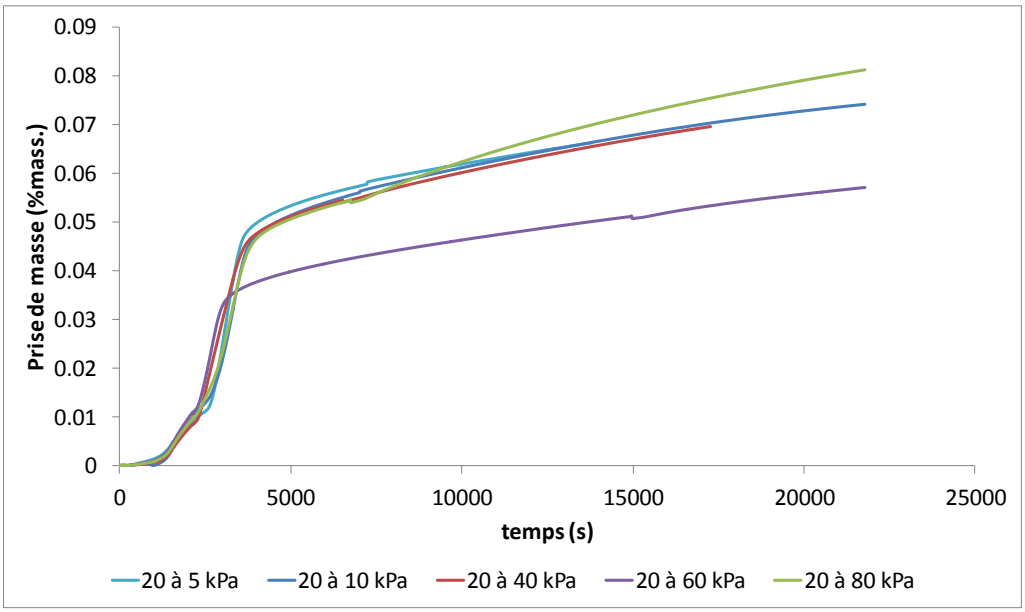


Figure 79. Courbes de prises de masse à 800 °C en fonction du temps pour les décrochements en pression partielle d'oxygène réalisés avec le cermet B6

Le rapport des vitesses avant et après le décrochement est ensuite calculé puis tracé en fonction de la pression partielle en oxygène (Figure 80). Nous pouvons remarquer que ce rapport n'est pas constant et qu'il augmente régulièrement avec la pression partielle d'oxygène. Ce résultat montre que les comportements à l'oxydation des cermets et de la poudre 304L ne sont pas analogues. L'erreur expérimentale est de l'ordre de 6%. Ainsi, même avec des expériences non reproductibles, il est possible d'étudier l'effet d'une variable thermodynamique comme la pression partielle d'oxygène sur la vitesse d'oxydation en utilisant la méthode des décrochements [104].

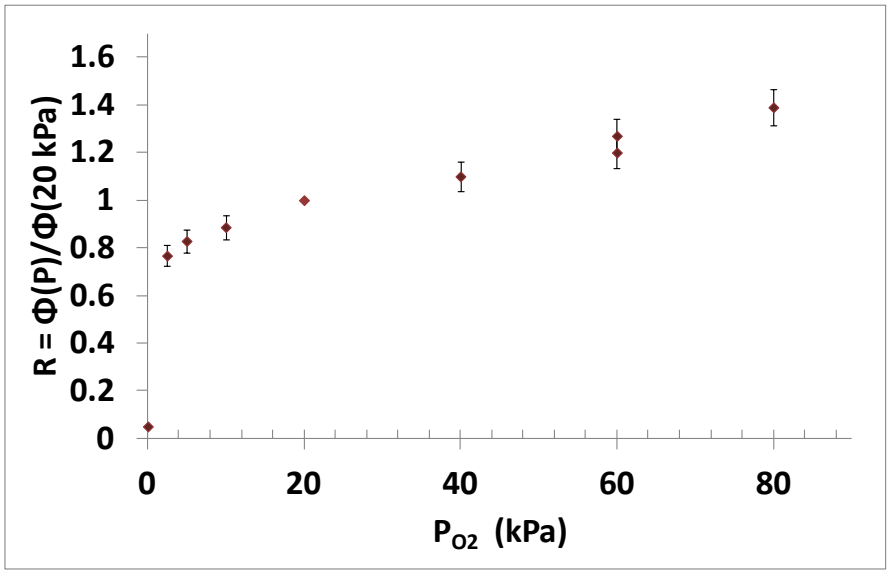


Figure 80. Résultat des décrochements en pression partielle d'oxygène à 800 °C.

IV.4. Caractérisation du cermet oxydé

Dans cette partie sont présentées la nature et la structure de la couche d'oxyde formée autour des grains métalliques du cermet après oxydation à 800 °C sous 20 % d'oxygène.

IV.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Des observations au MEB des coupes transversales des différents cermets oxydés à 800 °C ont été effectuées.

Les Figure 81 et Figure 82 présentent une vue globale des cermets A10-2 et A4-1 respectivement. Les grains métalliques de 304L (gris foncé), dispersés dans la zircone yttriée (gris clair), sont entourés d'une couche d'oxyde d'épaisseur variable. Des porosités et des fissurations sont distinguées dans la matrice zircone.

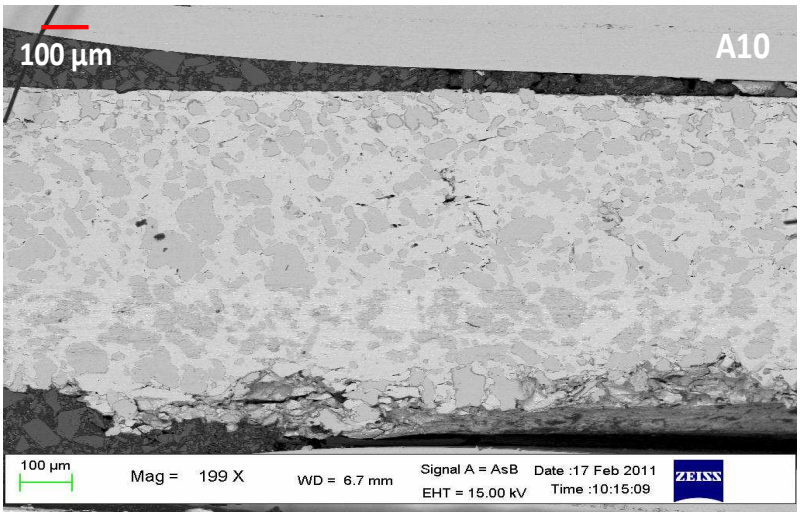


Figure 81. Vue globale du cermet A10-2 oxydé à 800 °C pendant 6 heures.

Une vue globale du cermet A4-1 est exposée à la Figure 82. L'oxydation prononcée du cermet A4-1, présentant une prise de masse finale plus importante que celle du cermet A10-2, se traduit par d'importantes fissures de la zircone et une couche d'oxyde plus importante à la périphérie des grains métalliques.

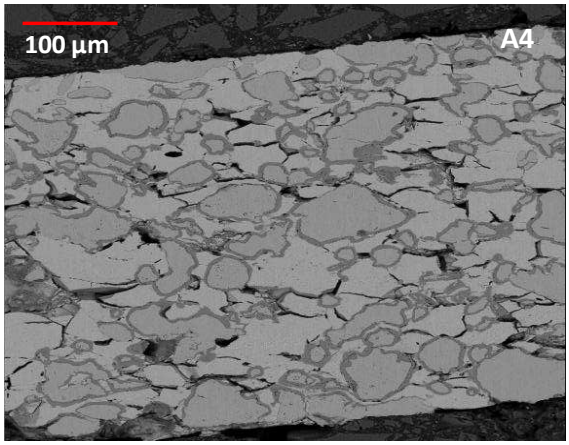
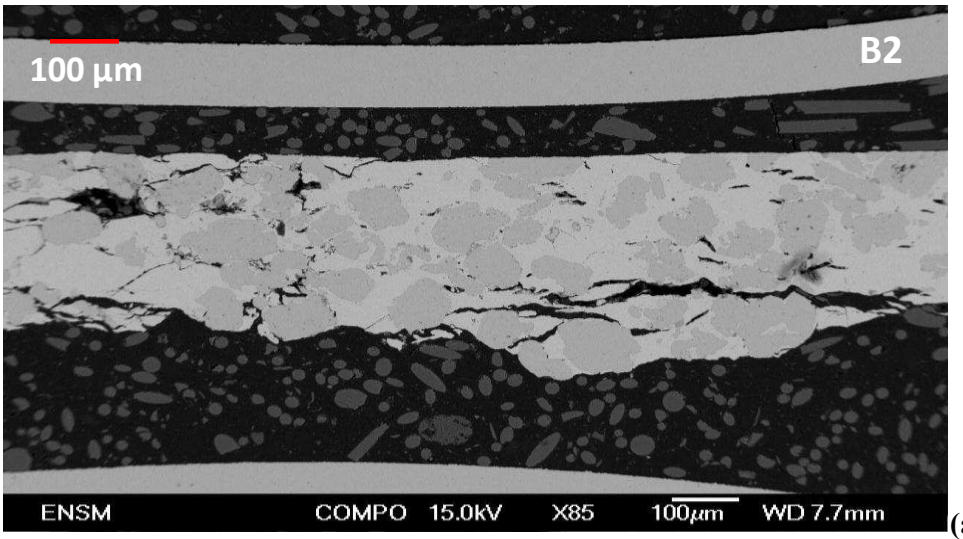
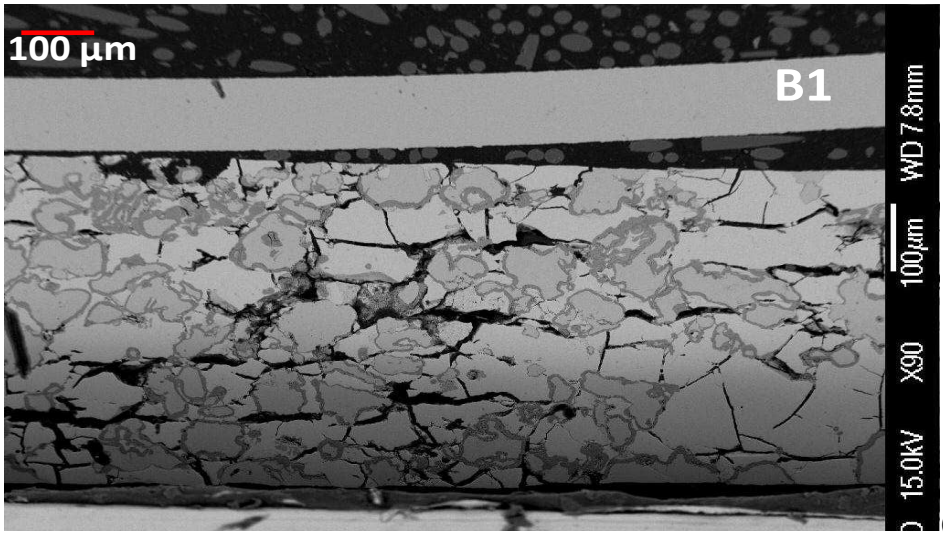


Figure 82. Vue globale du cermet A4-1 oxydé à 800 °C pendant 6 heures.

Des caractéristiques similaires sont observés sur les cermets B2-1 et B1-1 oxydés (Figure 83). Le cermet B1-1, ayant une prise de masse finale plus grande que B2-1, présente une couche d'oxyde plus importante ainsi que de nombreuses fissures, comparé au cermet B2-1. Cependant, les grains métalliques présentent une taille homogène par rapport aux cermets A4-1 et A10-2.



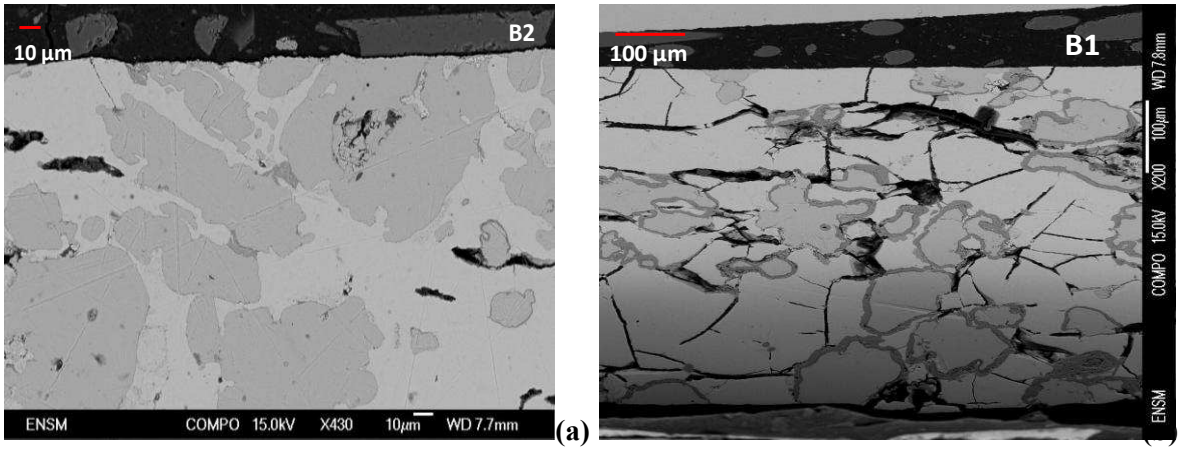
(a)



(b)

Figure 83. Vue globale des cermets B2-1 (a) et B1-1 (b) oxydés à 800 °C pendant 6 heures.

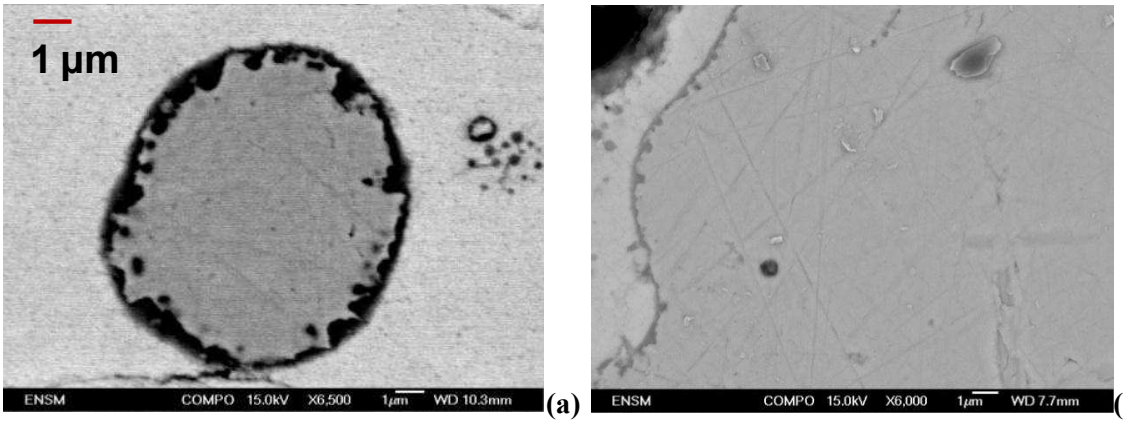
Une observation sur une coupe transversale des deux cermets B1-1 et B2-1 est réalisée à fort grossissement (Figure 84). Le cermet B2-1, faiblement oxydé, présente de fines couches d'oxyde autour de certains grains métalliques, surtout ceux présents à l'intérieur du matériau. Un comportement hétérogène à l'oxydation au sein du cermet B1-1 est remarqué. Les particules métalliques présentes à la surface en contact direct avec l'atmosphère oxydante sont peu oxydées par rapport à celles de l'intérieur du matériau. Les particules proches des fissures dans la matrice zircone yttriée semblent être très oxydées.



(a) (b)

Figure 84. Observations des cermets B2-1 (a) et B1-1 (b) oxydés à 800 °C pendant 6 heures

La Figure 85 représente une image MEB d'une coupe transverse des cermets A3-2 et B2-1 faiblement oxydés. La Figure 85 (a) montre un grain métallique (gris foncé) de petite dimension dans la matrice de zircone yttriée (gris clair), présentant des nodules submicroniques d'oxyde en périphérie du grain. La Figure 85 (b) présente également des nodules en périphérie d'un grain métallique de taille importante.



(a) (b)

Figure 85. Image MEB des cermets A3-2 (a) et B2-1 (b) oxydés avec un faible avancement, à 800 °C sous 20 % d'oxygène.

La Figure 86 est consacrée aux cermets A4-1 et B1-1 fortement oxydés. Un grain métallique entouré d'une couche d'oxyde d'épaisseur relativement importante par rapport à la taille du grain est observé. La couche d'oxyde présente de nombreuses porosités. De petits nodules d'oxyde sont observés à l'interface oxyde/métal même avec un fort avancement.

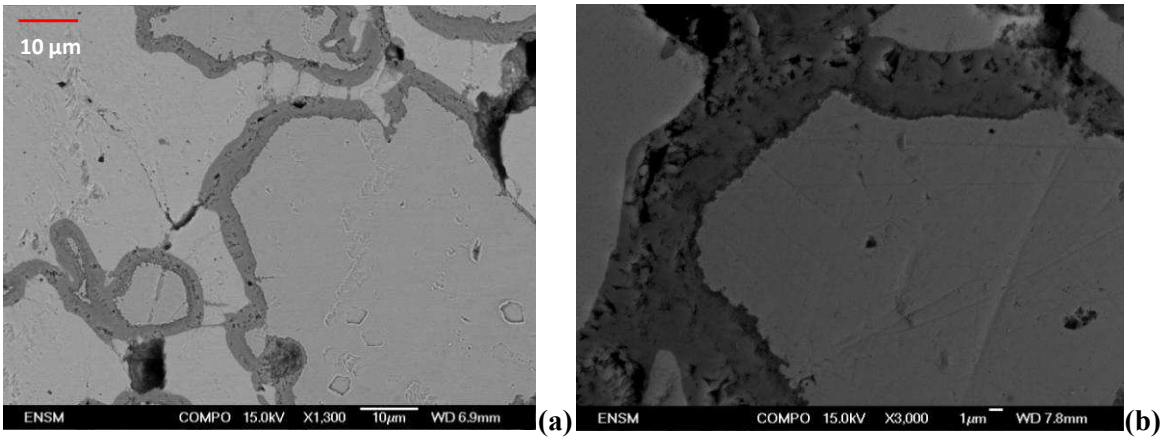


Figure 86. Image MEB des cermets A4-1 (a) et B1-1 (b) oxydés avec un avancement important, à 800 °C sous 20 % d'oxygène

A très fort grossissement, les images MEB des cermets B5 et A10 sont présentées à la Figure 87. Les grains métalliques observés dans ces images sont entourés d'une couche d'oxyde épaisse par rapport à la taille du grain. Cette couche est formée de nodules ainsi que d'une couche continue d'oxyde.

