HAL
open science

Création de surfaces poreuses sur des aciers inoxydables par réduction d'oxydes sous H2 à haute température

Valentin Badin

To cite this version:

Valentin Badin. Création de surfaces poreuses sur des aciers inoxydables par réduction d'oxydes sous H2 à haute température. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. NNT : 2016PSLEM009 . tel-01417122

HAL Id: tel-01417122

https://pastel.hal.science/tel-01417122

Submitted on 15 Dec 2016

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

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

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Création de surfaces poreuses sur des aciers inoxydables par réduction d'oxydes sous H_2 à haute température

Ecole doctorale n°364

Sciences Fondamentales et Appliquées

Spécialité Sciences et Génie des Matériaux

COMPOSITION DU JURY :

M. Fabrice PATISSON
Professeur
PEE, Mines Nancy
Rapporteur

M. Yves WOUTERS
Professeur
SIMaP, Université Grenoble Alpes
Rapporteur

M. Pedro DOLABELLA PORTELLA
Professeur
BAM, Berlin
Président

M. Evelyne DARQUE-CERETTI
Maître de Recherche
CEMEF, Mines ParisTech
Directeur de thèse

M. Pierre FORET
Ingénieur
Linde
Examinateur

Soutenue par Valentin **BADIN**
le 14 Mars 2016

Dirigée par
Evelyne DARQUE-CERETTI

A mon père

*« L'homme qui doit vanter ses mérites sait que personne ne le fera à sa place » **

*Robin Hobb, L'Assassin royal, tome 3 : La Nef du crépuscule

Remerciements

Contrairement aux publications dans des revues scientifiques, il n'y a qu'un seul nom d'auteur pour un tapuscrit de thèse. Et bien que celui-ci soit l'acteur principal de ce long projet, peu nombreux sont ceux qui peuvent avoir la prétention d'y être parvenu en solitaire. En ce qui me concerne, c'est même tout l'inverse. Je me dois donc de rendre hommage aux nombreuses et indispensables personnes qui m'ont soutenu ou aidé.

Je commencerai donc par la personne avec qui tout a commencé et terminé : Evelyne Darque-Ceretti. Merci infiniment pour m'avoir fait confiance, soutenu et guidé tout au long de ces quatre années au Cemef. Je suis ton dernier thésard et j'espère avoir fait honneur à ce titre !

Je dois bien sûr également remercier Linde AG, pour avoir financé ces travaux mais surtout Pierre Forêt et Entela Diamanti, qui ont encadré ce projet à Munich. Leur tolérance vis-à-vis de mes suggestions et leur sympathie furent inestimables. J'espère que nos avancés auront des échos futurs au sein de Linde. Yavuz Kovan et Aria Panzou-Pepe, stagiaires chez Linde, ont été d'une aide cruciale pour la réalisation de nombreuses expériences. Leurs travaux ont largement participé aux réussites de cette étude. Heike Plebuch, technicienne au sein de Linde également, a réalisé de nombreuses coupes d'échantillons d'une qualité rare. Je lui dois donc un grand merci pour les superbes vues optiques qui en découlent.

Il me faut aussi remercier avec chaleur les ingénieurs et techniciens du Cemef qui m'ont formé ou aidé à réaliser les diverses caractérisations. Tout d'abord Suzanne Jacomet, sans qui je n'aurai jamais obtenu ces magnifiques clichés MEB de surfaces poreuses. Sa patience et sa bienveillance ont dû être loués dans de très nombreux tapuscrits. Je remercie aussi Gabriel « Gabi » Monge pour tout son temps accordé aux analyses DRX. Merci aussi à Frédérique Georgi pour sa formation sur l'XPS mais également ses nombreux conseils. Enfin, un dernier merci à Cyrille Collin pour son aide sur la préparation d'échantillons.

Il faut également que je remercie Ludovic Bellot-Gurlet du LADIR à Paris, pour son aimable collaboration à l'une des pierres angulaires de mes caractérisations : la spectrométrie Raman.

Matthieu Horgnies et Lafarge, pour leur aide précieuse sur les expériences de porosimétrie au mercure. Je remercie aussi Matthieu pour avoir été mon co-auteur et d'à ce titre, m'avoir prodigué d'excellents conseils de rédaction.

Je remercie bien sûr chaleureusement Marc Aucouturier pour son aide motivé par une grande curiosité scientifique. Ses conseils ont été précieux à tant de reprises que je ne peux les énumérer. Je remercie aussi Patrice Lehuédé, du C2RMF, pour son aide sur des grandissements MEB tout à fait spectaculaires.

Je tiens à remercier Fabrice Patisson et Yves Wouters pour avoir aimablement accepté de rapporter ce travail mais également Pedro Dolabella Portella pour avoir eu la gentillesse de présider mon jury de thèse.

Enfin, mes camarades. Lucas pour avoir partagé un bureau et une cafetière pendant trois ans. L'inénarrable Bodi sans qui ces années de thèse et ces pauses déjeuner auraient été tellement plus longue. Mais également les deux Guillaume, Valentine, Steph, Max, Ghislain et tant d'autres. Ce fut de très belles années.