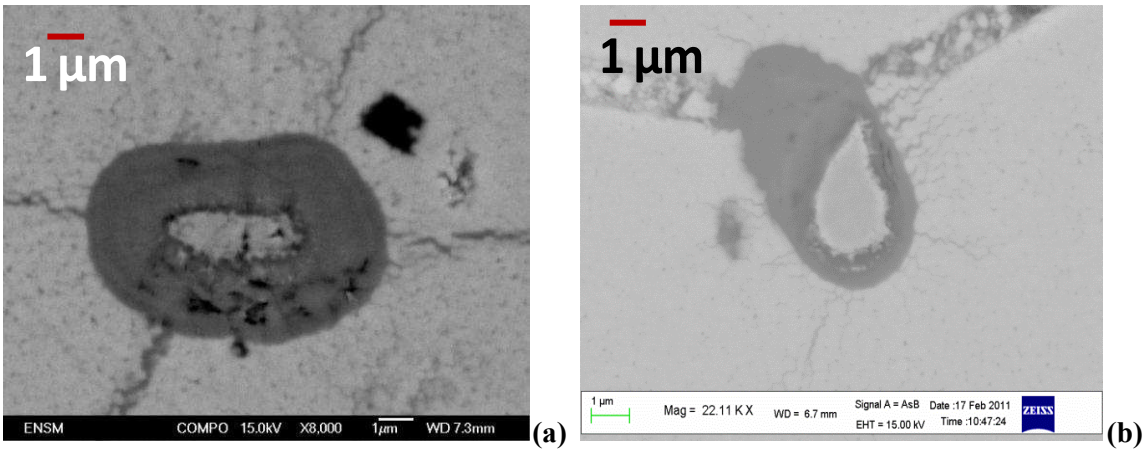


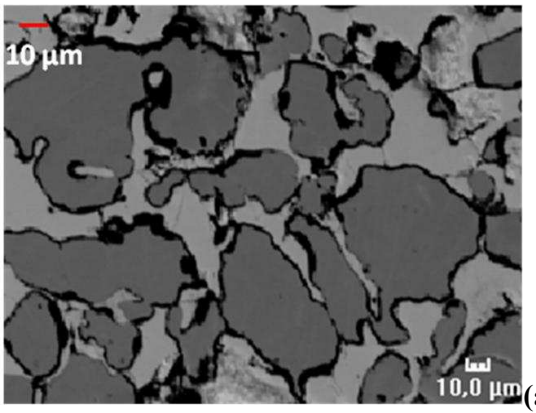
Figure 87. Image MEB des cermets B5 (a) et A9 (b) oxydés avec un fort avancement à 800 °C sous 20 % d'oxygène.

Des pores sont observés dans la couche d'oxyde (en noir) ainsi que des nodules à l'interface métal/oxyde.

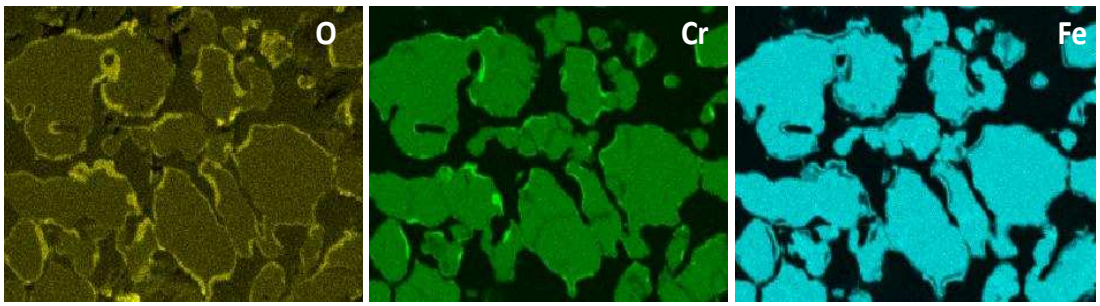
IV.4.1.a) Cartographie X du cermet oxydé

Dans le but d'identifier la nature de la couche d'oxyde formée autour des grains métalliques, des cartographies d'oxygène, de chrome et de fer sont réalisées sur les images MEB de différents cermets A et B.

La Figure 88-a présente une image MEB du cermet A3-2. Les Figure 88 b à d montrent les cartographies de l'oxygène, du chrome et du fer. Nous pouvons remarquer que dans la couche d'oxyde, le chrome est présent autour des grains métalliques et juxtaposé avec l'interface métal/oxyde. Le fer est observé dans la partie externe de la couche d'oxyde.



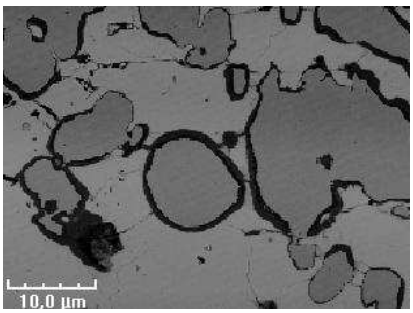
(a)



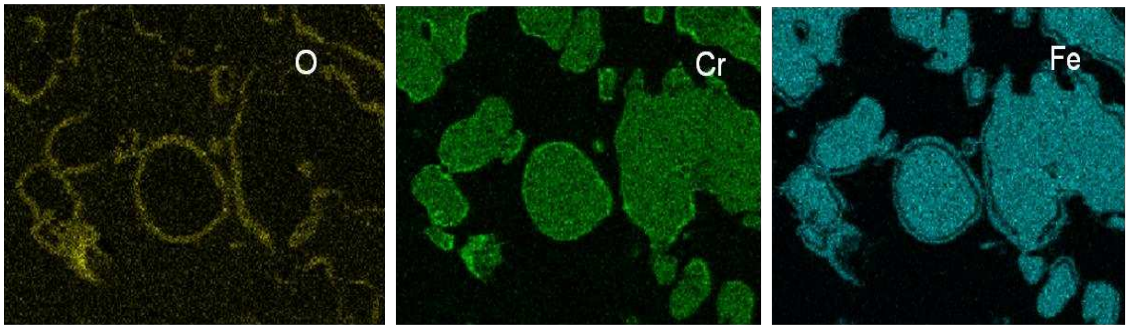
(b) (c) (d)

Figure 88. a) Observations au MEB du cermet A3-2 oxydé (a) et cartographies de l'oxygène (b), du chrome (c) et du fer (d)

D'autres cartographies sont réalisées sur le cermet A10-1 (Figure 89, a à d) présentant une prise de masse finale plus importante que le cermet A3-2. L'oxyde de chrome est également présent à l'interface métal/oxyde, alors que l'oxyde de fer apparaît à l'extérieur de la couche d'oxyde.



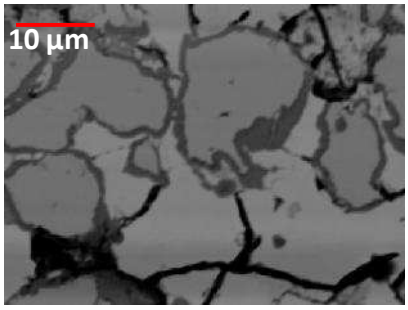
(a)



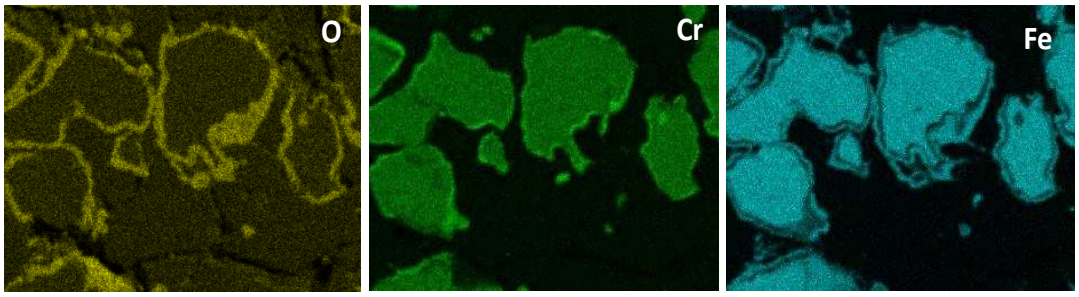
(b) **(c)** **(d)**

Figure 89. a) Observations au MEB du cermet A10-1 oxydé (a) et cartographies de l'oxygène (b), du chrome (c) et du fer (d)

Les mêmes cartographies sont faites pour le cermet B1-1 (Figure 90 a à d). La couche d'oxyde est riche en chrome (surtout du côté grain métallique) et en fer à la périphérie de la couche d'oxyde.



(a)



b) **c)** **d)**

Figure 90. a) Observations au MEB du cermet B1-1 oxydé à 800 °C pendant 6 heures (a) et cartographies de l'oxygène (b), du chrome (c) et du fer (d)

Une analyse EDX (Figure 91) est réalisée sur la couche d'oxyde observée sur la surface des grains de 304L dans le cermet B5 oxydé. Cette analyse donne une information sur la composition chimique de la couche d'oxyde. Il faut noter que la taille du spot est de 1 µm.

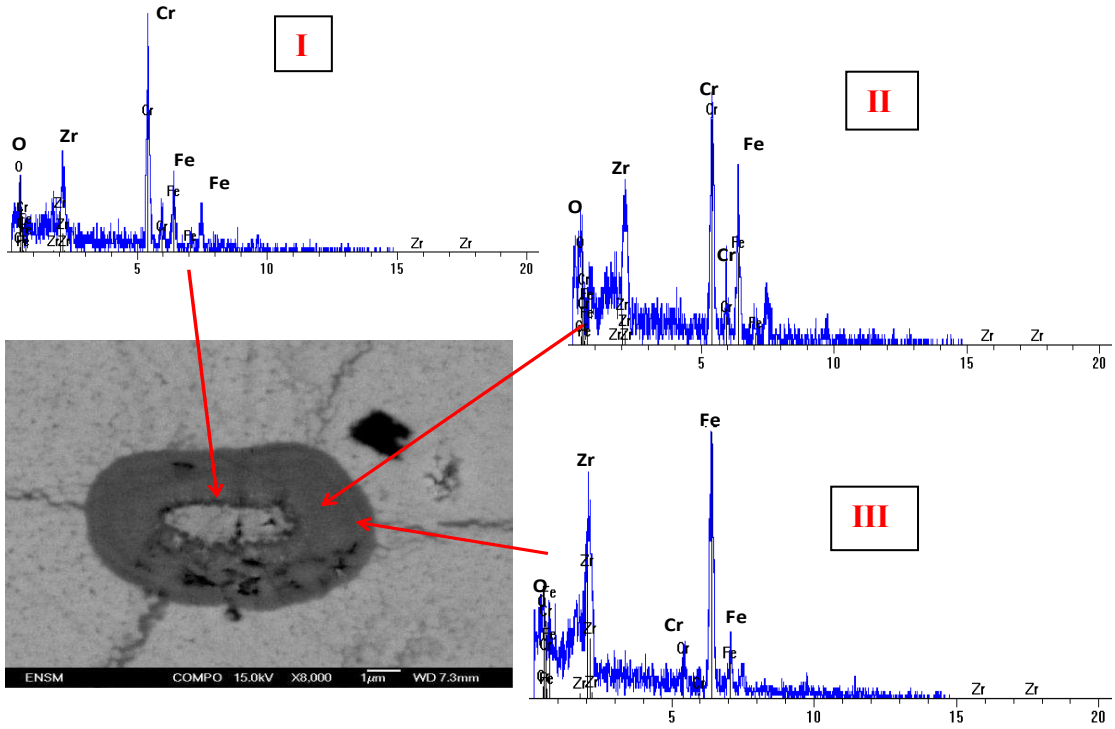


Figure 91. Analyse EDX du cermet B5 oxydé à 800 °C pendant 6 heures

De façon qualitative, à l'interface métal/oxyde (zone I), nous observons des pics de chrome (majoritaire), de fer, de zircone et de l'oxygène. Cependant, de l'oxygène avec un pic plus important de fer est observé en analysant la couche externe (zone II). Le pic de fer devient plus important que celui du chrome dans la partie externe de la couche d'oxyde (zone III).

Nous pouvons donc déduire que la couche d'oxyde est constituée comme suit : en interne Cr_2O_3, puis un oxyde mixte de fer et de chrome, riche en chrome, et en externe un oxyde mixte riche en fer.

IV.4.1.b) Calcul des coefficients de rétrodiffusion

Les coefficients de rétrodiffusion η des différentes phases présentes dans le cermet oxydé : alliage 304L, zircone yttriée, Cr_2O_3 et Fe_2O_3 sont calculés pour aller plus loin dans le traitement des images MEB en électrons rétrodiffusés (niveaux du gris dans la Figure 92).

η est calculé avec la formule suivante [105]:

Équation 33

$$\eta_i = 2^{-9/\sqrt{Z}}$$

Pour un composé défini dont les éléments ont des numéros atomiques proches, le coefficient de rétrodiffusion du composé est donné par :

Équation 34

$$\bar{\eta} = \sum_i c_i \cdot \eta_i$$

où η_i est le coefficient de rétrodiffusion de l'élément i et c_i la teneur massique de cet élément dans le composé.

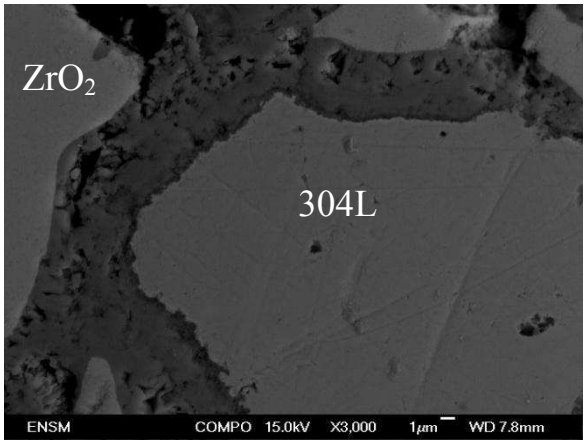


Figure 92. Image MEB d'un cermet oxydé à 800 °C pendant 6 heures

Les valeurs de coefficients de rétrodiffusion ainsi calculées sont récapitulées dans le Tableau 13 suivant :

Tableau 13. Coefficients de rétrodiffusion des éléments du cermet oxydé

Eléments	η moyen
Cr_2O_3	0,2263
Fe_2O_3	0,2390
Fe,Cr, Ni (alliage)	0,2871
ZrO_2+5%Y_2O_3	0,3020

Ces valeurs suggèrent que ZrO_2 devrait apparaître en électrons rétrodiffusés comme la zone la plus claire (η le plus grand). La valeur de η de l'alliage est moins importante que celle de ZrO_2 et donc le gris de la photo MEB est plus sombre. La couche externe Fe_2O_3 est encore plus sombre que l'alliage (η plus petit). La valeur de η la plus faible est celle de Cr_2O_3, zone la plus sombre.

Les valeurs des coefficients de rétrodiffusion sont en accord avec l'analyse EDX de la couche d'oxyde.

IV.4.2. Suivi de la fissuration de la matrice zircone du cermet par couplage thermogravimétrie-émission acoustique

Comme le montrent les observations MEB des cermets après oxydation (cf.§ IV.4.1) la croissance de la couche d'oxyde autour des grains métalliques de 304L aboutit à la création des fissures dans la zircone (Figure 93).

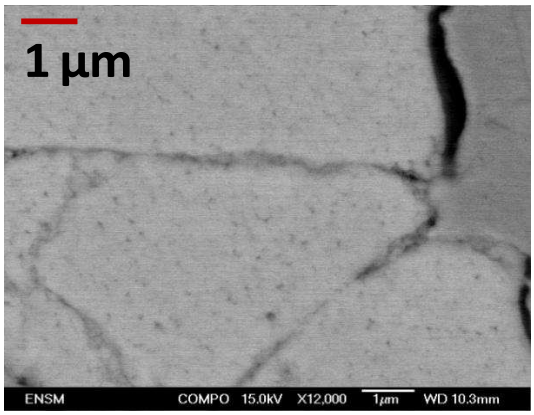


Figure 93. Image MEB montrant le réseau de fissurations dans la matrice zircone yttriée du cermet oxydé à 800 °C sous 20 % d'oxygène.

La fissuration a été suivie à l'aide d'un couplage entre la thermogravimétrie (TAG) et l'émission acoustique (EA). Cette technique permet d'enregistrer simultanément, la variation de masse du cermet et les ondes acoustiques émises lors de son oxydation [106].

Le cermet est déposé sur un guide d'onde en alumine qui transmet les signaux acoustiques entre l'échantillon et deux capteurs piézoélectriques (type Pico, de diamètre 4 mm) qui transforment l'onde mécanique en un signal électrique. Les capteurs sont liés à une chaîne d'acquisition (EPA Mistras) qui amplifie et enregistre tous les signaux acoustiques (Figure 94). Le seuil d'acquisition est de 30 dB.

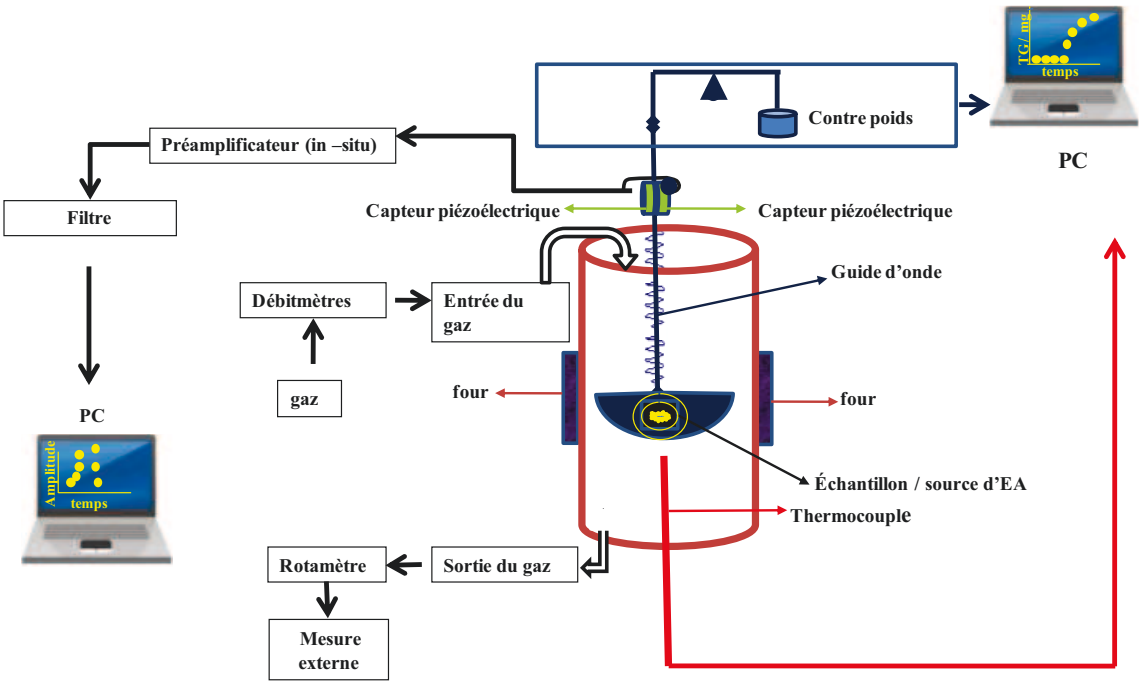


Figure 94. Schéma du couplage de la thermogravimétrie (TAG 16 Setaram) et de l'émission acoustique (EPA Mistras)

Les paramètres de la chaîne d'acquisition sont donnés dans le Tableau 14 :

Tableau 14. Paramètres de la chaîne d'acquisition des ondes acoustiques

Instrumentation	**Carte d'acquisition de données**	**Filtre du préamplificateur**	**Fréquence (kHz)**	**Modèle de l'amplificateur**
Caractéristique	PIC 2 2 chaines	10 - 1200 kHz	300	2/4/6 gain : 40 dB_{AE}

La courbe de coups cumulés en émission acoustique ainsi que la courbe de prise de masse sont présentées à la Figure 95.

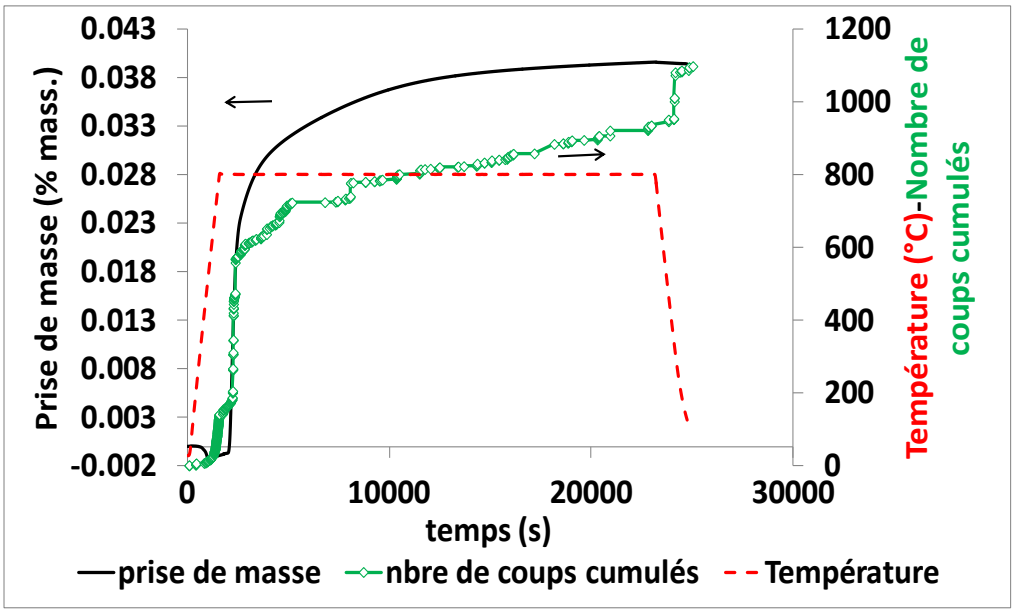


Figure 95. Thermogravimétrie associé à l'émission acoustique du cermet pendant l'oxydation sous 20% O_2 à 800°C.

De nombreux coups sont observés lors de l'oxydation du cermet. L'activité acoustique est corrélée à la prise de masse observée. Nous pouvons remarquer qu'un nombre important de signaux acoustiques apparaissent pendant la première étape de l'oxydation (le premier domaine). Ceci peut être associé au début de l'oxydation du cermet où intervient l'accroissement volumique de la couche d'oxyde. Durant le palier de température à 800 °C, les signaux acoustiques sont probablement dus à l'initiation puis la propagation des fissures dans le cermet.

Le nombre de salves enregistrées pendant le refroidissement est significatif mais modéré. Ces fissures sont dues aux différences entre les coefficients de dilatation thermique de la zircone, de l'acier 304L (cf I.1.2) et de la couche oxydée ($9{,}6\times10^{-6}$ °C $^{-1}$ [107]). La Figure 96 représente l'amplitude des salves en fonction du temps. La forme et les paramètres d'une salve d'amplitude élevée sont présentés dans la Figure 97.

L'amplitude des salves en début d'oxydation est très élevée, jusqu'à 50 dB. La fissuration de la matrice zircone intervient sans doute dès les premiers instants de l'oxydation pendant la forte prise de masse.

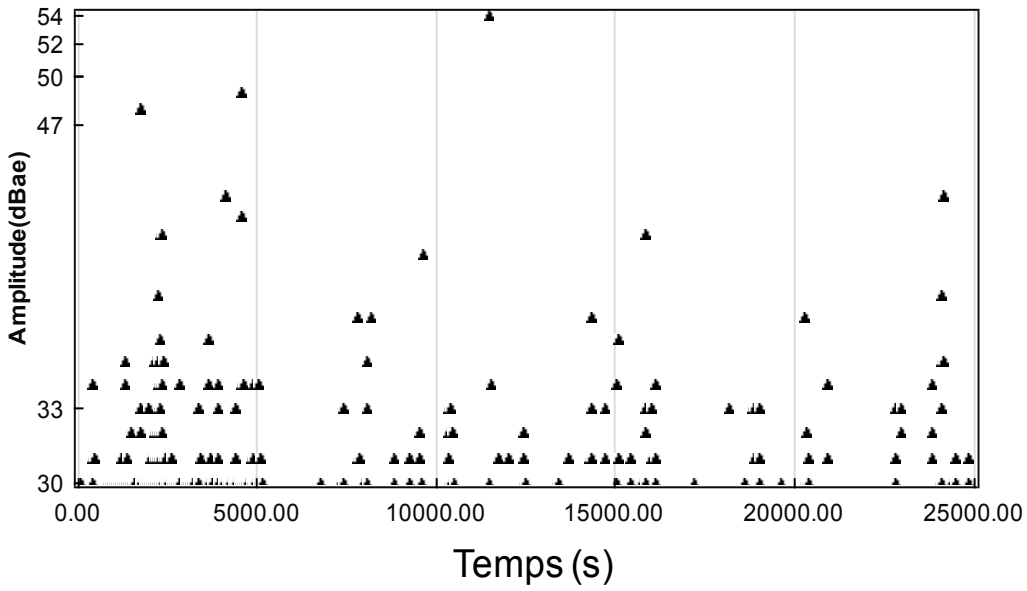


Figure 96. Variation de l'amplitude des coups de l'émission acoustique en fonction du temps

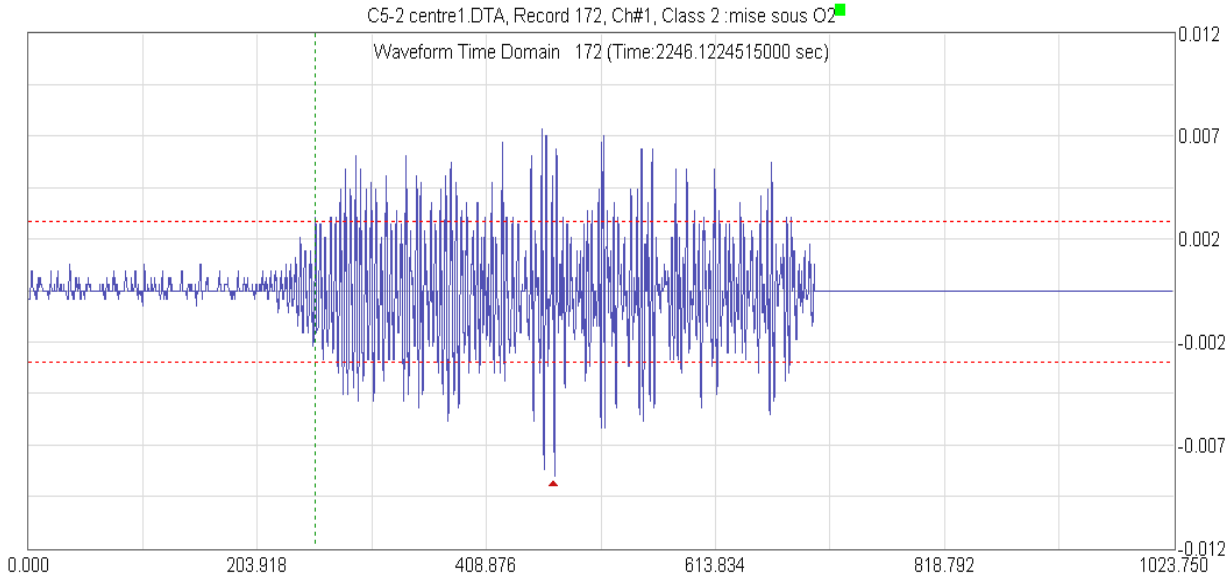


Figure 97. Forme d'onde et paramètres d'une salve (N° 172) d'amplitude 38 dB (nombre de coups : 58 ; durée 425 µs)

IV.4.3. Caractérisation par diffraction des rayons X du cermet oxydé

Une analyse de la surface d'un cermet A4 oxydé à 800 °C pendant 6 heures a été effectuée après retour à la température ambiante par diffraction des rayons X à incidence rasante. Le diffractogramme obtenu (Figure 98) dévoile la présence de la phase austénitique de l'acier inoxydable ainsi que de différentes phases d'oxyde : Fe_2O_3 ou $(Fe_{0.6}\ Cr_{0.4})_2O_3$ et ZrO_2 quadratique. Les raies des deux oxydes Fe_2O_3 et $(Fe_{0.6}\ Cr_{0.4})_2O_3$ sont très proches, il est difficile de tirer une conclusion à partir de cette analyse sur la nature de la couche d'oxyde. Les pics de la phase quadratique de la zircone sont centrés par rapport aux pics de la fiche ICDD n°4-2-2680 de données d'une zircone yttriée contrairement au pic de la zircone dans le cermet fritté.

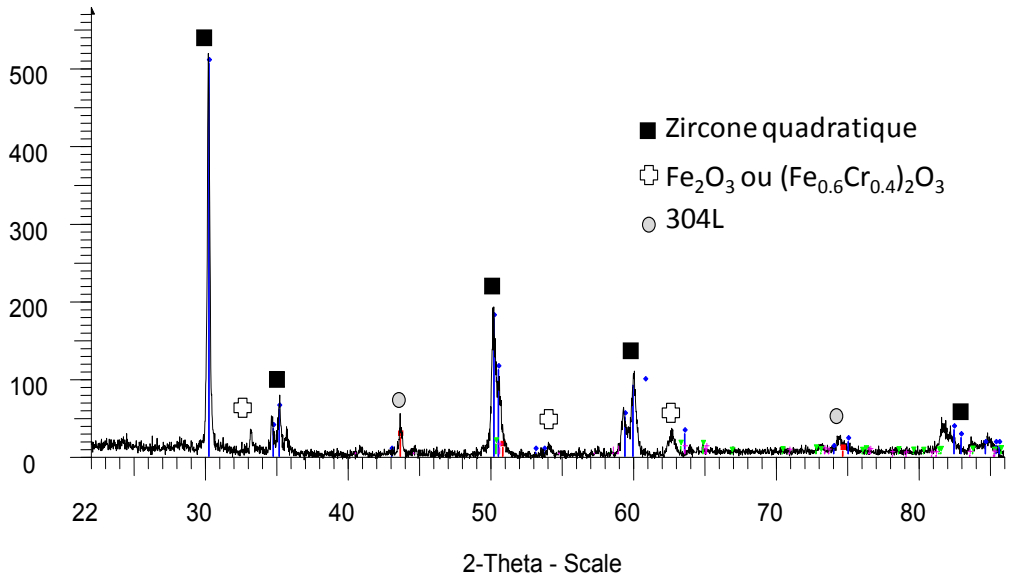


Figure 98. DRX du cermet A4 oxydé à 800 °C pendant 6 heures sous 20 % O_2

La sous-stœchiométrie de la zircone yttriée pourrait être la cause du décalage des pics de ZrO_2 quadratique observé sur le cermet fritté. Cette hypothèse est vérifiée par une analyse thermogravimétrique (Figure 99). Une pastille de zircone yttriée, frittée comme le cermet dans une atmosphère réductrice à 1350 °C, est ensuite oxydée dans une thermobalance à 800 °C, pendant 6 heures, sous un mélange de gaz He+20 % O_2. Après oxydation, nous remarquons une prise de masse de la pastille de zircone ainsi qu'un changement de couleur du noir au blanc. La zircone frittée est donc sous-stœchiométrique :

Équation 35

$$Y_{0,03}Zr_{0,97}O_{2-2x} + xO_2 = Y_{0,03}Zr_{0,97}O_2$$

Les résultats de thermogravimétrie permettent de calculer la valeur de la sous-stœchiométrie x : **x = 0,03**.

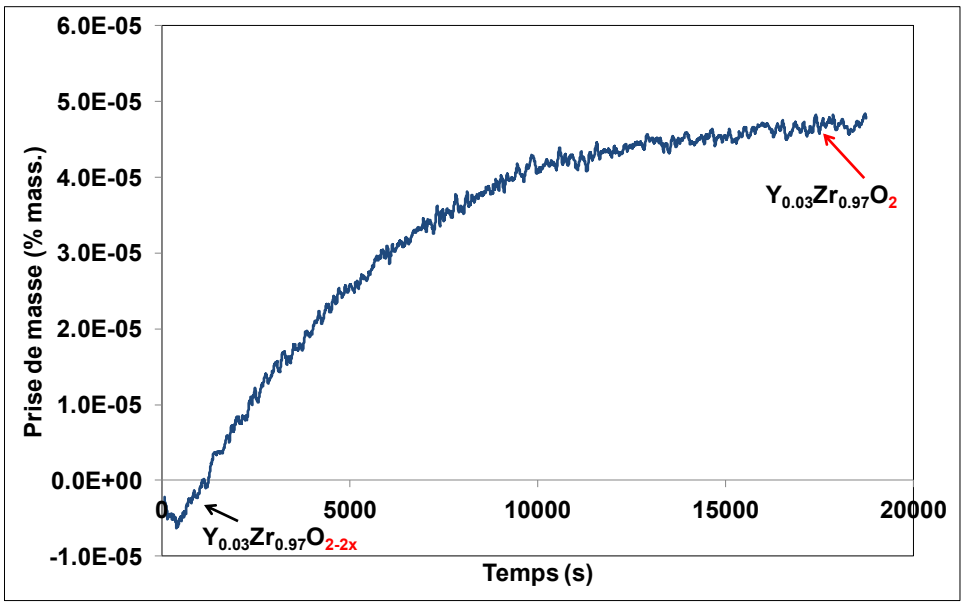


Figure 99. Analyse thermogravimétrique de la pastille frittée de ZrO_2 (TZ-3Y-E) oxydée à 800 °C sous 20 % O_2 pendant 6 heures

Un changement de couleur d'une zircone yttriée, frittée par SPS, a été signalé par Bernard-Granger et Guizard, après recuit à 800 °C sous air pendant 2 heures [59]. La couleur de la zircone passe du gris au blanc. Ces auteurs l'ont expliqué comme résultat du changement de la stœchiométrie de la zircone.

La prise de masse finale après oxydation de la zircone est très faible. L'influence de la non-stœchiométrie de la zircone avant oxydation sur la prise de masse du cermet est donc négligeable.

IV.4.4. Suivi de l'oxydation du cermet par diffraction des rayons X in situ

La diffraction des rayons X in situ est utilisée afin de connaître les phases d'oxydes cristallisées formées au cours du temps. L'expérience est réalisée sous He/20 % O_2 (2 l/h) avec une montée en température jusqu'à 800 °C à une vitesse de 30 °C/min. Une analyse est faite à l'ambiante. Plusieurs analyses sont réalisées pendant le palier à 800 °C (Figure 100).

Le cermet fritté présente, comme nous l'avons déjà vu, une phase quadratique majoritaire avec une phase monoclinique de zircone, une phase austénitique du 304L ainsi qu'une phase de fer α due au refroidissement. Après une montée en température sous hélium, le cermet présente les pics de la zircone et de l'acier, le décalage des pics est liée à

la montée en température. Cependant, la phase du fer α n'existe plus ainsi que cela a déjà été discuté au § III.4.3.b).