Un dernier mot, pour ma famille. Il paraît qu'on ne la choisit pas. Alors, je dois juste avoir de la chance…

Sommaire

Introduction 1

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique 3

1.1. Oxydation à haute température des aciers inoxydables 4
1.1.1 Généralités 4
1.1.2 Mécanismes 4
1.1.2.1 Protection par l'oxyde de chrome : couche passive 4
1.1.2.2 Breakaway 6
1.1.2.3 Couche semi-passive 7
1.1.3 Paramètres influents 8
1.1.3.1 Composition 8
1.1.3.2 Température et durée de traitement thermique 11
1.1.3.3 Environnement 12
1.2 Réduction gazeuse 13
1.2.1 Réduction des oxydes de fer 13
1.2.2 Réduction en phase gazeuse et cinétiques 16
1.2.3 Mécanismes et morphologies 18
1.2.4 Applications à d'autres oxydes 24
1.3 Synthèse du chapitre 1 25

Chapitre 2 : Techniques expérimentales 27

2.1 Matériaux 28
2.2 Préparation des échantillons 30
2.3 Conditions expérimentales 32
2.2.1 Oxydation 32
2.2.2 Réduction 35
2.4 Techniques de caractérisation 37

Chapitre 3 : Etape d'oxydation 43

3.1 Aciers austénitiques 44
3.1.1 Résultats 44
3.1.1.1 Cas 1 : wüstite 44
3.1.1.2 Cas 2 : magnétite 49
3.1.2 Discussion 52
3.2 Acier ferritique 54

3.2.1 Résultats 54
3.2.2 Discussion 68
3.3 Comparaison 70
3.4 Aciers duplex 72
3.5 Synthèse des résultats du chapitre 3 74

Chapitre 4 : Etape de réduction 75

4.1 Aciers austénitiques 76
4.1.1 Observations générales 76
4.1.1.1 Morphologies 76
4.1.1.2 Analyse de la matière 82
4.1.2 Influence du temps 89
4.1.3 Influence de la température 97
4.1.4 Compréhension du phénomène 102
4.2 Aciers ferritiques 106
4.2.1 Observations générales 106
4.2.1.1 Morphologies 106
4.2.1.2 Analyse de la matière 110
4.2.2 Influence du temps 112
4.2.3 Compréhension du phénomène 120
4.3 Synthèse des résultats du chapitre 4 121

Conclusion générale et perspectives 122
Références 124
Annexe 1 130

Notation des échantillons

n-Ox(*v*%-*t*)-Red(*t*)

- *n*

n la nuance d'acier A, F ou D pour Austénitique, Ferritique ou Duplex

- Ox(*v* %-*t*)

Les paramètres d'oxydation avec *v* le pourcentage de vapeur d'eau dans le flux d'argon et *t* le temps d'oxydation. La température est toujours de 1100 °C

- Red(*t*)

Les paramètres de réduction avec t le temps de réduction. Température de 1100°C sauf mention dans la parenthèse (900 °C dans ce cas)

Abréviations

MEB : Microscope électronique à balayage

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy (analyse dispersive en énergie)

SE : Secondary Electron (détecteur électron secondaire)

XPS : Spectrométrie photoélectronique X

DRX : Diffraction par rayons X

BSE : Backscattered Electron (détecteur électrons rétrodiffusés)

RBS : Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

FEG : Field Emission Gun (canon à émission de champ)

EBSD : Electron Backscatter Diffraction (Diffraction d'électrons rétrodiffusés)

OPS : Solution de silices colloïdales

MO : Microscope optique

Introduction

Pendant la mise en forme de l'acier inoxydable, la surface s'oxyde fortement. Pour retirer cette couche d'oxyde appelé calamine, le procédé communément employé est l'étape de décapage à l'acide. Au début des années 1990, afin de limiter la perte de matière et l'emploi d'agent corrosif puissant, une alternative a été testée au sein de Linde AG. Il s'agissait d'employer de l'hydrogène pur à haute température pour réduire cet oxyde. Contrairement au décapage standard, la surface présentait en fin de traitement de nombreux pores micrométriques. Cette découverte est restée inutilisée au sein de l'entreprise jusqu'en 2006 lorsqu'il a été décidé de reprendre l'étude sur ces nouvelles surfaces.

Obtenir une surface poreuse sur des aciers inoxydables revêt de nombreux intérêts [Dum13]. En premier lieu, cela signifie une surface spécifique augmentée. Cette caractéristique a pour avantage potentiel d'améliorer les échanges avec les flux : transfert thermique, catalyse de réaction, etc. A titre d'exemple, si de telles surfaces s'avéraient plus performantes pour les échangeurs de chaleur, ces derniers seraient susceptibles d'être de taille réduite ou de présenter un meilleur rendement.

D'autres applications potentielles pourraient également découler de la modification de la topographie de surface tels que de meilleures propriétés d'adhésion. Pour que ces possibilités deviennent un jour industriellement viables, une maîtrise approfondie et une compréhension du procédé sont nécessaires.