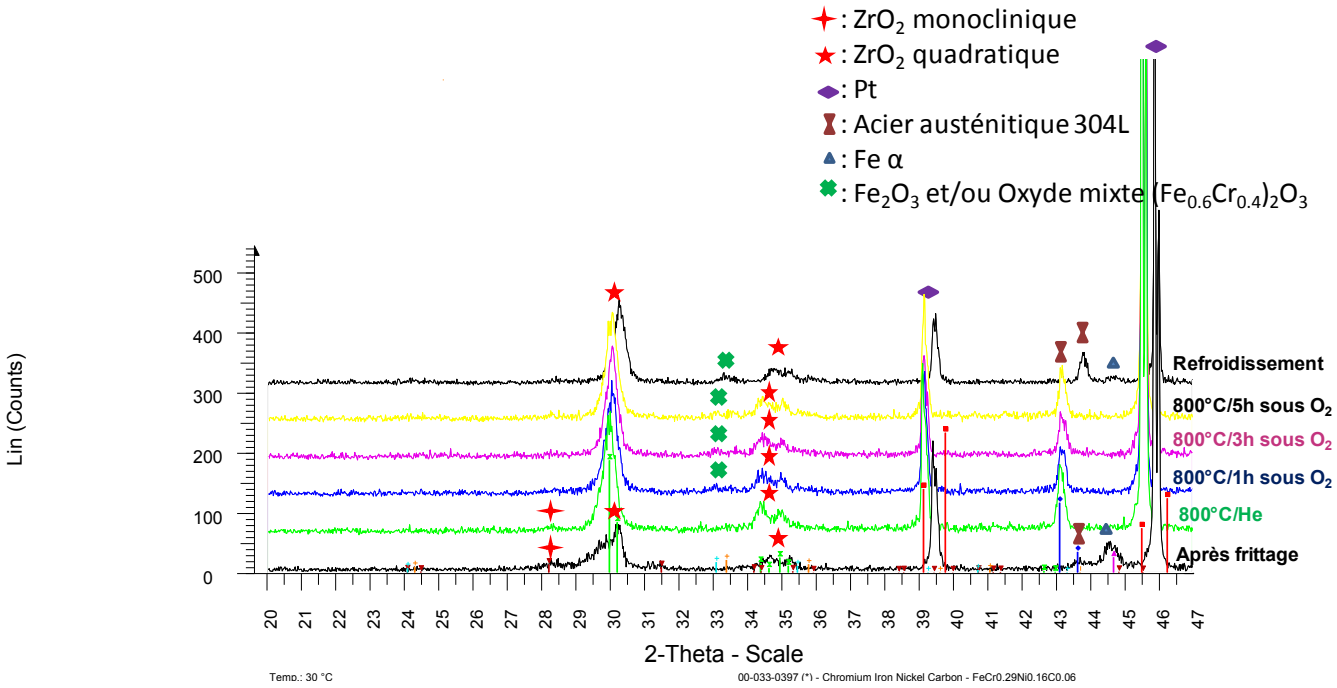
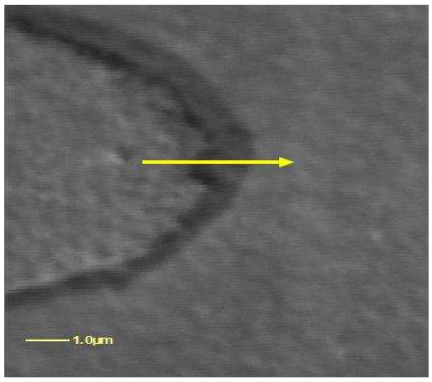


Figure 100. DRX in situ du cermet B5

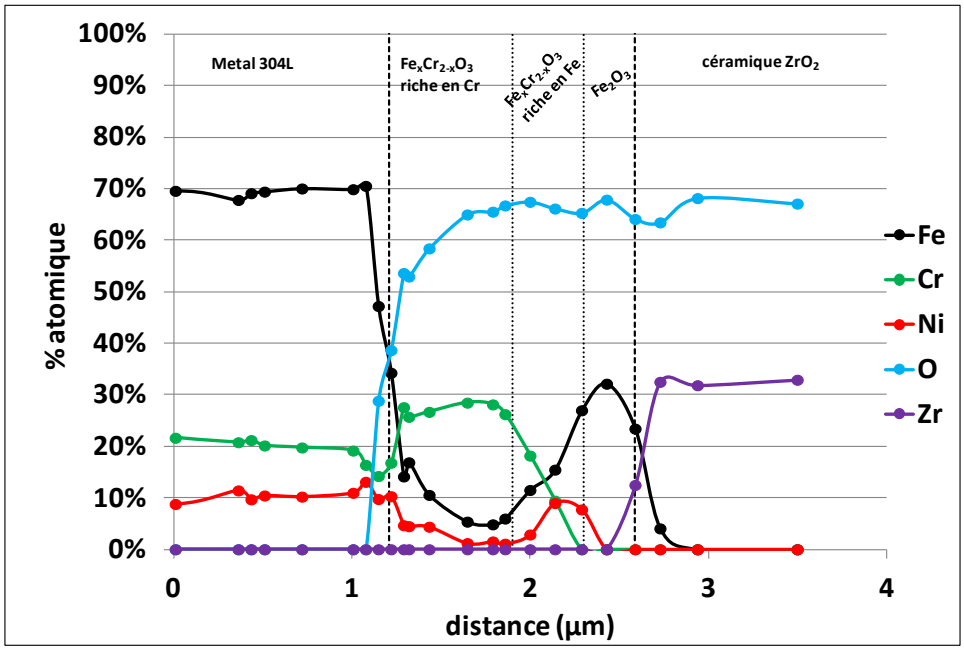
Après une heure d'oxydation, un oxyde de fer et/ou un oxyde mixte de fer et de chrome sont observés. Cette phase des oxydes évolue très peu au cours du temps. Les diffractogrammes du cermet oxydé après 3 et 5 heures présentent les mêmes phases. Après refroidissement, la phase cubique du fer α réapparaît.

IV.4.5. Caractérisation par spectroscopie Auger

L'analyse par spectroscopie des électrons Auger (AES) (Figure 101) à l'interface métal/oxyde nous donne des informations intéressantes sur les couches d'oxydes. Le profil AES décrit les éléments présents le long d'une ligne horizontale depuis le métal, passant par la couche d'oxyde et finissant dans la matrice de zircone yttriée. Logiquement, le fer, le chrome et le nickel sont les éléments principalement détectés dans la phase métallique.



(a) Image MEB



(b) Profil AES

Figure 101. Analyse par spectrométrie des électrons Auger (AES) de l'interface 304L/YSZ du cermet oxydé

A l'interface métal/oxyde, la quantité de chrome augmente, et les proportions de fer et de nickel diminuent. Plus on avance dans la couche d'oxyde, plus le taux de chrome diminue et celui du fer augmente. En s'approchant de l'interface de la zircone, la couche d'oxyde est plus riche en fer. Enfin, en passant dans la matrice de zircone yttriée, les éléments métalliques ne sont plus détectés, à l'exception du fer qui est détecté à une distance de 1 à 2 µm dans la zircone. Ceci signifie qu'il y a une légère diffusion des cations de fer dans la matrice de zircone, en supposant que ceci n'est pas dû à une erreur de mesure (taille du faisceau de 200 nm). Il faut aussi noter que le chrome n'est pas détecté dans la zircone parce que le taux de chrome qui forme une solution solide avec ZrO_2 (cf § II.4.3) est inférieur à la limite de détection de l'analyse Auger (entre 0,5 et 1% atm).

IV.4.6. Interprétation des caractérisations du cermet oxydé

Les courbes de prise de masse des cermets présentent un gain de masse rapide dès l'introduction de l'oxygène jusqu'au début du palier isotherme et isobare. Ensuite, la prise de masse est moins importante et n'augmente que légèrement jusqu'à la fin de l'expérience. La prise de masse importante obtenue dans le premier domaine de prise de masse rapide montre que la matrice zircone, possédant une conductivité ionique importante, assure une diffusion très rapide de l'oxygène et aboutit à une oxydation rapide des grains métalliques.

Le manque de reproductibilité des essais d'oxydation est remarqué pour les cermets A et pour les cermets B préparés avec une classe granulométrique resserrée. Cette non reproductibilité peut être liée à une variation de l'apport d'oxygène au niveau des grains métalliques de 304L. Les échantillons présentant des fissures après frittage (phénomène du end-capping) seraient plus sensibles à l'oxydation, l'oxygène accédant facilement, via les fissures, aux grains métalliques.

Les observations au MEB ont mis en évidence une couche d'oxyde d'épaisseur variable autour des grains d'acier. Ceci n'est pas lié à la proximité des grains avec la surface externe de l'échantillon. Les grains métalliques présentent une couche d'oxyde complexe. Des nodules sont distingués à l'interface interne métal/oxyde. Les nodules sont composés d'oxyde de chrome Cr_2O_3. Ils sont caractéristiques d'une croissance à développement interne de l'oxyde. Dans la partie externe de la couche d'oxyde, la couche est riche en fer.

Afin de mieux comprendre la prise de masse dans le premier domaine de la réaction, nous avons calculé la contribution des nodules à la prise de masse du cermet. Ainsi, en considérant 20 nodules par grain, de diamètre moyen 0,2 µm, la prise de masse correspondant est de l'ordre de 0,0055 %. Cette valeur correspond à la prise de masse due à la fuite d'oxygène dans l'hélium ainsi qu'à une partie du début de prise de masse de la réaction. La forte prise de masse ne s'explique que par la croissance de la couche d'oxyde mixte simultanément avec la formation des nodules.

Le cermet oxydé présente des fissures dans la zircone. Si on considère le rapport de Pilling and Bedworth des systèmes Fe_2O_3/Fe (2,10) et Cr_2O_3/Cr (2,07), l'expansion volumique des particules métalliques due à l'oxydation crée des contraintes dans la matrice zircone qui se traduisent par la formation des fissures. Le couplage de la thermogravimétrie avec l'émission acoustique a permis d'enregistrer de nombreux signaux dans le premier domaine. Nanko indique l'apparition de fissures dans les matrices céramiques lors de l'oxydation des grains métalliques dans les cermets Ni/YSZ [8] et [46]. A cette croissance interne vont s'ajouter les contraintes dues à la croissance externe.

Nous pouvons calculer l'épaisseur critique X* de la couche d'oxyde autour des grains métalliques de rayon r susceptible de provoquer des contraintes σ* supérieures à la contrainte à la rupture σ_f de la zircone yttriée à la température de l'oxydation, selon l'équation suivante [8]:

Équation 36

$$\sigma^* = \frac{E}{(1-\nu)}\left(\frac{r}{L/2}\right)^3 \frac{(-1/R_{pb})}{r} X^*$$

avec R_{pb} le rapport de Pilling et Bedworth du système Cr_2O_3/Cr (2.07), E le module de Young de YSZ (180 GPa), ν le coefficient de Poisson de YSZ (0,34), σ_f la contrainte à la rupture de YSZ (500MPa) et L qui représente la distance moyenne entre les particules métalliques estimée à 50µm. Lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde dépasse 0,05µm, donc au début du processus d'oxydation du cermet, la contrainte imposée devient supérieure à σ_f et les fissures peuvent se produire dans la matrice de ZrO_2.

A partir des caractérisations effectuées par MEB, AES et DRX du cermet oxydé, nous proposons une première étape d'oxydation. Après frittage du cermet, les grains métalliques ne présentent plus la couche native de chromine. La matrice ZrO_2 agit comme source d'oxygène à l'interface du fait du transport rapide d'ions oxygène via les lacunes anioniques. La prise de masse du premier domaine correspond à la formation des nodules de Cr_2O_3 qui se développent autour des grains métalliques. La matrice de zircone se fissure sous l'impact des contraintes de la couche d'oxyde en formation [46]. Le fer diffuse vers l'interface externe pour former une couche riche en fer. La présence de porosités dans la couche d'oxyde proche de l'interface interne permet d'envisager une croissance externe.

L'oxydation à haute température de l'acier inoxydable 304 L sous forme de plaquette [91] montre un comportement parabolique, avec une croissance externe de la couche Cr_2O_3 et la présence de différentes couches d'oxyde externe comme $(Cr, Fe)_2O_3$ avec des proportions variables de Cr et Fe. L'oxydation du cermet modèle est donc différente. Celle-ci met en jeu dans les premiers instants des nodules de Cr_2O_3. Dans ce cas, il y a diffusion des ions oxygène dans la couche de Cr_2O_3 via les joints des grains. Pour la poudre 304L, c'est la diffusion centrifuge des cations à travers la couche oxydée qui domine. Dans le début de l'oxydation, la zircone stabilisée semble bloquer la croissance de la couche d'oxyde externe. Ce phénomène est également observé par Nanko et al. [49] dans le cas de l'oxydation d'un cermet préparé avec des particules de Ni dispersées dans une matrice de zircone yttriée. Dans le cas présent, dès que les fissures apparaissent dans la matrice de YSZ, la croissance d'une couche riche en fer est possible.

IV.5. Modèle d'oxydation du cermet

Nous exposons dans cette partie la démarche suivie pour pouvoir proposer un modèle d'oxydation du cermet à haute température (800 °C) en se basant sur l'hypothèse de l'étape limitante et la dépendance avec la pression partielle en oxygène. Un mécanisme réactionnel est ensuite proposé.

IV.5.1. Hypothèse de l'étape limitante

Afin de vérifier s'il existe une étape du mécanisme de croissance de l'oxyde qui contrôle la vitesse de la réaction, le test du « $\Phi.S_m$ », qui fait appel à la méthode de décrochements, est réalisé (cf §III.2.2). Ainsi, l'expérience débute à 780 °C et pour une certaine valeur de la prise de masse, un décrochement est effectué de 780 à 800 °C. Ce test est effectué à différents temps correspondant à différentes prises de masse dans le domaine de la réaction où la vitesse de prise de masse est moins importante. Ce test peut être réalisé bien que les expériences ne soient pas reproductibles [104].

Les rapports R des vitesses calculées après et avant décrochement en fonction du pourcentage massique, pour tous les décrochements, sont représentés sur la Figure 102. L'erreur expérimentale est évaluée à 4,2 %. Nous pouvons remarquer que ce rapport est constant compte tenu de l'erreur expérimentale qui est égale à 1,26 ± 0,06. Ces valeurs étant supérieures à 1, la température a donc un effet accélérateur.

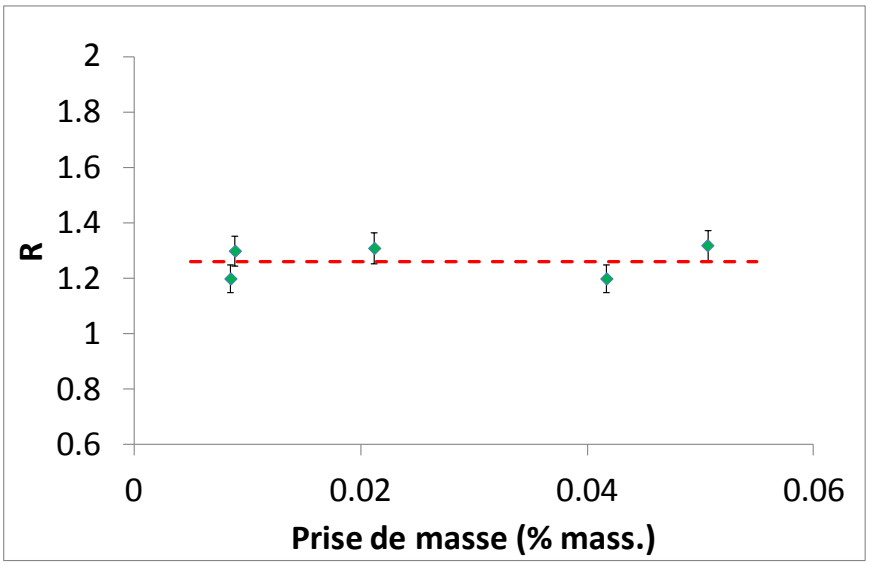


Figure 102. Résultats du test « ΦS_m » pour les décrochements en température de 780 °C à 800 °C à différentes prises de masse.

Ainsi, le fait que le test « $\Phi.S_m$ » soit validé indique que la cinétique de la réaction d'oxydation du cermet, et plus précisément celle de l'oxydation de l'acier 304L présent dans la matrice de zircone yttriée, est régie par une étape limitante qui contrôle la vitesse.

IV.5.2. Proposition d'un mécanisme d'oxydation du cermet 304L/YSZ

En se basant sur les caractérisations du cermet oxydé ainsi que sur la dépendance de la réactivité surfacique de croissance en pression partielle d'oxygène, nous pouvons supposer qu'il y a simultanément une croissance externe de l'oxyde et une oxydation interne du matériau. Ces deux phénomènes ayant lieu en parallèle, et non successivement, les vitesses de ces deux phénomènes s'ajoutent.

La vitesse globale de prise de masse est donc la somme de deux termes : la vitesse de croissance de la couche Cr_2O_3 (nodules) et la vitesse de croissance de la couche d'oxyde mixte, riche en chrome puis en fer.

Les deux mécanismes de croissance interne et externe qui ont lieu sont détaillés dans les deux paragraphes suivants.

IV.5.2.a) Oxydation interne

Pour expliquer l'oxydation interne des particules métalliques, nous admettons que seul l'oxygène aux joints de grains peut diffuser à travers les deux couches d'oxyde durant toute l'oxydation. En effet, compte tenu des défauts ponctuels dans ces oxydes, il n'est pas possible pour l'oxygène de diffuser sur des défauts du sous-réseau anionique.

Dans cette partie, on désigne par interface interne, l'interface Cr_2O_3/métal et par interface externe l'interface oxyde mixte/O_2 créé par croissance externe, selon le schéma suivant :

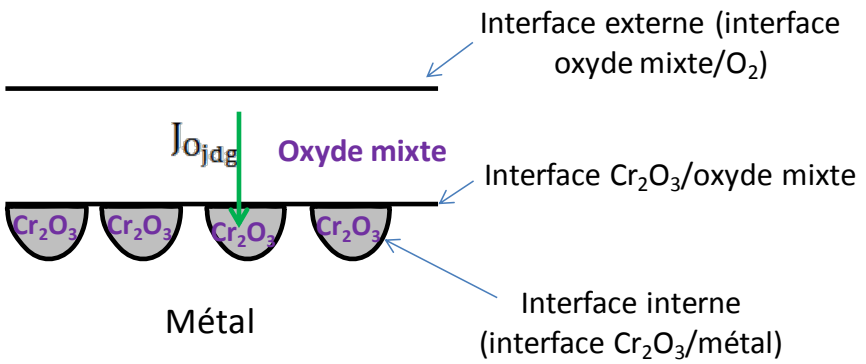


Figure 103. Schéma représentant l'oxydation interne du cermet

- *Adsorption dissociative du dioxygène*

Du fait de l'existence des fissures, l'oxygène de la phase gazeuse s'adsorbe en surface de l'oxyde mixte et se dissocie :

$$O_2 + 2s \rightleftarrows 2O - s \qquad (1)$$

s étant un site libre de la surface, et O-s étant une espèce adsorbée.

- *L'oxygène s'insère aux joints de grains (jdg) (interface externe)*

Une fois dissocié, l'oxygène s'insère aux joints de grains sous forme d'une espèce notée (O_{jdg}).

$$O - s \rightleftarrows (O_{jdg}) + s \qquad (2)$$

- *Diffusion*

Ces espèces diffusent ensuite de l'interface externe vers l'interface interne, où ils participent à la création de l'oxyde :

$$O_{jdg\,ext} \dashrightarrow O_{jdg\,int} \qquad (3)$$

- *A l'interface interne*

La création de l'oxyde de chrome a lieu à l'interface interne :

$$3O_{jdg\,int} + 2Cr^{X}_{Cr_{304L}} \rightleftarrows 2Cr^{X}_{Cr_{Cr_2O_3}} + 3O^{X}_{O_{Cr_2O_3}} \qquad (4)$$

On notera K_1, K_2 et K_4 les constantes de réaction des étapes 1, 2 et 4 respectivement.

IV.5.2.b) Oxydation externe

La diffusion des lacunes cationiques (de chrome et de fer) notées $V_M^{'''}$ est, dans ce cas, nécessaire à la croissance externe de l'oxyde.

Dans cette partie, on désigne par interface interne, l'interface Cr_2O_3/oxyde mixte et par interface externe l'interface oxyde mixte/O_2 créé par croissance externe, selon le schéma suivant :

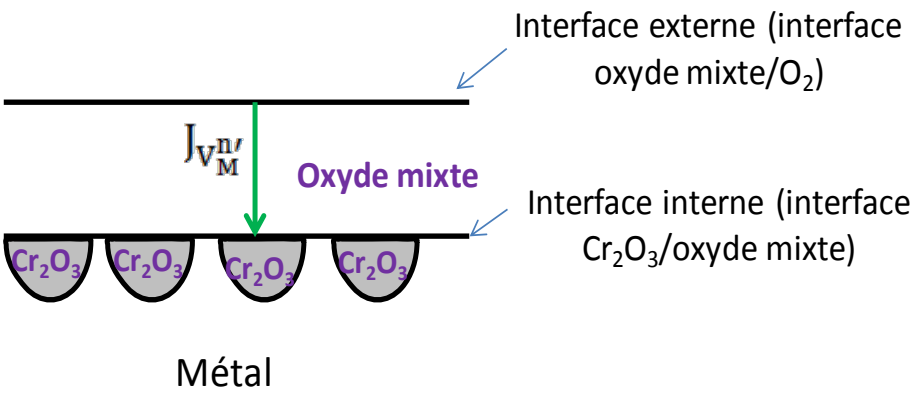


Figure 104. Schéma représentant l'oxydation externe du cermet

La première étape du mécanisme est l'adsorption dissociative de l'oxygène à la surface du matériau qui est commune avec le mécanisme de croissance interne.

- *A l'interface externe (création des défauts)*

L'oxygène adsorbé O-s forme une brique d'oxyde en créant des lacunes cationiques suivant la réaction d'interface externe:

$$3O - s \rightleftarrows 3O_{O_{ext}}^{X} + 2V_{M_{ext}}^{'''} + 6h_{ext}^{\circ} + 3s \quad (2')$$

- *Diffusion des défauts et du métal dans la couche d'oxyde*

Ces défauts avec les trous d'électrons diffusent de l'interface externe où ils sont créés vers l'interface interne. Les cations métalliques diffusent dans le sens inverse :

$$\left.\begin{array}{l} V_{M_{ext}}^{'''} \dashrightarrow V_{M_{int}}^{'''} \\ h_{ext}^{\circ} \dashrightarrow h_{int}^{\circ} \\ (M_M)_{int} \dashrightarrow (M_M)_{ext} \end{array}\right\} \quad (3')$$

- *Interface interne (consommation des défauts)*

La consommation des défauts à l'interface interne fait apparaître des lacunes dans le métal :

$$V_{M_{int}}^{'''} + 3h_{int}^{\circ} + M_{M\,métal} \rightleftarrows M_{M\,oxyde} + V_{M\,métal} \quad (4')$$

- *Annihilation des lacunes*

La réaction d'interface interne produit donc une lacune dans la phase métallique. En fait, les lacunes métalliques peuvent diffuser dans le cœur du métal où elles s'annihilent en formant des cavités :

$$nV_M \rightleftarrows \phi \qquad (5')$$

On notera K'_2, K'_4 et K'_5 les constantes de réaction des étapes 2', 4' et 5' respectivement.

L'ensemble de ces étapes élémentaires constitue les mécanismes d'oxydation interne et externe du cermet, et plus précisément celui du chrome et/ou du fer, présent dans le 304L du cermet. Une combinaison linéaire des différentes étapes élémentaires permet d'éliminer tous les intermédiaires en redonnant la réaction bilan dans chaque cas.

La réaction bilan de l'oxydation interne est celle de l'oxydation de chrome (Équation 24). La réaction bilan de l'oxydation externe de l'oxyde mixte de fer et de chrome est donnée par la réaction suivante :

Équation 37

$$M + \frac{3}{4}O_2 = \frac{1}{2}M_2O_3$$

Le Tableau 15 représente les constantes d'équilibre des étapes élémentaires de chacun des deux mécanismes, interne et externe :

Tableau 15. Expressions des constantes d'équilibre des étapes élémentaires des mécanismes interne et externe d'oxydation du cermet

Etape i	Mécanisme interne	Mécanisme externe
1)	$K_1 = \frac{[O-s]^2}{[s]^2 P_{O_2}}$	$K_1 = \frac{[O-s]^2}{[s]^2 P_{O_2}}$
2)	$K_2 = \frac{s\ [O_{jdg}]}{[O-s]}$	$K_2' = \frac{[s]^3[h^{\cdot}]^6[V_{M_{ext}}^{'''}]^2}{[O-s]^3}$
4)	$K_4 = \frac{1}{[\mathrm{O_{jdg}}]_{\mathrm{int}}^3}$	$K_4' = \frac{[V_{M\ métal}]}{[h^{\cdot}]_{int}^3[V_{M_{int}}^{'''}]}$
5)	-	$K_5' = \frac{1}{[V_M]^n}$

IV.5.2.c) Expression de la fonction Φ

Pour le calcul de la fonction Φ intervenant dans l'expression de la vitesse (cf. test du $\Phi.S_m$, § IV.5.1), nous supposerons que la diffusion des espèces O_{jdg} et $V_M^{'''}$ sont les étapes limitantes de la croissance interne et externe, respectivement. Les réactivités surfaciques sont d'abord calculées séparément pour chacun des deux mécanismes.

- En considérant que la diffusion de O_{jdg} est l'étape limitante, toutes les autres étapes élémentaires sont à l'équilibre. La vitesse de diffusion est exprimée par [99] :

Équation 38

$$\varphi_{\mathrm{diff}} = \frac{\mathrm{D_O}}{\mathrm{l_0}} \left([\mathrm{O_{jdg}}]_{\mathrm{ext}} - [\mathrm{O_{jdg}}]_{\mathrm{int}} \right)$$

où D_O est le coefficient de diffusion de O_{jdg}, $[O_{jdg}]_{ext}$ et $[O_{jdg}]_{int}$ sont les concentrations en O_{jdg} des deux côtés de la couche diffusionnelle externe et interne, et l_0 est une longueur prise égale à 1 m de manière à respecter l'unité de Φ (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$). Les concentrations sont exprimées à partir des constantes d'équilibres K_1 et K_2 selon les équations suivantes :

Équation 39

$$[O-s] = [s]\sqrt{K_1 P_{O_2}}$$

et

Équation 40

$$[O-s] = \frac{[s][O_{jdg}]_{ext}}{K_2}$$

En combinant ces deux équations, nous pouvons déduire la concentration $[O_{jdg}]_{ext}$:

Équation 41

$$[O_{jdg}]_{ext} = K_2\sqrt{K_1 P_{O_2}}$$

Si on néglige la concentration à l'interface interne par rapport à celle de l'interface externe, nous pouvons déduire que la fonction Φ relative à la diffusion de l'oxygène aux joints de grains s'exprime par :

Équation 42

$$\Phi_{diff} = \frac{D_O}{l_0} K_2 K_1^{1/2} P_{O_2}^{1/2}$$

- En considérant que la diffusion des cations est l'étape limitante dans le mécanisme à croissance externe, la fonction Φ est exprimée par :

Équation 43

$$\Phi_{diff} = \frac{D_{V_M}}{l_0}\left(\left[V_M^{'''}\right]_{ext} - \left[V_M^{'''}\right]_{int}\right)$$

où D_{VM} est le coefficient de diffusion des lacunes cationiques, $V_M^{'''}{}_{ext}$ et $V_M^{'''}{}_{int}$ sont les concentrations en lacunes cationiques des deux côtés de la couche diffusionnelle externe et interne.

En négligeant la concentration des lacunes à l'interface interne par rapport à celle de l'interface externe, nous pouvons calculer leur concentration à l'interface externe en nous basant sur les expressions des constantes d'équilibres des autres étapes élémentaires.

L'électro-neutralité aux interfaces impose :

Équation 44

$$[h^{\cdot}] = 3[V_{Cr}^{'''}{}_{ext}]$$

alors, nous pouvons exprimer la constante d'équilibre K'_2 selon l'équation :

Équation 45

$$K'_2 = \frac{3^6\,[s]^3\left[V_M^{'''}\right]_{ext}^8}{[O-s]^3}$$

Nous pouvons ainsi déduire la concentration des lacunes métalliques en associant les Équation 39 et Équation 45 et par la suite l'expression de Φ_{diff} :

Équation 46

$$\Phi_{diff} = \frac{D_{V_M}}{l_0}\left[\frac{K'_2}{3^6}\left(\sqrt{K_1 P_{O_2}}\right)^3\right]^{\frac{1}{8}}$$

En supposant que la fonction S_m intervenant dans l'équation de vitesse est identique pour les deux mécanismes de croissance, alors la fonction Φ pour l'oxydation du cermet s'exprime par :

Équation 47

$$\Phi = \frac{D_O}{l_0}K_2\sqrt{K_1 P_{O_2}} + \frac{D_{V_M}}{l_0}\left[\frac{K'_2}{3^6}\left(\sqrt{K_1 P_{O_2}}\right)^3\right]^{\frac{1}{8}}$$

Etant donné que l'oxydation du cermet dépend de la pression partielle d'oxygène (cf §IV.3.3), l'expression de Φ donnée à l'Équation 47 a été confrontée aux données expérimentales. Le résultat est présenté à la Figure 105. Le coefficient de corrélation R^2 est acceptable.

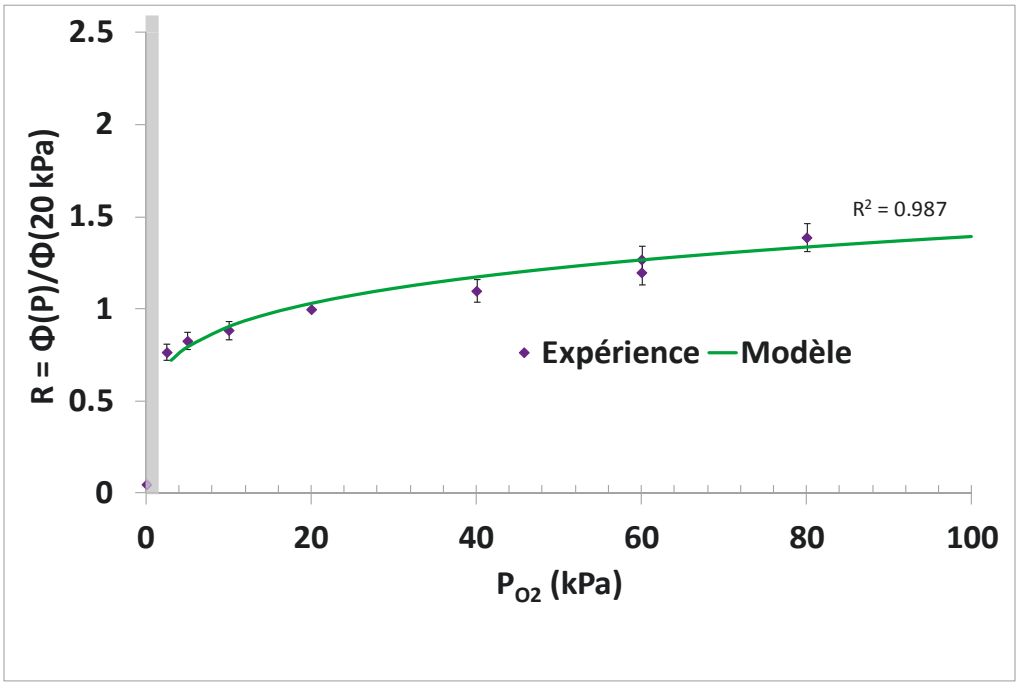


Figure 105. Corrélation entre données expérimentales et modèle cinétique de croissance.

Le modèle qui décrit alors la dépendance de la réactivité surfacique de croissance en pression partielle d'oxygène est donné par l'équation suivante :

Équation 48

$$\Phi = \alpha P_{O_2}^{1/2} + \beta P_{O_2}^{3/16}$$

avec α=-0,00031 et β=0,58.

La valeur de α étant pratiquement nulle, nous pouvons donc négliger le premier terme correspondant à Φ_{Ojdg} pour la croissance des nodules de Cr_2O_3.

La vitesse de prise de masse du cermet, qui est fonction de la pression partielle d'oxygène, semble donc être contrôlée par la diffusion cationique dans l'oxyde mixte de fer et de chrome. Ce modèle n'est pas valable pour des pressions très faibles pour lesquelles on peut s'attendre à ce que d'autres mécanismes soient mis en jeu.

Nous avons donc proposé un modèle et un mécanisme d'oxydation du cermet qui diffèrent de ceux obtenus pour la poudre 304L. Le paragraphe suivant présente une comparaison entre l'oxydation de la poudre 304L seule et celle présente dans le cermet.

IV.6. Etude comparative de l'oxydation du cermet modèle et de la poudre de 304L

L'oxydation du cermet est comparée à celle d'une poudre 304L-T (75-100 µm). La Figure 106 présente les courbes de prise de masse sous oxygène à 800 °C de différents cermets et de la poudre 304L-T (75-100 µm), exprimées en pourcentage massique en fonction du temps.

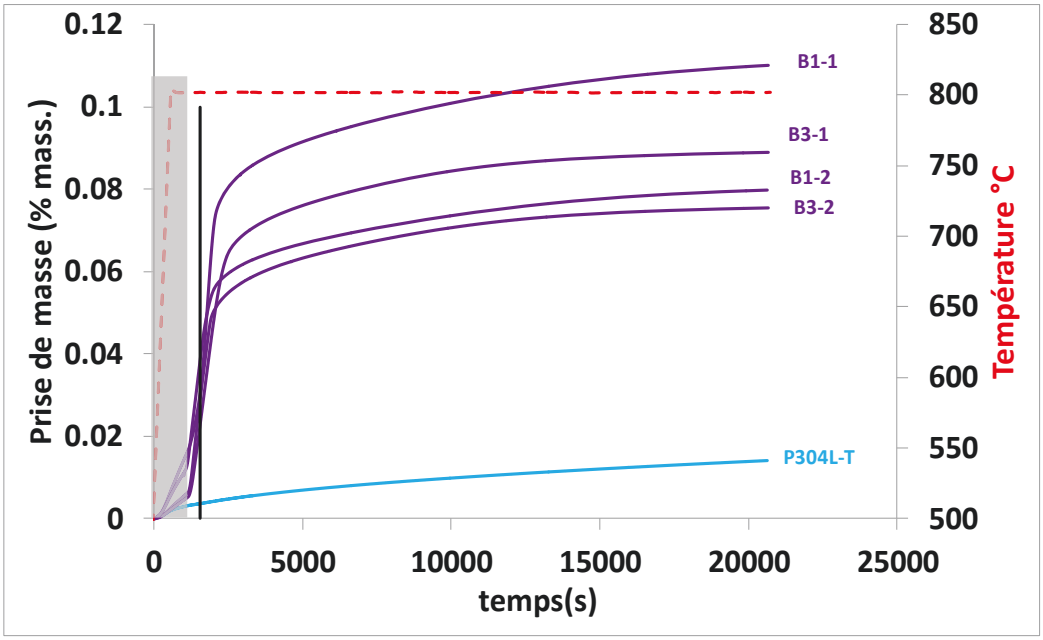


Figure 106. Comparaison des courbes de prise de masse entre la poudre 304L et les cermets oxydés à 800 °C pendant 6 heures sous 20 % O_2

En valeur absolue, la prise de masse des cermets est très supérieure à celle de la poudre 304L-T (75-100 µm).

L'allure des courbes cinétiques d'oxydation du cermet est différente de celle de la poudre. L'oxydation de la poudre 304L-T suit une loi parabolique (régime diffusionnel), ce qui n'est pas le cas pour le cermet.

Les observations au MEB du cermet oxydé (Figure 107-a) et de la poudre oxydée (Figure 107-b) sont comparées. Ces images montrent une croissance externe d'une couche d'oxyde Cr_2O_3 pour la poudre 304L-T (cf § III.4.3.a). Par contre, pour le cermet, nous pouvons remarquer la présence des nodules internes d'oxyde de chrome avec une couche externe d'oxyde mixte fer et chrome.

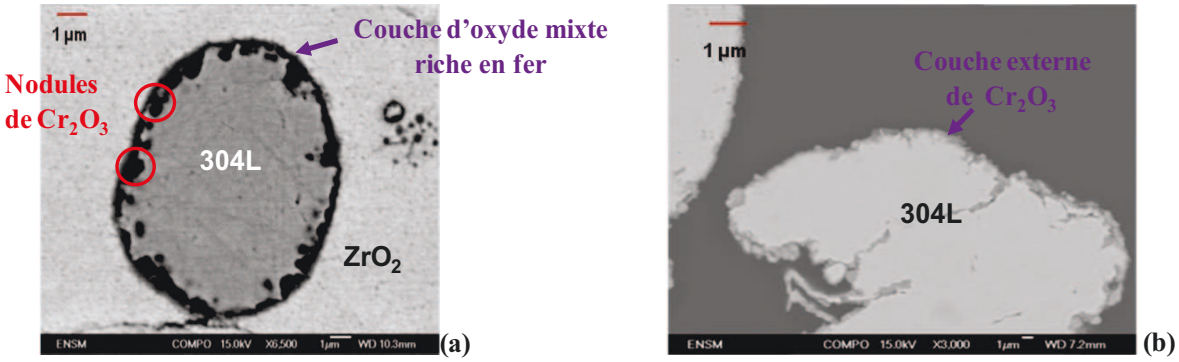


Figure 107. Images MEB du cermet oxydé (a) et de la poudre 304L oxydée (b) à 800 °C pendant 6 heures

La couche native de chromine qui entoure les particules métalliques de la poudre avant les essais d'oxydation peut expliquer cette différence de comportement. L'acier inoxydable présent dans le cermet est alors dépourvu de la couche protectrice d'oxyde de chrome et a tendance à s'oxyder rapidement. La zircone, ne limitant pas la diffusion de l'oxygène vers les grains métalliques, assure au contraire le transport de l'oxygène vers les grains métalliques. Une oxydation interne est alors produite simultanément avec une oxydation externe (cf § IV.5.2). Ceci explique la prise de masse importante dans les premiers moments d'oxydation du cermet. La croissance interne sous forme de nodules montre que la germination de la chromine est localisée puis les germes grossissent de manière isotrope vers l'intérieur des particules métalliques.

Ceci contribue donc à une oxydation initiale beaucoup plus rapide du 304L dans les cermets comparée à la poudre.

IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement à l'oxydation du cermet 304L/YSZ. Ce matériau composite a été oxydé à 800 °C pendant 6 heures. Les courbes de prise de masse du cermet oxydé présentent une allure différente de celles de la poudre d'acier inoxydable. Deux domaines distincts sont mis en évidence: le premier domaine correspondant à une prise de masse importante au début de la réaction d'oxydation et le deuxième à une oxydation beaucoup plus lente. Les expériences sont non reproductibles, même avec un cermet réalisé à partir d'une fraction granulométrique de particules initiales 75-100 µm. En se basant sur la méthode des décrochements, nous avons montré que la réaction d'oxydation du cermet dépend de la pression partielle en oxygène.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude (MEB, DRX, analyse d'image et spectrométrie Auger) nous ont permis de définir la nature de la couche d'oxyde formée après oxydation du cermet. Nous avons remarqué le caractère hétérogène de l'oxydation des grains métalliques dans la matrice zircone, en accord avec la non reproductibilité des expériences. Des nodules internes de Cr_2O_3 se forment avec une couche externe d'oxyde mixte fer et chrome. L'oxydation des grains métalliques est accompagnée par des fissures dans la matrice de zircone yttriée. Une technique innovante reposant sur le couplage de la thermogravimétrie et de l'émission acoustique nous a permis de détecter les ondes acoustiques émises lors de l'oxydation du cermet. Ces émissions, très importantes dans le premier domaine de la réaction seraient liées à la fissuration induite par les contraintes dans la matrice de zircone par la croissance de la couche d'oxyde autour des particules métalliques. Les particules métalliques étant dépourvues de la couche native de chromine après frittage s'oxydent beaucoup plus rapidement que les grains de la poudre.