Pour ce faire, Linde contrôle désormais le procédé en deux étapes distinctes :

- Une oxydation de la surface de l'acier inoxydable sous atmosphère contenant de la vapeur d'eau.
- Une réduction sous H_2 à haute température (de l'ordre de grandeur de 1000 °C) des surfaces préalablement oxydées. Lors de cette réduction, des pores sont formés.

A l'amorce des présents travaux de thèses, les connaissances réunies par Linde sur le procédé étaient principalement empiriques [Hul11], c'est-à-dire qu'il était possible d'obtenir des surfaces poreuses de façon répétable avec des paramètres d'oxydation et de réduction connus et expérimentalement optimisées. Le mécanisme de formation des pores était quant à lui inconnu.

En outre, les surfaces poreuses formées étaient uniquement analysées après traitement. Elles se révélaient riches en fer et perdaient donc les propriétés de résistance à la corrosion de l'alliage inoxydable sous-jacent, ce qui représente un problème pour toutes applications en environnement aqueux. La formation des pores intervient par la réduction des oxydes précédemment générés. Il est donc aussi nécessaire d'étudier les oxydes formés par cette première étape du procédé.

Ces travaux de thèses, étendus à deux nuances d'aciers au lieu d'une initialement, ont eu pour objectifs de répondre à plusieurs questionnements :

- Quels sont les oxydes formés pendant l'étape d'oxydation ?
- Quel est l'impact des paramètres d'oxydation sur ces couches d'oxydes ?
- Est-il possible de conserver la résistance à la corrosion de l'alliage ?
- Comment se forment les pores et par quels mécanismes ?
- Quelle est l'influence des paramètres de réduction sur la morphologie des pores ?

Pour ce faire, les travaux qui ont été menés pendant ces trois années ont été synthétisés en quatre chapitres dans ce tapuscrit. Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique des domaines abordés. Une première partie consiste en la présentation des divers éléments impactant l'étape d'oxydation : morphologies possibles, rôle des différents paramètres, etc. Dans une seconde partie, la littérature sur la réduction des oxydes de fer est présentée. En effet, c'est en se basant sur ce domaine d'étude proche du phénomène observé dans le cadre de ce travail que certaines réponses ont été obtenues. Le second chapitre présente les matériaux et méthodes utilisés. En particulier la préparation des échantillons, les paramètres d'oxydation et de réduction et enfin les techniques d'analyses utilisées sont abordés.

Le troisième chapitre est consacré aux travaux sur l'étape d'oxydation, d'abord pour les nuances austénitiques puis pour la nuance ferritique. Les travaux sur la nuance ferritique ont été abordés à la suite des possibilités offertes par l'étude bibliographique. En effet ces aciers sont capables de s'oxyder en épaisseur tout en conservant une forte proportion de chrome, élément clé de la résistance à la corrosion. Ces travaux visent à comprendre quelles sont les morphologies et compositions possibles d'oxydes et leur intérêt pour l'étape de réduction.

Le quatrième et dernier chapitre concerne l'étude de l'étape de réduction. De nouveau découpé en deux parties : la première pour les austénitiques puis la seconde pour le ferritique car la formation de pores sur des oxydes différents engendre des morphologies finales très différentes. Ce chapitre présente donc les surfaces obtenues, l'influence des paramètres et la compréhension du phénomène étudié. Le mémoire se termine par des conclusions générales et présente des perspectives académiques et industrielles.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Le procédé tel que nous l'étudions dans le cadre de cette thèse ne semble pas avoir fait l'objet d'études antérieures dans la littérature. Cependant, il fait appel à deux phénomènes bien distincts : l'oxydation à haute température des aciers inoxydables et la réduction gazeuse d'oxydes. Ce premier chapitre s'intéresse donc à dresser un portrait des connaissances existantes pour chacun des phénomènes.

Nous avons vu dans l'introduction que la première étape consiste en l'oxydation à haute température d'aciers inoxydables afin de générer une couche d'oxydes en épaisseur. Cette étape n'étant pas maîtrisée théoriquement par l'industriel à l'amorce de la thèse, l'étude bibliographique commence donc par un inventaire des scénarii observables dans ce type de phénomène ainsi que l'influence des paramètres mis en jeu. Elle permettra ainsi de servir de guide pour la partie expérimentale afin de contrôler les couches d'oxydes formées.

La seconde étape consiste en la réduction de la couche d'oxyde précédemment formée. Une fois la formation des couches d'oxydes maîtrisée, il est apparu un domaine d'étude pour lequel il a été possible de se référer, afin de comprendre le processus de création des pores. Ce domaine est la réduction du minerai de fer. En effet, l'obtention de fer poreux par la réduction gazeuse de minerai a été observée il y a plusieurs décennies. Ce sous-chapitre est donc consacré aux études qui ont été faites sur ce sujet voisin, partiellement adapté à notre cas.

1.1 Oxydation à haute température des aciers inoxydables

Cette première section vise à connaître les différents scénarii et morphologies possibles lors de la formation d'oxydes sur les aciers inoxydables. L'influence des paramètres sur l'obtention de telle ou telle morphologie sera également discutée. Ceci permettra de mieux contrôler les couches d'oxyde en termes d'homogénéité, composition et structure avant réduction.