Un mécanisme d'oxydation du cermet a été proposé (Figure 108) afin d'expliquer les variations de la vitesse avec la pression d'oxygène.

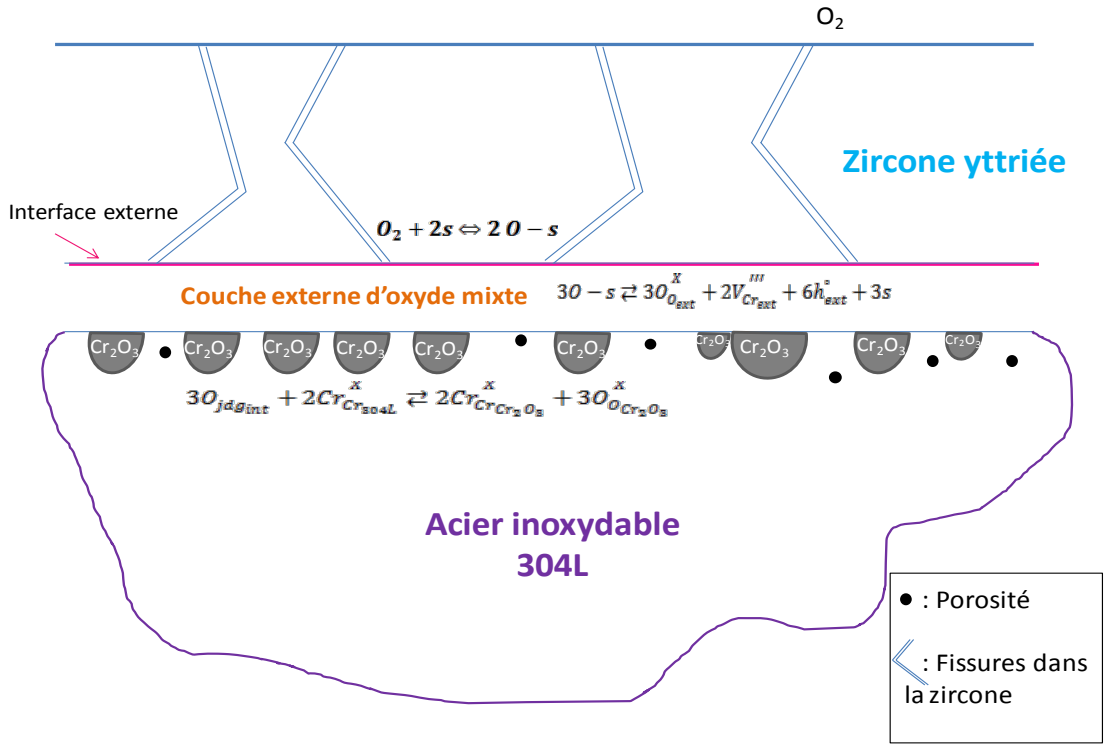


Figure 108. Schéma résumant les différentes étapes d'oxydation du cermet

Cette étude a mis en évidence le comportement inhabituel vis-à-vis de l'oxydation d'un alliage à base de chrome et de fer inséré dans une matrice d'oxyde. L'oxydation est initialement beaucoup plus importante qu'avec la poudre de 304L, ce qui s'explique par l'absence de la couche d'oxyde natif suite au traitement thermique effectué pour le frittage des cermets. Une couche d'oxyde de chrome et de fer à croissance externe se développe tandis que des nodules d'oxyde de chrome à croissance interne sont observés à l'interface oxyde-métal. Cette première période est suivie d'un fort ralentissement durant lequel la vitesse de prise de masse, qui dépend de la pression d'oxygène, est contrôlée par la diffusion cationique responsable de la croissance externe de la couche d'oxyde mixte de chrome et de fer.

Un mécanisme d'oxydation du cermet a été décrit ainsi qu'un modèle physico-chimique de croissance de l'oxyde dans le cermet.

Conclusion générale

La modélisation cinétique de la corrosion en phase gaz d'un cermet a été réalisée pendant cette thèse dans le but d'établir les mécanismes réactionnels mis en jeu conduisant à des lois prédictives de comportement.

Le travail expérimental a consisté dans une première étape en la préparation, par un procédé de métallurgie des poudres, et en la caractérisation du cermet « modèle » 304L/YSZ. Les paramètres du pressage, pression de pré-compactage et pression définitive, ont été optimisés de manière à éviter la fissuration des pastilles et à obtenir le taux de densification maximum. Après frittage, un matériau dense, ayant une densité moyenne de 97 % de la densité théorique, a été obtenu.

Les différentes caractérisations du cermet fritté ont montré un matériau homogène avec une bonne dispersion des grains métalliques dans la matrice zircone, de l'interface jusqu'au centre des pastilles. De plus, une interface bien définie entre les grains de 304L et la zircone a été observée. Une réaction solide-solide entre ZrO_2 et Cr_2O_3 a favorisé la dissolution de la couche de chromine préexistante autour des grains métalliques pendant le frittage.

Une étude cinétique préliminaire a été réalisée sur la poudre de 304L car les études antérieures ont été réalisées sur des solides massifs (plaquettes) de 304L. A notre connaissance, aucune étude cinétique d'oxydation de 304L n'a été faite sur des solides divisés (poudre).

Des analyses par thermogravimétrie (ATG), diffraction des rayons X (DRX), et microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées afin de comprendre le comportement de cette poudre à l'oxydation à 800 °C sous 20 % d'oxygène. Les courbes de prise de masse, obtenues par thermogravimétrie, ont montré un comportement parabolique, l'étape limitante de la croissance de l'oxyde étant la diffusion. Cette étude a montré que l'oxydation de la poudre dépend de la température, de la granulométrie (c'est pourquoi nous avons choisi de travailler par la suite avec uniquement la fraction 75-100 µm de la poudre de 304L), mais la vitesse d'oxydation ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène.

Les caractérisations de la poudre oxydée montrent une croissance externe de la couche de chromine autour des grains métalliques. Cette couche d'oxyde de chrome se développe grâce à la diffusion des cations de chrome en laissant des cavités dans le métal.

Un modèle a été établi en se basant sur l'hypothèse de l'étape limitante, validée au moyen du «test du $\Phi.S_m$ », qui fait appel à la méthode des décrochements. Le modèle nous a permis de décrire l'évolution au cours du temps de la prise de masse et de déterminer la réactivité surfacique de croissance Φ de la couche d'oxyde.

Le modèle présente une bonne corrélation avec les données expérimentales. Une comparaison de la réactivité surfacique de croissance Φ obtenue sur la poudre en géométrie sphérique avec la valeur de k_p obtenue en géométrie plane a été réalisée. La poudre de 304L a le même comportement que celui des plaquettes métalliques.

Le comportement à l'oxydation du cermet modèle élaboré avec la poudre de 304L dispersée dans une matrice de zircone yttriée a été ensuite détaillé. Les courbes de prise de masse du cermet oxydé présentent une allure différente de celles de la poudre d'acier inoxydable. Deux domaines ont été distingués, le premier correspondant à une prise de masse importante au début de la réaction d'oxydation et le second durant lequel la vitesse de prise de masse est faible.

Les expériences de thermogravimétrie ont révélé des courbes cinétiques non reproductibles d'un échantillon à l'autre du même cermet. La méthode de décrochement a permis de valider l'existence d'un régime cinétique contrôlant la vitesse de prise de masse («test du $\Phi.S_m$ ») et l'effet accélérateur de la pression partielle d'oxygène dans le deuxième domaine de prise de masse.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées (MEB, DRX, analyse d'image, spectrométrie Auger) dans le but de définir la nature de la couche d'oxyde formée après oxydation du cermet à 800 °C pendant 6 heures. Le caractère hétérogène de l'oxydation des grains métalliques dans la matrice zircone a été noté, d'où la non reproductibilité des expériences. Par ailleurs, la couche d'oxyde est constituée d'une couche externe d'oxyde mixte fer et chrome et de nodules de Cr_2O_3 se développant vers l'intérieur des grains métalliques. L'oxydation des grains métalliques est accompagnée par des fissurations dans la matrice de zircone yttriée. Ces fissures sont détectées par un couplage de la thermogravimétrie avec l'émission acoustique. Ces émissions, très importantes dans le premier domaine de l'oxydation, sont bien corrélées à la croissance des couches d'oxydes qui provoquent des contraintes dans la matrice. Les grains métalliques, étant dépourvus de la couche native de chromine après frittage, s'oxydent très rapidement grâce à la présence de la zircone yttriée qui joue le rôle de source d'oxygène dès les premiers instants de l'oxydation.

Afin d'expliquer l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse d'oxydation, deux mécanismes en parallèle ont d'abord été envisagés, l'un pour la croissance externe de la couche d'oxyde mixte, et l'autre pour la croissance interne des nodules d'oxyde de chrome. Les lois de variation de la réactivité surfacique de croissance ont été établies en prenant comme étape déterminante la diffusion de lacunes cationiques dans le premier cas (oxyde mixte) et la diffusion d'oxygène aux joints de grains dans le second cas (Cr_2O_3).

Cette étude globale a mis en évidence un comportement inhabituel vis-à-vis de l'oxydation d'un alliage à base de chrome et de fer inséré dans une matrice d'oxyde. Les différences observées proviennent vraisemblablement de l'absence de la couche protectrice de chromine autour des grains métalliques.

L'effet du frittage, et donc le rôle de la couche native de Cr_2O_3 autour des grains métalliques, constitue une perspective de travail intéressante. Nous avons complété cette étude en réalisant une oxydation de la poudre de cermet et d'une pastille de cermet (compactée) non frittée de densité égale à 60 % par rapport à la densité théorique. La Figure 109 présente les courbes de prise de masse pendant l'oxydation en fonction du temps de la poudre de cermet, de la pastille de cermet crue et du cermet fritté.

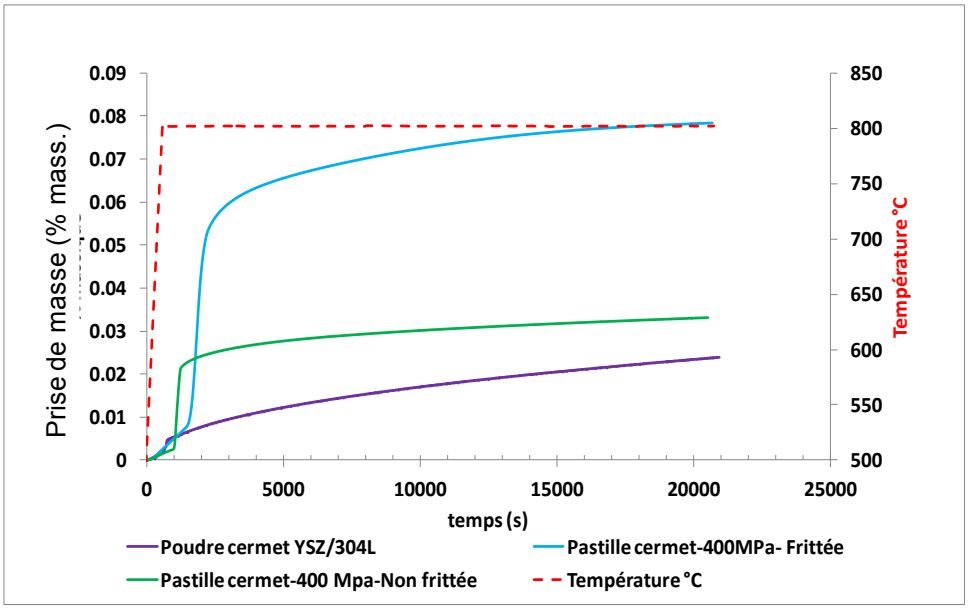


Figure 109. Courbes de prise de masse : poudre cermet (violet), cermet non fritté (vert) et cermet fritté (bleu)

La prise de masse du cermet fritté est plus importante que celle de la pastille de cermet non frittée, la prise de masse de la poudre de cermet étant la plus faible.

La densification du cermet fritté ne limite pas l'oxydation, bien au contraire. L'utilisation d'un cermet poreux apparaît plus satisfaisante sans toutefois expliquer la réactivité importante du cermet cru en tout début de l'oxydation.

Finalement, étant donné que la zircone yttriée favorise l'oxydation initiale du cermet en agissant comme une source d'oxygène, il serait intéressant de tester la résistance à l'oxydation du composite en changeant par exemple la matrice de ZrO_2 stabilisée avec une matrice de MgO. Cette dernière, présentant une conductivité en oxygène faible, devrait conduire à une meilleure résistance à la corrosion.

Une autre perspective intéressante à ces travaux pourrait être l'étude de l'oxydation de cermets poreux, comme par exemple Ni-ZrO_2 ou Ni-CeO_2 utilisés dans les piles à combustibles SOFC en prenant soin de tenir compte du transfert gazeux dans la porosité.

Annexe A : retrait homothétique

La densité des pastilles de cermet est calculée en se basant sur l'hypothèse d'un retrait homothétique.

La densité d'une pastille cylindrique est donnée par :

Équation 49

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{m}{\frac{\pi \times D^2 \times L}{4}}$$

avec ρ la densité, m la masse, v le volume, D le diamètre et L la longueur de la pastille.

Équation 50

$$\rho_0 = \frac{m}{\frac{\pi \times {D_0}^2 \times L_0}{4}}$$

avec ρ_0 la densité initiale, m la masse, D_0 le diamètre initial et L_0 la longueur initiale de la pastille.

Sachant que

Équation 51

$$L = L_0 + \Delta L$$

et

Équation 52

$$D = D_0 + \Delta D$$

avec ΔL et ΔD la variation de la longueur et du diamètre de la pastille.

L'équation de la densité peut donc s'écrire selon l'équation suivante :

Équation 53

$$\rho = \frac{m}{\pi \frac{(D_0 + \Delta D)^2 \times (L_0 + \Delta L)}{4}}$$

Le développement de l'Équation 53 donne :

Équation 54

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1+\frac{\Delta D}{D_0})^2 \times (1+\frac{\Delta L}{L_0})}$$

Si le retrait est homothétique, alors

Équation 55

$$\alpha = \frac{(\frac{\Delta D}{D_0})Final}{(\frac{\Delta L}{L_0})Final}$$

avec α un coefficient donné pour un retrait homothétique.

Nous pouvons donc déduire l'expression de la densité :

Équation 56

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1+\alpha\frac{\Delta L}{L_0})^2 \times (1+\frac{\Delta L}{L_0})}$$

Annexe B : Liste des cermets élaborés et de leurs densités

Cermets		$d_{géométrique}$	$d_{Poussée\ d'Archimède}$	Porosité ouverte
A	1	93,4	96,4	3,0
	2	91,4	95,4	4,0
	3	93,6	96,1	2,5
	4	92,1	96,5	4,4
	5	94,5	95,7	1,2
	6	91,2	96,1	4,9
	7	90,7	95,6	4,9
	8	90,4	93,0	2,6
	9	90,7	96,5	5,8
	10	94,3	97,0	2,7
	11	92,1	96,0	3,9
	12	91,2	95,2	4,0
	13	91,8	96,0	4,2
	14	92,1	96,0	3,9
		92,1 ± 1,3	95,8 ± 0,9	3,7 ± 1,2
B	1	91,2	96,0	4,8
	2	92,0	97,0	5,0
	3	90,8	96,6	5,8
	4	93,0	95,3	2,3
	5	93,0	95,2	2,2
	6	92,0	95,4	3,4
	7	93,2	95,3	2,1
	8	91,0	95,2	4,2
		92,0 ± 0,9	95,7 ± 0,7	3,7 ± 1,4

Annexe C : Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les différentes caractérisations morphologiques et chimiques des échantillons avant et après oxydation ont été réalisées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type JEOL FEG 6500. Afin d'observer les échantillons oxydés sur toute leur épaisseur (couche d'oxyde comprise), des préparations d'échantillons plus spécifiques ont été réalisées.

Les pastilles de cermet et la poudre d'acier inoxydable 304L sont premièrement enrobées ; deux méthodes d'enrobage ont été utilisées suivant la nature de l'échantillon :

- Pastilles : l'enrobage à chaud, qui consiste à faire fondre des granules de résine autour de l'échantillon, l'ensemble étant placé dans un cylindre creux assurant la mise en forme et subissant une pression (290 bar) afin d'éviter d'obtenir une résine poreuse. Il s'agit d'une méthode simple et rapide (10 minutes). *La résine utilisée dans l'enrobage à chaud est une résine époxy.*
- Poudre : l'enrobage à froid, qui ressemble au précédent, et dont la différence réside dans le fait de polymériser la résine (alors à l'état liquide et à température ambiante) autour de l'échantillon plutôt que de la liquéfier en la chauffant. La polymérisation de la résine étant un phénomène assez long, la durée est plus importante que dans le cas de l'enrobage à chaud (environ 30 minutes).

Après enrobage, les échantillons sont polis avec des papiers abrasifs SiC allant de 240 grains/cm^2 à 1000 grains/cm^2 ainsi que des toiles et solutions diamantées de 9 µm à 1 µm.

Entre chacune de ces étapes, l'échantillon est rincé à l'eau, et passé dans un bain à ultrasons afin de désagglomérer tous les résidus de polissage.

Après le polissage, les échantillons sont métallisés avec une couche d'or de 3 nm avec un métalliseur BLAZERS SCD 050.

Annexe D : Microscopie Electronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'obtenir des informations à l'échelle submicronique. L'examen d'une coupe transversale mince nécessite une préparation souvent longue et délicate. La lame mince est observée avec un Microscope électronique à Transmission (MET Philips CM 2000).

Pour préparer l'échantillon, les disques de cermet sont coupés en morceaux dont la dimension (largeur) est inférieure à 1 mm. Un dimpleur (Figure 110-a) est utilisé pour amincir la région centrale du disque à environ 50 µm. Une seconde étape consiste à utiliser un faisceau d'ions GATAN PIPS (*Precision Ion Polishing System*) (Figure 110-b) afin de percer l'échantillon en son centre et d'atteindre sur les bords du trou l'épaisseur requise (quelques micromètres) pour permettre au faisceau d'électrons de traverser l'échantillon. La tension du faisceau ionique est maintenue à 5,0 kV jusqu'à ce que l'échantillon soit perforé. Une fois la perforation atteinte, la tension du faisceau ionique est réduite à 2,5 kV et maintenue pendant 20 minutes. Après cela, la tension est réduite à 1,5 kV et maintenue pendant 20 minutes.