1.1.1 Généralités

La corrosion à haute température, autrement appelée corrosion « sèche » est l'oxydation produite par des gaz à haute température sur un matériau métallique. Le terme haute température s'applique généralement au-delà de 400 °C mais les études se portent plus volontiers entre 600 °C et 1200 °C pour le cas des aciers inoxydables. Dans cette gamme de température, l'alliage résistant à la corrosion à température ambiante perd ses propriétés.

L'acier inoxydable tient en effet son nom de sa capacité, contrairement au fer pur et aux aciers au carbone, de résister à la corrosion dans un environnement ambiant. Cette capacité provient de sa composition, composée au minimum de 13 % massique de chrome pour être considéré comme inoxydable. Comme on peut le voir sur le diagramme d'Ellingham-Richardson (**figure 1.1**), l'enthalpie libre de formation $\Delta G°$ du couple chrome / oxyde de chrome est plus négative que chacun des couples concernant les oxydes de fer, et ceci quelle que soit la température.

L'oxyde de chrome Cr_2O_3 (également appelé chromine) est plus stable. Le chrome va donc s'oxyder préférentiellement au fer à la surface de l'alliage. De plus, l'oxyde de chrome est dit passivant dans la mesure où, par ses propriétés d'étanchéité et de faible diffusivité, il empêche l'oxydation ultérieure du matériau. Pour que cette couche se forme, il faut cependant que la présence de chrome dans le volume soit suffisante pour diffuser vers la surface. Ceci explique le prérequis des 10 % en composition massique de cet élément.

1.1.2 Mécanismes

Dans cette sous-partie sont abordés les différents mécanismes observables lors de l'oxydation d'aciers inoxydables, en cas d'exposition à une atmosphère corrosive à haute température.

1.1.2.1 Protection par l'oxyde de chrome : couche passive

Lorsque la température s'élève au-delà de plusieurs centaines de degrés, nombre d'alliages inoxydables conservent leur propriété acquise à température ambiante.

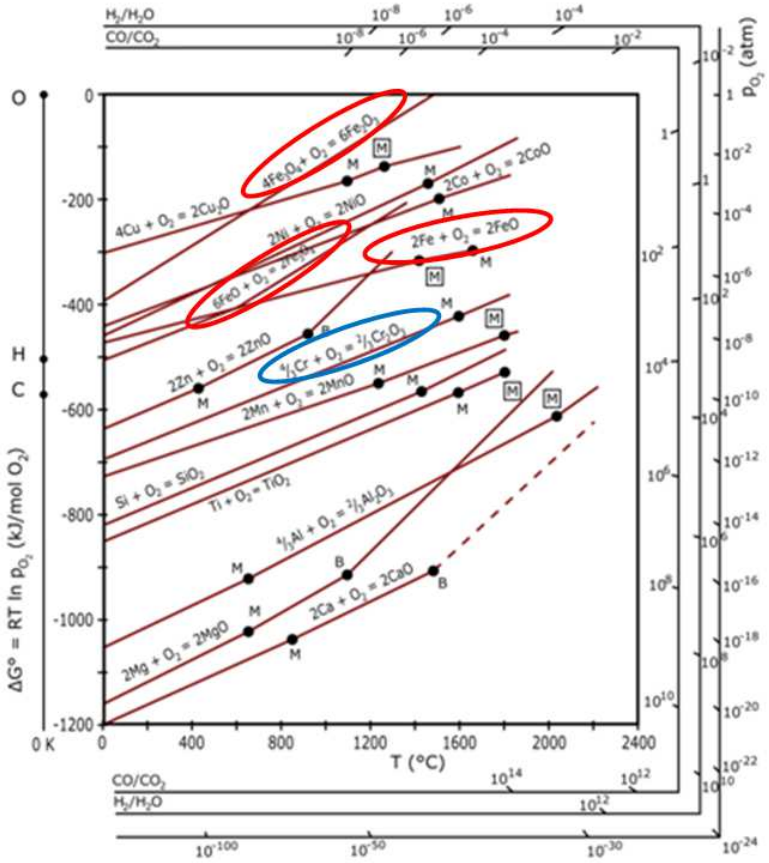


Figure 1.1 [Ell44]: Diagramme d'Ellingham-Richardson présentant l'enthalpie libre standard de formation d'oxydes à partir d'un état moins oxydé (métal ou oxyde inférieur) en fonction de la température et de l'équilibre en vapeur d'eau.