(a)

(b)

Figure 110. Préparation des pastilles destinées au MET : (a) dimpleur et (b) PIPS.

Annexe E : DRX in situ

La DRX in situ est réalisée à l'aide d'un diffractomètre D8 advance de Bruker, utilisant un tube Cu dont le rayonnement est kα = 1,5406 A°.

Le goniomètre (tube des rayons X + système de détection + porte échantillon) est monté en configuration θ/θ : le tube des rayons X et le détecteur (compteur à scintillations) présentent un mouvement symétrique tandis que le porte échantillon reste horizontal en position fixe, évitant la perte de matière durant l'acquisition.

Le diffractomètre est équipé d'une chambre haute température HTK16 d'Anton Paar : un ruban de platine est utilisé comme support d'échantillon chauffant.

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1. Exemples de matériaux composites: (a) du bois vu au microscope optique, (b) un béton armé [2]. 9

Figure 2. Les cermets: composites à particules [1] 10

Figure 3. Coefficient de dilatation thermique de certains matériaux en fonction de la température [23] 11

Figure 4. Diagramme de phase du système Zr-O [28]. 12

Figure 5. Schéma des structures cristallographiques quadratique et monoclinique de la zircone [24] 13

Figure 6. Diagramme de phase binaire du système ZrO_2-Y_2O_3 [33] 14

Figure 7. Schéma d'un atomiseur de poudre [24] 15

Figure 8: Cermet à base cuivre-nickel : (a) phase métallique, (b) phase spinelle, (c) phase monoxyde et (d) porosité [43]....19

Figure 9. Variation de la masse des cermets après une oxydation cyclique à 800 °C [45]. ..20

Figure 10 Image du composite Nickel (2,5 %)/YSZ oxydé à 700 °C pendant 11 heures sous air [8]. 21

Figure 11. Schéma du mécanisme d'oxydation du composite Ni/YSZ [8]....22

Figure 12. Schéma des modes d'oxydation des cermets [46]. 22

Figure 13. Schéma de la cinétique d'oxydation des M(p)-CMC(s) : (a) par diffusion anionique interne, (b) par diffusion cationique externe [46]. 23

Figure 14. Phase austénitique, cubique face centrée [52] 26

Chapitre II

Figure 15. a) Courbe de retrait d'un échantillon en fonction de la température, b) évolution de la densité relative au cours des étapes de densification [65] 35

Figure 16. Observations microscopiques au MEB de la poudre TZ-3Y-E..... 37

Figure 17. Distribution granulométrique de la poudre TZ-3Y-E 37

Figure 18. Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre TZ-3Y-E..... 38

Figure 19. Analyse thermique différentielle de la poudre 304L..... 40

Figure 20. Granulométrie laser de la poudre 304L..... 41

Figure 21. Observations au MEB (a, c et d) de la poudre 304L 42

Figure 22. Analyse DRX de la poudre 304L 43

Figure 23. Granulométrie laser de la poudre du cermet 44

Figure 24. Schéma du montage utilisé pour la mise en forme par compaction uniaxiale [74] 45

Figure 25. Courbe de compression à 250 MPa..... 46

Figure 26. Image du cermet obtenu après pressage à 400 MPa..... 47

Figure 27. Courbe de compression de la poudre de cermet à 400 MPa 47

Figure 28. Densité crue de la pastille de cermet en fonction de la pression..... 48

Figure 29. Schéma du principe de la mesure dilatométrique [74]..... 49

Figure 30. Retrait ($\Delta L/L_0$) en fonction du temps d'une pastille d'acier inoxydable 304L 50

Figure 31. Retrait ($\Delta L/L_0$) en fonction du temps d'une pastille de zircone..... 51

Figure 32. Cermet densifié à 1350 °C, (a) densité (%), (b) vitesse de densification..... 52

Figure 33. Courbe de densification (par poussée d'Archimède) du cermet A fritté à 1350 °C 53

Figure 34. Image 3D par tomographie X du cermet après frittage..... 54

Figure 35. Coupes radiales du (a) cermet A et du (b) cermet B frittés 55

Figure 36. Coupes transverses du (a) cermet A, (b) cermet B frittés.....55

Figure 37. Observations au MEB du (a) cermet A, (b) cermet B frittés 56

Figure 38. Observations au MEB du cermet A fritté (a) et cartographies de zirconium (b), du fer (c) et du chrome (d) 57

Figure 39. Observations au MEB de l'interface métal/zircone dans un cermet A fritté.....58

Figure 40. Observations au MET du cermet A après frittage 58

Figure 41. Diagramme d'Ellingham des différents métaux [69] 59

Figure 42. Diagramme de phase ZrO_2- Cr_2O_3 [75], solution solide (ZrO_2-Cr_2O_3) 60

Figure 43. Diagramme DRX du cermet fritté B.....62

Figure 44. Diagramme de phase Fe-Cr-Ni : α représente la phase ferrite, γ la phase austénite. Le point rouge est celui de l'acier Fe-18Cr-11Ni [78].....62

Figure 45. DRX in situ du cermet fritté B sous hélium 63

Chapitre III

Figure 46. Schéma typique de la cinétique d'oxydation des aciers inoxydables [71]. 68

Figure 47. Schéma représentant les deux modes de croissance d'un oxyde.....68

Figure 48. Les oxydes formés sur une pastille 304L oxydée à 700 °C pendant 240 heures [90].....70

Figure 49. Prise de masse en fonction du temps d'une plaquette de 304L oxydé à 1000 °C sous air [92].....71

Figure 50. DRX après 4h et 20h d'oxydation d'une plaquette de 304L à 1000 °C sous air [92].....72

Figure 51. Images MEB d'une plaquette de 304L oxydée sous air à 1000 °C après (a) 4 heures, (b) 20 heures [92] 72

Figure 52. Cartographie X après 20h d'oxydation sous air à 1000 °C d'une plaquette de 304L [92].....73

Figure 53. Observations au MET du 304L oxydé à 600°C pendant 168h [70] 73

Figure 54. Schéma illustrant la couche d'oxyde (d'épaisseur re-r0) autour d'un grain sphérique d'acier inoxydable 304L, de rayon initial r_0 et de rayon r_e au cours de l'oxydation. 76

Figure 55. Principe du test du ϕS_m : méthode de décrochement. 78

Figure 56: Schéma de la thermobalance TAG 16 de Seteram 80

Figure 57. Protocole d'oxydation de la poudre d'acier inoxydable 304L. 82

Figure 58. Courbes cinétiques d'oxydation de la poudre d'acier inoxydable 304L. 83

Figure 59. Courbes de prise de masse de la poudre 304L et de celle de 304L-T à 800 °C sous 20 % d'oxygène, et le profil de la température en fonction du temps 85

Figure 60. Courbes de prise de masse en fonction du temps de 304L-T (75-100 µm) à différentes températures 86

Figure 61. Courbes de prise de masse de 304L-T (75-100 µm) à différentes pressions partielles d'oxygène et profil de température en fonction du temps. 87

Figure 62. Poudre 304L oxydée à 800 °C 88

Figure 63. Analyse EDX de la poudre 304L oxydée à 800 °C 89

Figure 64. Observations microscopiques au MEB de la poudre 304L-T(0-50µm) (a) et de la poudre 304L-T (75-100 µm) (b), oxydées à 800 °C pendant 6 heures. 90

Figure 65. Observations microscopiques de la fraction 75-100 µm de la poudre 304L oxydée à 800 °C pendant 20 heures. 91

Figure 66. Diffractogramme (DRX in situ) de la fraction 75-100 µm de la poudre 304L après oxydation à 800°C pendant 1, 6, 12, 20 h, au refroidissement, et un diffractogramme obtenu par DRX de la poudre oxydée à 800 °C. 92

Figure 67. DRX avec étalon interne de la P304L F75-100 µm oxydée à 800 °C pendant 20 heures. 93

Figure 68. Observations au MEB de la poudre initiale 304L (a) et la poudre oxydée à 800 °C pendant 6 h (b). 94

Figure 69. Courbe de prise de masse avant et après chaque décrochement en température..95

Figure 70. Résultats du test du ϕS_m pour les décrochements en température de 780 °C à 800 °C à différents pourcentage de prise de masse.....96

Figure 71. Oxydation de la poudre d'acier inoxydable 304L : vitesse expérimentale et vitesse théorique en fonction de S_m 97

Figure 72. Variation de ln Φ en fonction de 1/T (K^{-1}) 98

Figure 73. Illustration de la réaction d'oxydation de la poudre d'acier inoxydable 304L (1^{er} domaine) 105

Chapitre IV

Figure 74. Protocole d'oxydation du cermet 304L/YSZ.....109

Figure 75. Courbes cinétiques d'oxydation à 800 °C de différents cermets A et des disques découpés dans le même cermet A3, courbe en pointillés : température 110

Figure 76. Courbes cinétiques d'oxydation à 800 °C de différents cermets B et des disques découpés dans les même cermets B1 et B3, courbe en pointillés : température.....111

Figure 77. Courbe cinétique d'oxydation à 800 °C du cermet B3 (verte) et courbe de vitesse de prise de masse (rose) 112

Figure 78. Courbes cinétiques d'oxydation de différents cermets B à 700 °C (vert), 800 °C (violet) et 850 °C (rouge).....113

Figure 79. Courbes de prises de masse à 800 °C en fonction du temps pour les décrochements en pression partielle d'oxygène réalisés avec le cermet B6.....114

Figure 80. Résultat des décrochements en pression partielle d'oxygène à 800 °C.....115

Figure 81. Vue globale du cermet A10-2 oxydé à 800 °C pendant 6 heures.....116

Figure 82. Vue globale du cermet A4-1 oxydé à 800 °C pendant 6 heures.....116

Figure 83. Vue globale des cermets B2-1 (a) et B1-1 (b) oxydés à 800 °C pendant 6 heures. 117

Figure 84. Observations des cermets B2-1 (a) et B1-1 (b) oxydés à 800 °C pendant 6 heures 118

Figure 85. Image MEB des cermets A3-2 (a) et B2-1 (b) oxydés avec un faible avancement, à 800 °C sous 20 % d'oxygène. 118

Figure 86. Image MEB des cermets A4-1 (a) et B1-1 (b) oxydés avec un avancement important, à 800 °C sous 20 % d'oxygène 119

Figure 87. Image MEB des cermets B5 (a) et A9 (b) oxydés avec un fort avancement à 800 °C sous 20 % d'oxygène. 119

Figure 88. a) Observations au MEB du cermet A3-2 oxydé (a) et cartographies de l'oxygène (b), du chrome (c) et du fer (d) 120

Figure 89. a) Observations au MEB du cermet A10-1 oxydé (a) et cartographies de l'oxygène (b), du chrome (c) et du fer (d) 121

Figure 90. a) Observations au MEB du cermet B1-1 oxydé à 800 °C pendant 6 heures (a) et cartographies de l'oxygène (b), du chrome (c) et du fer (d) 121

Figure 91. Analyse EDX du cermet B5 oxydé à 800 °C pendant 6 heures 122

Figure 92. Image MEB d'un cermet oxydé à 800 °C pendant 6 heures 123

Figure 93. Image MEB montrant le réseau de fissurations dans la matrice zircone yttriée du cermet oxydé à 800 °C sous 20 % d'oxygène. 124

Figure 94. Schéma du couplage de la thermogravimétrie (TAG 16 Setaram) et de l'émission acoustique (EPA Mistras) 125

Figure 95. Thermogravimétrie associé à l'émission acoustique du cermet pendant l'oxydation sous 20% O_2 à 800°C. 126

Figure 96. Variation de l'amplitude des coups de l'émission acoustique en fonction du temps 127

Figure 97. Forme d'onde et paramètres d'une salve (N° 172) d'amplitude 38 dB (nombre de coups : 58 ; durée 425 µs) 127

Figure 98. DRX du cermet A4 oxydé à 800 °C pendant 6 heures sous 20 % O_2 128

Figure 99. Analyse thermogravimétrie de la pastille frittée de ZrO_2 (TZ-3Y-E) oxydée à 800 °C sous 20 % O_2 pendant 6 heures 129

Figure 100. DRX in situ du cermet B5 130

Figure 101. Analyse par spectrométrie des électrons Auger (AES) de l'interface 304L/YSZ du cermet oxydé 131

Figure 102. Résultats du test « ΦS_m » pour les décrochements en température de 780 °C à 800 °C à différentes prises de masse. 134

Figure 103. Schéma représentant l'oxydation interne du cermet 135

Figure 104. Schéma représentant l'oxydation externe du cermet 137

Figure 105. Corrélation entre données expérimentales et modèle cinétique de croissance. 142

Figure 106. Comparaison des courbes de prise de masse entre la poudre 304L et le cermet oxydés à 800 °C pendant 6 heures sous 20 % O_2 143

Figure 107. Images MEB du cermet oxydé (a) et de la poudre 304L oxydée (b) à 800 °C pendant 6 heures 144

Figure 108. Schéma résumant les différentes étapes d'oxydation du cermet 145

Conclusion générale

Figure 109. Courbes de prise de masse : poudre cermet (violet), cermet non fritté (vert) et cermet fritté (bleu) 149

Annexe

Figure 110. Préparation des pastilles destinées au MET : (a) dimpleur et (b) PIPS. V

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 1. Résumé de l'état de l'art des cermets 17

Chapitre II

Tableau 2. Composition de la poudre TZ-3Y-E 36

Tableau 3. Propriétés physiques de la poudre TZ-3Y-E 36

Tableau 4. Composition de l'acier inoxydable 304L 39

Tableau 5. Propriétés physiques de la poudre d'acier inoxydable 304L 40

Tableau 6. Distribution granulométrique de la poudre d'acier inoxydable 304L après tamisage 41

Tableau 7. Proportions respectives des phases du cermet 44

Chapitre III

Tableau 8. Rappel des différentes études sur l'oxydation du 304L 74

Tableau 9. Distribution granulométrique de la poudre 304L-T tamisée 84

Tableau 10. % massique des éléments présents dans les zones d'analyses chimiques de la poudre 304L oxydée à 800 °C 89

Tableau 11. Valeurs de Φ en fonction de la température 98

Tableau 12. Expressions des constantes des étapes élémentaires du mécanisme d'oxydation de 304L ainsi que les valeurs de leurs coefficients multiplicateurs λ_i 101

Chapitre IV

Tableau 13. Coefficients de rétrodiffusion des éléments du cermet oxydé 123

Tableau 14. Paramètres de la chaîne d'acquisition des ondes acoustiques 125

Tableau 15. Expressions des constantes d'équilibre des étapes élémentaires des mécanismes interne et externe d'oxydation du cermet 139

Bibliographie

[1] J-L. Billoët, *Introduction aux matériaux composites à hautes performances*, Teknea, 1993.

[2] « Matériau composite : définition et explications », *Techno-Science.net*.

[3] L. Berreur, B. de Maillard, et S. Nosperger, « l'industrie française des matériaux composites », 2002.

[4] J. Abenojar, F. Velasco, A. Bautista, M. Campos, J. Bas, et J. Torralba, « Atmosphere influence in sintering process of stainless steels matrix composites reinforced with hard particles », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, 2003.

[5] M. Rosso, « Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 175, 2006.

[6] R. Warren, *Ceramic-Matrix Composites*. Springer, 1992.

[7] J. A. Yeomans, « Ductile particle ceramic matrix composites - Scientific curiosities or engineering materials? », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, 2008.

[8] M. Nanko, M. Yoshimura, et T. Maruyama, « High temperature oxidation of Y_2O_3 partially-stabilized ZrO_2 composites dispersed with Ni particles », *Mater. Trans.*, vol. 44, 2003.

[9] E. Çelik, C. Tekmen, et A. Türk, « The Fabrication of Nickel-Graphite Coatings on Mild Steel Using Plasma-Spray Techniques », *Key Engineering Materials*, vol. 264‑268, 2004.

[10] K. A. Khor et J. Yang, « Rapidly solidified neodymia-stabilised zirconia coatings prepared by DC plasma spraying », *Surface and Coatings Technology*, vol. 96, 1997.

[11] J. Li et P. Xiao, « Joining ceramic to metal using a powder metallurgy method for high temperature applications », *J. Mater. Sci.*, vol. 36, 2001.

[12] J. Q. Li, X. R. Zeng, J. N. Tang, et P. Xiao, « Fabrication and thermal properties of a YSZ–NiCr joint with an interlayer of YSZ–NiCr functionally graded material », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, 2003.

[13] S. Lopez-Esteban, J. Bartolome, C. Pecharroman, et J. Moya, « Zirconia/stainless-steel continuous functionally graded material », *J. European Ceram. Soc.*, vol. 22, 2002.

[14] J. Zhu, Z. Lai, Z. Yin, H. Jeon, et S. Lee, « Fabrication of ZrO_2-NiCr functionally graded material by powder metallurgy », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 68, 2001.

[15] B. Kieback, A. Neubrand, et H. Riedel, « Processing techniques for functionally graded materials », *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, vol. 362, 2003.

[16] E. Celik, I. Birlik, et Y. Karakas, « Synthesis of NiCrAl/MgO–ZrO_2 cermet powders by chemical method for functionally graded coatings », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, 2009.

[17] F. F. Khan, G. Bae, K. Kang, S. Kumar, T. Jeong, et C. Lee, « Development of cermet coatings by kinetic spray technology for the application of die-soldering and erosion resistance », *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, 2009.

[18] O. Gillia et B. Caillens, « Fabrication of a material with composition gradient for metal/ceramic assembly », *Powder Technol.*, vol. 208, n° 2, p. 355‑366, mars 2011.

[19] Y.-G. Jung, S.-C. Choi, C.-S. Oh, et U.-G. Paik, « Residual stress and thermal properties of zirconia/metal (nickel, stainless steel 304) functionally graded materials fabricated by hot pressing », *Journal of Materials Science*, vol. 32, 1997.

[20] M. Wildan, H. J. Edrees, et A. Hendry, « Ceramic matrix composites of zirconia reinforced with metal particles », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 75, 2002.

[21] D. J. Green, *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*. Cambridge University Press, 1998.

[22] Y. Yamada, A. Kawasaki, M. Taya, et R. Watanabe, « Effect of debonding at the phase interface on Youngs modulus of sintered PSZ/Stainless steel composite », *Mater. Trans. JIM*, vol. 35, 1994.

[23] K. K. Chawla, *Ceramic Matrix Composites*. Springer, 2003.

[24] R. Stevens et M. E. Ltd, *Zirconia and Zirconia Ceramics*. Magnesium Elektron Limited, 1986.

[25] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.-M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, et M. Caliez, « Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings », *Aerospace Science and Technology*, vol. 7, 2003.

[26] C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, et A. Rousset, « Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure », *Ceramics international*, vol. 29, 2003.

[27] M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, et J. L. Carpentier, « Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the “composite effect” », *Solid State Ionics*, vol. 80, 1995.