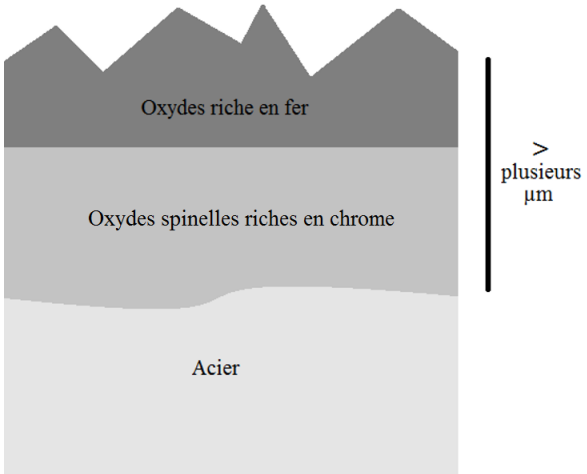


Figure 1.2 : Schéma de la surface d'un oxyde de type breakaway sur un acier inoxydable.

En effet, comme vu sur le diagramme d'Ellingham-Richardson, à toute température le chrome s'oxyde préférentiellement. Il est donc normal que, lorsque les conditions ne sont pas trop corrosives en termes de température ou de composition atmosphérique, notamment en présence de vapeur d'eau, les propriétés de passivation soient conservées. C'est d'ailleurs pourquoi ces aciers sont souvent utilisés dans de telles conditions [Han10, Ghe12].

1.1.2.2 Breakaway

Quand les conditions d'oxydation deviennent trop sévères pour que la mince couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 protège l'alliage, un phénomène brutal apparaît : l'oxydation catastrophique, ou encore « breakaway » en anglais, schématisé **figure 1.2.** Ce phénomène présente plusieurs caractéristiques :

- Un épaississement rapide de l'oxyde sur plusieurs microns
- Une constitution spécifique :
  - Une couche interne d'oxydes, souvent de type spinelles, riches en chrome obtenus par croissance interne, souvent mélangés au volume et dû à la diffusion des anions (O^{2-}) [Han10]
  - Une ou plusieurs couches d'oxydes, riches en fer, obtenues par croissance externe dues à la diffusion des cations $Fe^{2+/3+}$ notamment. Ces couches externes peuvent potentiellement se décoller.

Les causes d'un tel comportement peuvent être multiples :

- La première cause que l'on peut aborder est la rupture mécanique représentée **figure 1.3**. En effet, lors de la croissance de l'oxyde de chrome, il peut y avoir localement des pertes d'adhérence entre l'oxyde formé et l'alliage sain sous-jacent. De cette perte de contact peut s'en suivre une rupture partielle de la couche qui engendre une mise en contact de l'atmosphère oxydante avec la zone appauvrie en chrome sous-jacente [Mac04, Per04]. En effet le chrome fourni pour former le Cr_2O_3 vient à manquer pour le reformer. Le chrome restant étant insuffisant, le fer commence également à s'oxyder [Sae12] pour former des nodules.
- Une autre cause potentielle [Riq04] est la trop forte augmentation de la diffusivité des atomes de fer aux très hautes températures telles que supérieures à 1000 °C, en particulier sous atmosphère contenant de la vapeur d'eau [Han10, Ess08]. Les atomes de fer, trop mobiles pour la couche passive, finissent par s'oxyder. Les paramètres influant sur la formation d'un tel mécanisme seront présentés plus loin (section 1.1.3) mais peuvent tous se résumer en la mise en échec de la couche passive.

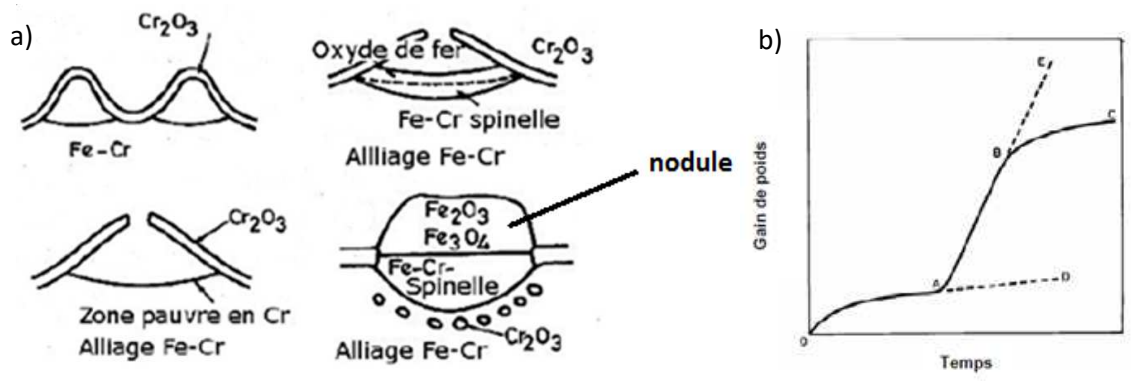


Figure 1.3 [Gob06] : a) Schéma du mécanisme de Breakaway par rupture de la couche protectrice par perte d'adhérence. b) Différence de comportement cinétique en fonction du mécanisme. 0 – A pour la protection par la chromine ; A – B pour le breakaway; B - C pour la régénération de la chromine après breakaway; A - D chemin alternatif si pas de breakaway; B - C chemin alternatif si poursuite de l'oxydation catastrophique après breakaway.

1.1.2.3 Couche semi-passive

Dans un dernier scénario, il existe une alternative à la couche passive et au breakaway : la couche semi-passive. C'est ce scénario, plus rarement observé, qui a été notre source du travail sur les aciers ferritiques. Dans cette configuration, contrairement à la couche passive généralement nanométrique, il y a un épaississement de la couche de Cr_2O_3 sur plusieurs microns [Ess07, Ham07, Bra12]. Cet épaississement peut être accompagné par la présence de manganèse sous la forme de spinelles [Ham07, Han05, Gon08, Iss12a, Ngu13]. C'est le cas **figure 1.4** dans un exemple sur des aciers inoxydables à la composition riche en chrome. La cinétique de réaction est donc plus lente que lors du breakaway, mais se poursuit au-delà de la passivation.

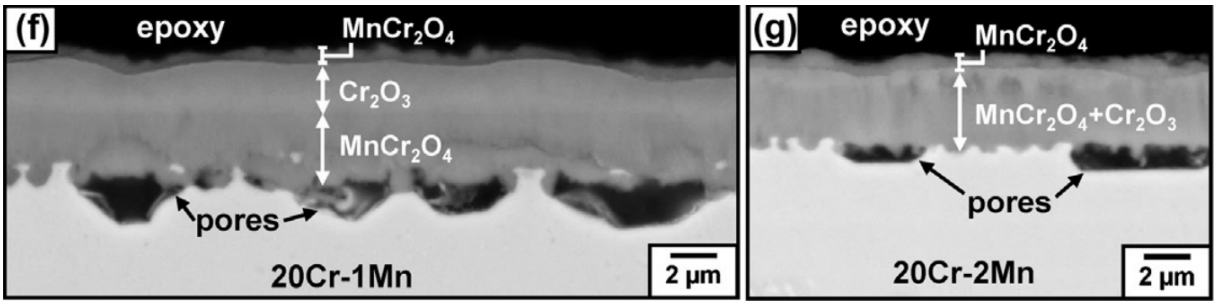


Figure 1.4 [Ngu13] : Un exemple de couche semi-passive. Coupes sur un alliage (f) Fe–20Cr–1Mn et (g) Fe–20Cr–2Mn oxydé sous Ar + 20% CO_2 à 818 °C pendant 240h.

1.1.3 Paramètres influents

Le scénario emprunté par l'oxydation dépend de nombreux facteurs. Cette sous-partie présente donc l'impact de chacun et le scénario qu'il favorise.

1.1.3.1 Composition

- Principaux éléments d'alliages et structures

Les aciers inoxydables sont principalement composés de fer et de chrome. Ils sont également généralement pauvres en carbone afin de limiter la corrosion intergranulaire [Ted71]. La teneur en chrome est la principale source de résistance à la corrosion [Lac90, Gob06, Oth09]. Un alliage trop faiblement allié sera donc faiblement résistant à l'oxydation de type breakaway lorsque les conditions extérieures deviennent plus corrosives. Lorsque les deux éléments principaux sont les seuls en présence, la structure atomique de l'alliage est celle du fer pur : c'est à dire cubique centrée (phase α). Ce sont les aciers ferritiques.

Lorsqu'il existe un apport conséquent en nickel, de l'ordre de 10 % massique, la structure devient cubique à face centrée. Ce sont les aciers austénitiques (phase γ). Les éléments tels que le nickel qui favorisent cette phase sont appelés « gammagènes » tandis que ceux favorisant la phase ferritique sont appelés « alphagènes ». Les domaines de stabilités de la phase α et γ sont représentés **figure 1.5** en fonction de la température et de la composition en chrome et nickel.

La maille atomique de l'austénite est plus dense. La conséquence est la plus faible diffusivité du chrome dans l'alliage austénitique à haute température par rapport à l'alliage ferritique **figure 1.6**. Au-delà de 600 °C, la capacité du chrome à venir régénérer la couche passive (tel qu'après rupture mécanique par exemple) est donc plus grande pour les alliages ferritiques.

La différence de comportement peut être observée **figure 1.7**. où l'apport de 10% de Ni est la seule différence entre les deux essais. Dans le cas de l'alliage ferritique, l'oxyde de chrome protège l'acier, alors que dans le cas de l'alliage austénitique, on remarque le breakaway.

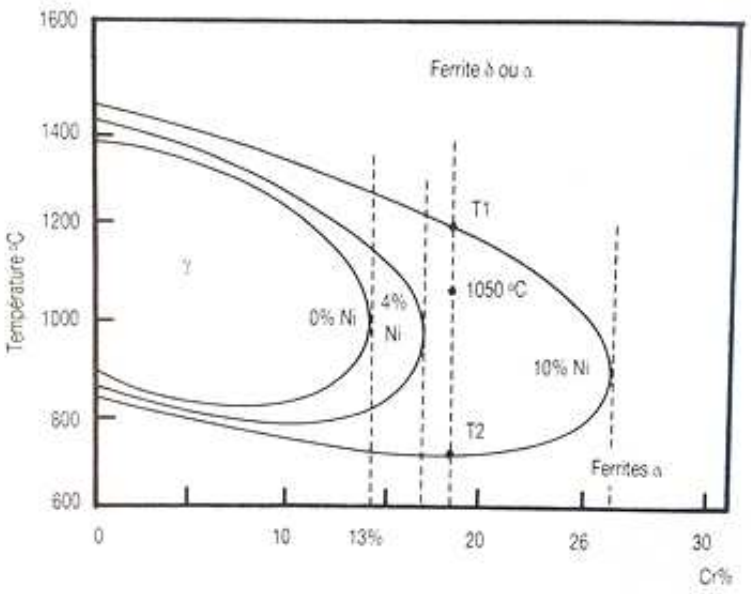


Figure 1.5 [Lac90]: Influence du nickel sur l'extension de la boucle γ des alliages ternaires Fe-Cr-Ni.