[28] J. Abriata, J. Garcés, et R. Versaci, « The O−Zr (Oxygen-Zirconium) system », *Journal of Phase Equilibria*, vol. 7, 1986.

[29] D. Simeone, D. Gosset, J. L. Bechade, et A. Chevarier, « Analysis of the monoclinic–tetragonal phase transition of zirconia under irradiation », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 300, 2002.

[30] S. Ray, D. Cox, et V. Stubican, « Long-Range Ordering in the System ZrO_2-Y_2O_3 », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 58, 1979.

[31] V. Stubican, « Ordering and Phase-Equilibria in ZrO_2-CaO and ZrO_2-$Y2O_3$ Systems », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, 1978.

[32] P. Duwez, F. H. Brown, et F. Odell, « The Zirconia-Yttria System », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 98, 1951.

[33] H. G. Scott, « Phase relationships in the zirconia-yttria system », *Journal of Materials Science*, vol. 10, 1975.

[34] C. Laberty-Robert, F. Ansart, S. Castillo, et G. Richard, « Synthesis of YSZ powders by the sol-gel method: surfactant effects on the morphology », *Solid State Sciences*, vol. 4, 2002.

[35] S. K. Durrani, J. Akhtar, M. Ahmad, et M. A. Hussain, « Synthesis and characterization of low density calcia stabilized zirconia ceramic for high temperature furnace application », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 100, 2006.

[36] P. Hing et G. W. Groves, « The strength and fracture toughness of polycrystalline magnesium oxide containing metallic particles and fibres », *Journal of Materials Science*, vol. 7, 1972.

[37] J. L. Guichard, O. Tillement, et A. Mocellin, « Alumina-chromium cermets by hot-pressing of nanocomposite powders », *J. European Ceram. Soc.*, vol. 18, 1998.

[38] T. Kawashima et M. Hishinuma, « Thermal properties of porous Ni/YSZ particulate composites at high temperatures », *Materials transactions - JIM*, vol. 37, 1996.

[39] U. Anselmi-Tamburini, M. Arimondi, F. Maglia, G. Spinolo, et Z. A. Munir, « Nickel/Yttria-Stabilized Zirconia Cermets from Combustion Synthesis: Effect of Process Parameters on Product Microstructure », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, 2005.

[40] H. Kondo, T. Sekino, N. Tanaka, T. Nakayama, T. Kusunose, et K. Niihara, « Mechanical and Magnetic Properties of Novel Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia/Ni Nanocomposite Prepared by the Modified Internal Reduction Method », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, 2005.

[41] W. Hu, H. Guan, X. Sun, S. Li, M. Fukumoto, et I. Okane, « Electrical and Thermal Conductivities of Nickel-Zirconia Cermets », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, 2005.

[42] N. Q. Minh, « Ceramic Fuel Cells », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, 2005.

[43] F. Rioult, M. Pijolat, F. Valdivieso, et M.-A. Prin-Lamaze, « High-Temperature Oxidation of a Cu–Ni Based Cermet: Kinetic and Microstructural Study », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, 2006.

[44] C. Honvault, V. Peres, L. Cassayre, P. Chamelot, P. Palau, S. Bouvet, et M. Pijolat, « Oxidation kinetics of a Ni-Cu based cermet at high temperature », *Corrosion Science,* 2012.

[45] S. Molin, M. Tolczyk, M. Gazda, et P. Jasinski, « Stainless Steel/Yttria Stabilized Zirconia Composite Supported Solid Oxide Fuel Cell », *Journal of fuel cell science and technology*, vol. 8, 2011.

[46] M. Nanko, « High-temperature oxidation of ceramic matrix composites dispersed with metallic particles », *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, 2005.

[47] M. Nanko, A. Sakashita, K. Matsumaru, et K. Ishizaki, « Oxidation kinetics of Ni-dispersed MgO composites at elevated temperatures », *Nippon seramikkusu kyokai gakujutsu ronbunshi*, vol. 114, 2006.

[48] M. Nanko, K. Matsumaru, et K. Ishizaki, « Role of Cation Diffusion on High Temperature Oxidation of Metal Dispersed Ceramic Matrix Composites », 2006. .

[49] M. Nanko, D. Maruoka, et Y. Sato, « High-Temperature Oxidation of Y_2O_3-Doped Al_2O_3 Matrix Composites Dispersed with Nano-Ni Particles », *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 9, 2012.

[50] M. F. Stroosnijder, J. D. Sunderkötter, M. J. Cristóbal, H. Jenett, K. Isenbügel, et M. A. Baker, « The influence of yttrium ion implantation on the oxidation behaviour of powder metallurgically produced chromium », *Surface and Coatings Technology*, vol. 83, 1996.

[51] Norme EN 10020, « Norme EN 10020 », 2000. .

[52] E. Robert-Perron, *Contributions à l'amélioration des propriétés mécaniques de pièces fabriquées par métallurgie des poudres ayant subi une opération d'usinage à cru*. Université Laval, 2007.

[53] M. Norell, L. Nyborg, T. Tunberg, et I. Olefjord, « Thickness Determination of Surface Oxides on Metal-Powder by Aes Depth Profiling », *Surf. Interface Anal.*, vol. 19, 1992.

[54] A. Nylund, T. Tunberg, H. Bertilsson, E. Carlstrom, et I. Olefjord, « Injection-Molding of Gas and Water-Atomized Stainless-Steel Powders », *Int. J. Powder Metall.*, vol. 31, 1995.

[55] M. Pijolat et M. Soustelle, « Experimental tests to validate the rate-limiting step assumption used in the kinetic analysis of solid-state reactions », *Thermochimica Acta*, vol. 478, 2008.

[56] E. Breval, Z. Deng, S. Chiou, et C. G. Pantano, « Sol-gel prepared Ni-alumina composite materials », *Journal of Materials Science*, vol. 27, 1992.

[57] V. Peres, *Contribution à l'étude de la dispersion de particules de phases secondaires dans le dioxyde d'uranium polycristallin*. 1993.

[58] A. Chesnaud, F. Karolak, C. Bogicevic, S. Phothirath, C. Estournès, et G. Dezanneau, « Densification par Spark Plasma Sintering (SPS) de matériaux d'électrolytes, difficilement densifiables, pour piles à combustible », *Matériaux & Techniques*, vol. 95, 2008.

[59] G. Bernard-Granger et C. Guizard, « Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification », *Acta Materialia*, vol. 55, 2007.

[60] R. M. German et A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Metal Powder Industries Federation, 1997.

[61] Schatt et K. P. Wieters, *Powder metallurgy: processing and materials*. European Powder Metallurgy Association, 1997.

[62] R. M. German et A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Metal Powder Industry, 1997.

[63] P. Balakrishna, K. P. Chakraborthy, P. S. A. Narayana, et P. Ramakrishnan, « Cracking, end-capping and other defects in pressed ceramic compacts », *Interceram*, vol. 41, 1992.

[64] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, 1re éd. Wiley-Interscience, 1996.

[65] D. Bernache-Assolant et J.-P. Bonnet, *Frittage: Aspects Physico- Chimiques*. Ed. Techniques Ingénieur.

[66] « Tosoh Corporation: The Chemistry of Innovation », *www.tosoh.com*.

[67] L. Montanaro, *Elaboration des poudres céramiques par voie sol-gel: Application au dispersoïde alumine-zircone et à la zircone yttriée*. 1990.

[68] « Powder Selection Guides », *www.hoganas.com*.

[69] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion of Metals*. 1966.

[70] J. Eu Tang, M. Halvarsson, H. Asteman, et J.-E. Svensson, « The microstructure of the base oxide on 304L steel », *Micron*, vol. 32, 2001.

[71] A. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, 2e éd. Wiley-Interscience, 1996.

[72] F. Dabosi, J. C. Colson, et G. Béranger, *Corrosion des matériaux à haute température*, vol. École d'hiver du CNRS, Piau-Engaly, France. Les Ulis: Éd. de Physique, 1987.

[73] J. Tarabay, V. Peres, E. Serris, F. Valdivieso, et M. Pijolat, « Zirconia matrix composite dispersed with stainless steel particles: processing and oxidation behavior », *Journal of the European Ceramic Society, JECS9012*, DOI : 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.11.020.

[74] J.-M. Auger, *Etude de la frittabilité de composites céramique-métal (alumine-acier inoxydable 316L) - Application à la conception et à l'élaboration de pièces multimatériaux multifonctionnelles architecturées*. Ecole nationale supérieure des mines - Saint-Etienne, 2010.

[75] D. A. Jerebtsov, G. G. Mikhailov, et S. V. Sverdina, « Phase diagram of the system: ZrO_2–Cr_2O_3 », *Ceramics International*, vol. 27, 2001.

[76] N. Karimi, F. Riffard, F. Rabaste, S. Perrier, R. Cueff, C. Issartel, et H. Buscail, « Characterization of the oxides formed at 1000 °C on the AISI 304 stainless steel by X-ray diffraction and infrared spectroscopy », *Applied Surface Science*, vol. 254, 2008.

[77] S. K. Ghosh et S. Mondal, « High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel », *Materials Characterization*, vol. 59, 2008.

[78] M. Durand-Charre, *La microstructure des aciers et des fontes: genèse et interprétation*. L'Editeur : EDP Sciences, 2003.

[79] C. Wagner, « The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems », *Acta Metallurgica*, vol. 17, 1969.

[80] L. Groupe, *Corrosion: Théorie de la Cinétique D'oxydation de Wagner, Corrosion Aqueuse, Corrosion à Haute Température, Protection Cathodique*. General Books LLC, 2010.

[81] P. Sarrazin, A. Galerie, et J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique*. EDP Sciences, 2000.

[82] H. Asteman, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, et M. Norell, « Indication of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation During Oxidation of 304L at 873 K in the presence of 10% Water Vapor », *Oxidation of Metals*, vol. 52, 1999.

[83] H. Asteman, J. Svensson, M. Norell, et L. Johansson, « Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High-Temperature Oxidation of 304L ; Effect of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation », *Oxidation of Metals*, vol. 54, 2000.

[84] F. Goutier, S. Valette, A. Vardelle, et P. Lefort, « Oxidation of stainless steel 304L in carbon dioxide », *Corrosion science*, vol. 52, n° 7, p. 2403‑2412.

[85] D. Briggs et M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, 1983.

[86] A. Bautista, F. Velasco, M. Campos, M. E. Rabanal, et J. M. Torralba, « Oxidation Behavior at 900°C of Austenitic, Ferritic, and Duplex Stainless Steels Manufactured by Powder Metallurgy », *Oxidation of Metals*, vol. 59, 2003.

[87] G. Hultquist, M. Seo, et N. Sato, « Selective oxidation of FeCr alloys in the 295-450 K temperature range », *Oxidation of metals*, vol. 25, 1986.

[88] A. Vesel, M. Mozetic, et A. Zalar, « Oxidation of AISI 304L stainless steel surface with atomic oxygen », *Applied surface science*, vol. 200, 2002.

[89] F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, S. El Messki, et S. Perrier, « A new interpretation of the "breakaway" oxidation behaviour observed at high temperature on 304 stainless steel », in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings*, vol. 461‑464, 2004.

[90] A. Bautista, F. Velasco, et J. Abenojar, « Oxidation resistance of sintered stainless steels: effect of yttria additions », *Corrosion Science*, vol. 45, 2003.

[91] H. Asteman, J.-E. Svensson, et L.-G. Johansson, « Evidence for Chromium Evaporation Influencing the Oxidation of 304L: The Effect of Temperature and Flow Rate », *Oxidation of Metals*, vol. 57, 2002.

[92] L. Marot, *Developpement d'un Nouveau Systeme d'Implantation Ionique*. Editions Universitaires Europeennes, 2010.

[93] D. J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals,*, 1re éd., vol. 1. Elsevier Science, 2008.

[94] F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, et S. Perrier, « Effect of yttrium addition by sol-gel coating and ion implantation on the high temperature oxidation behaviour of the 304 steel », *Applied surface science*, vol. 199, 2002.

[95] V. Lepingle, G. Louis, D. Allué, B. Lefebvre, et B. Vandenberghe, « Steam oxidation resistance of new 12%Cr steels: Comparison with some other ferritic steels », *Corrosion Science*, vol. 50, 2008.

[96] H. . Evans, A. . Donaldson, et T. . Gilmour, « Mechanisms of Breakaway Oxidation and Application to a Chromia-Forming Steel », 1999. .

[97] S. C. Tsai, A. M. Huntz, et C. Dolin, « Growth mechanism of Cr_2O_3 scales : oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium », *Materials science & engineering. A, Structural materials : properties, microstructure and processing*, vol. 212, 1996.

[98] E. A. Polman, T. Fransen, et P. J. Gellings, « Oxidation kinetics of chromium and morphological phenomena », *Oxidation of metals*, vol. 32, 1989.

[99] M. Soustelle, *Mécanismes réactionnels et cinétique chimique*, 1 vol. Paris : Hermes science: Lavoisier, 2011.

[100] M. Pijolat et M. Soustelle, « Experimental tests to validate the rate-limiting step assumption used in the kinetic analysis of solid-state reactions », *Thermochimica Acta*, vol. 478, 2008.

[101] F. Kroger et H. Vink, « Relations Between the Concentrations of Imperfections in Solids », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 5, 1958.

[102] M. Schütze, *Corrosion and Environmental Degradation*, 1re éd., vol. 2. Wiley-VCH, 2000.

[103] M. Soustelle et M. Pijolat, « Experimental methods useful in the kinetic modelling of heterogeneous reactions », in *Solid state ionics*, 1997, vol. 95.

[104] K. Surla, F. Valdivieso, M. Pijolat, M. Soustelle, et M. Prin, « Kinetic study of the oxidation by oxygen of liquid Al-Mg 5% alloys », *Solid state ionics*, vol. 143, 2001.

[105] G. Fontaine, « Emissions électroniques et contrastes, Microanalyse et Microscopie électronique à balayage », presented at the Ecole d'été de Saint-Martin d'Hères, 1978.

[106] F. Grosjean, J. Kittel, F. Ropital, E. Serris, et V. Peres, « Couplage analyse thermogravimétrique et émission acoustique pour l'étude de la corrosion haute température », *Spectra Analyse*, n° 279, 2011.

[107] A. Huntz, « Stresses in NiO, Cr_2O_3 and Al_2O_3 Oxide Scales », *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.*, vol. 201, 1995.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : *2013 EMSE 0681*

Jinan TARABAY

PROCESSING AND HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF DENSE Y_2O_3 PARTIALLY STABILIZED ZrO_2 MATRIX COMPOSITE DISPERSED WITH 304L STAINLESS STEEL PARTICLES

Speciality : Process engineering

Keywords : Powder metallurgy process, composite, oxidation, thermogravimetric analysis, jumps method

Abstract :
Ceramic matrix composite dispersed with metallic particles, called M(p)-CMC(s), are being developed for optimizing several functions of industrial components in severe atmospheres at high temperature.
The corrosion of a model M(p)-CMC(s), based on 304L stainless steel and yttrium doped zirconia (304L(p)-ZrO_2(s); 40%/60% in volume) is studied and compared with the oxidation behaviour of the stainless steel powders.
The oxidation behaviour of the model 304L(p)-ZrO_2(s) composite produced by powder metallurgy, studied by means of the thermogravimetry under 20 % O_2 in helium at 800 °C, is presented. The composite oxidation behaviour is not the used stainless steel one.
Oxidation curves show a fast increase in mass gain followed by slow one for the composite material. SEM observations and Auger spectroscopy measurements of the oxidized composite indicate an outward complex Cr and Fe rich oxide layer whereas Cr_2O_3 nodules are observed to nucleate and develop inward.
For 304L stainless steel powder, the shape of the mass gain curve is parabolic, in agreement with a diffusion controlled oxidation. SEM observations of oxidised powder and in situ XRD measurements at 800 °C under oxygen show an external growth of Cr_2O_3 oxide layer, as described in the literature.
The low resistance to oxidation of the composite (compared to the powder) in the initial period seems to be due to the properties of the zirconia/metallic particles interface obtained after the sintering process. Under reducing conditions, the initial Cr_2O_3 layer reacts with zirconia matrix. TEM observation of the “as sintered” interface between the metallic particles and the ceramic shows no chromia layer. After oxidation, many cracks connected to the oxidized 304L particles can be observed in the zirconia matrix. Sudden changes in oxygen partial pressure during experiments reveal an accelerating effect of the oxygen pressure. An oxidation mechanism is proposed.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : *2013 EMSE 0681*

Jinan TARABAY

ELABORATION ET ETUDE DE L'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE D'UN CERMET DENSE CONSTITUE DE PARTICULES D'ACIER INOXYDABLE 304L DISPERSEES DANS UNE MATRICE DE ZIRCONE YTTRIEE

Spécialité: Génie des procédés

Mots clefs : composite, métallurgie des poudres, oxydation, thermogravimétrie, méthode des décrochements

Résumé :

Les cermets, nommés M(p)-CMC(s), « Ceramic Matrix Composite dispersed with Metallic Particles », sont prometteurs dans les applications à haute température.

Un cermet modèle (304L-YSZ) constitué de 40 % vol. de particules d'acier inoxydable 304L dispersées dans une matrice de zircone partiellement stabilisée à l'yttrium a été préparé par métallurgie des poudres. Les échantillons de cermet ont été pressés et densifiés par frittage naturel à 1350 °C en atmosphère réductrice contenant 10 % d'hydrogène dans l'argon. Les cermets frittés sont homogènes et possèdent une densité voisine de 97 % par rapport à la densité théorique.

Une étude cinétique basée sur l'hypothèse de l'étape limitante, a été réalisée afin de proposer un mécanisme et un modèle d'oxydation du cermet modèle.

Dans un premier temps, l'oxydation de la poudre d'acier inoxydable a été étudiée sous oxygène à 800 °C. Les expériences d'oxydation sous He (80 %)-O_2 (20 %) ont été conduites par thermogravimétrie. Conformément à la littérature, la cinétique d'oxydation de la poudre suit un régime de diffusion. Une couche d'oxyde à base de chrome à croissance externe est observée.

En revanche, la cinétique d'oxydation du cermet modèle est différente de celle de la poudre d'acier inoxydable. Un fort gain de masse est observé dès l'introduction de l'oxygène au début du palier isotherme. Pendant le palier isobare, la prise de masse est lente et n'est pas régie par la diffusion. La caractérisation des cermets oxydés permet d'identifier la nature des couches d'oxyde formées autour des particules d'alliage. Des nodules riches en chrome apparaissent tout d'abord à l'intérieur du métal. Puis une couche d'oxyde à base de chrome et de fer se forme par croissance externe. La matrice de zircone ne limite pas la diffusion de l'oxygène vers le métal. Elle se fissure sous l'action des contraintes mécaniques induites par le changement de volume des particules d'acier inoxydable pendant l'oxydation.