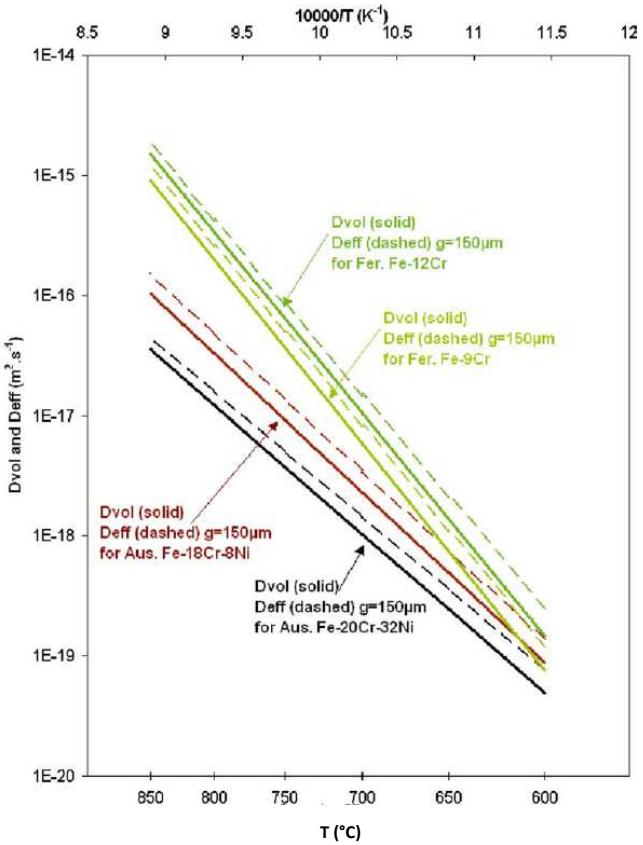


Figure 1.6 [Per04] : Coefficient de diffusion du chrome suivant la loi d'Arrhenius pour des alliages ferritiques (en vert) et austénitiques (en rouge et noir).

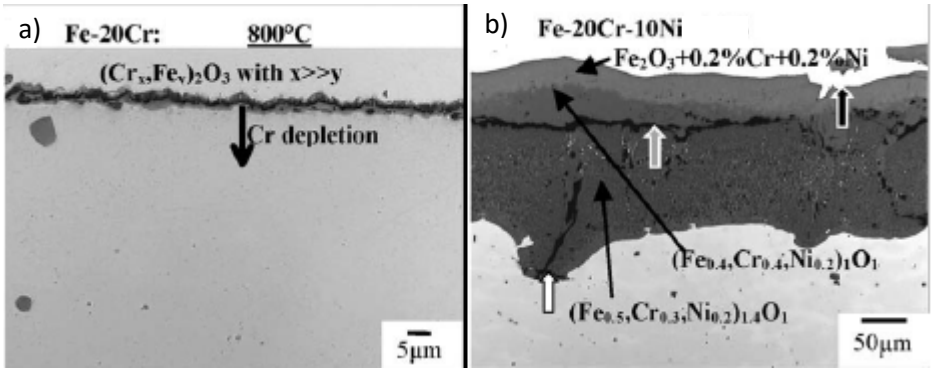


Figure 1.7 [Per04] : a) Nuance ferritique. B) Nuance austénitique. Mise en évidence de la différence de comportement à traitement équivalent (100 × 1h à 800 °C sous air + 10% vapeur d'eau). Les flèches épaisses indiquent des sites d'intérêt pour les observations de l'auteur.

Enfin, lorsque l'apport en nickel est plus important (de l'ordre de 20%), l'alliage présente la particularité de présenter la coexistence des phases ferritique et austénitique : ce sont les aciers inoxydables duplex. Dans ce cas de figure, les zones ferritiques se comportent de la même façon que des alliages ferritiques et les zones austénitiques comme des alliages austénitiques. Comme on peut le voir sur la **figure 1.8**, dans certaines conditions, on peut donc observer à la fois le breakaway et la couche semi-passive sur un même échantillon. Les zones austénitiques résistent mieux en premier lieu, puis sont sujettes au breakaway pour une durée de traitement plus longue, tandis que les zones ferritiques ne changent pas de mécanisme d'oxydation car la couche semi-passive résiste mieux une fois sa prise d'épaisseur initiale.

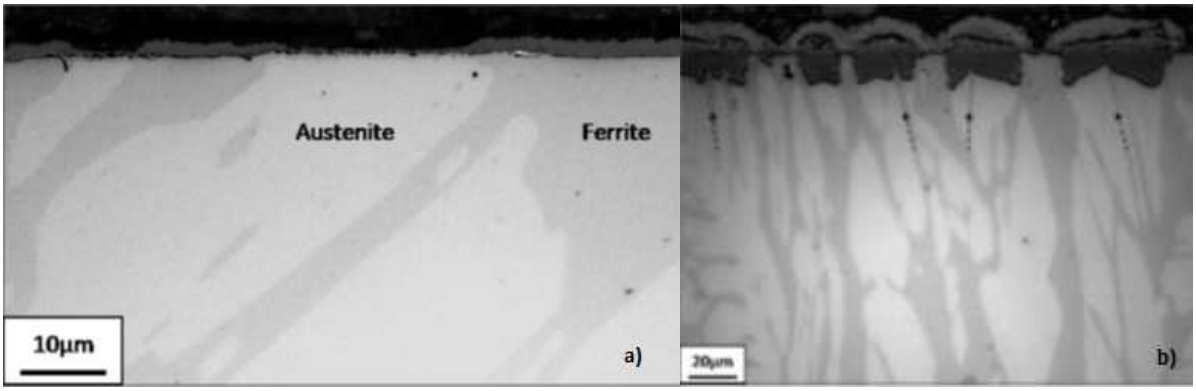


Figure 1.8 [Jep09] : Acier duplex oxydé à 1000 °C sous produits de combustion (propane) simulés. a) 1heure. b) 2 heures.

- Additifs

Au-delà des principaux éléments constituant l'alliage, de nombreux éléments chimiques sont rajoutés dans la formulation jusqu'à hauteur de quelques pourcents en général. Ces éléments sont utiles pour améliorer les propriétés mécaniques, mais ils ont également des conséquences sur le comportement à l'oxydation.

Le plus notable est le silicium. Quasi omniprésent dans les aciers inoxydables à hauteur d'environ 1% massique, le silicium accroît sensiblement la résistance à la corrosion à haute température. En créant un film mince de silice amorphe entre l'oxyde de chrome et le volume, il sert de barrière de diffusion et donc ralentit l'épaississement de la couche [Atk81, Gob06, Iss12b]. Cependant, avant cela, il accélère les premiers stades d'oxydation du chrome [Jep09].

Vient ensuite le manganèse. Il forme des oxydes de type spinelles tel que $(Mn,Cr)_3O_4$ qui viennent modifier le comportement à l'oxydation. Sous atmosphère contenant de la vapeur d'eau, il est protecteur car il transforme une partie de l'oxyde de chrome, sujet à la volatilisation (voir section 1.1.3.3), en un oxyde qui ne se volatilise pas [Hol09, Ham07]. Il est donc au cœur de la couche semi-passive.

Le titane et le niobium jouent un rôle indirect : ils sont alphagènes et favorisent la phase ferritique [Iss12b]. Ils permettent à ce type d'alliage de ne pas souffrir d'un changement de phase à haute température comme vu sur la **figure 1.5**. Permettre à haute température à l'alliage ferritique de rester sous cette forme permet de préserver ses propriétés de plus forte diffusion du chrome, et donc de résistance à la corrosion aux très hautes températures.

1.1.3.2 Température et durée de traitement thermique

De façon générale, la température et la durée de traitement font évoluer le comportement à l'oxydation de l'acier de la même façon : plus elles sont élevées, et plus la couche d'oxyde s'épaissit. Un des objectifs pour l'industriel étant évidemment la notion de coût, pour accélérer la vitesse d'oxydation, les longues durées, tels que la centaine d'heure ou plus, souvent observées dans la littérature ne sont donc pas considérées. Pour les temps plus courts, afin d'obtenir des oxydes en épaisseur suffisante, il faut donc élever la température pour obtenir une cinétique suffisante.

1.1.3.3 Environnement

L'atmosphère qui environne la réaction joue un rôle majeur. En particulier, elle doit contenir un élément oxydant tel que le dioxygène, l'eau ou encore le CO_2. Comme nous le verrons dans le chapitre 2, l'étude d'oxydation s'est effectuée dans un mélange d'argon et de vapeur d'eau. Ce mélange est le plus prompt à déclencher la croissance rapide d'un oxyde.

En effet, l'influence de la vapeur d'eau est fondamentale à plus d'un titre. De façon générale, plus sa proportion est importante dans le gaz oxydant, plus l'oxydation se fait vite ou brutalement ce qui peut notamment favoriser le breakaway [Sau08, Gob06, Han10, Ess07, Oth09, Wei09].

Au-delà de 1000 °C, la vapeur d'eau permet la formation de composés volatils du chrome tel que $CrO_2(OH)_2$ favorisant sa volatilisation [Ast02, Sau08, Ess08, Han10, Yam03]. D'autre part, H_2O est un meilleur oxydant que O_2 car les ions OH^- diffusent plus facilement que les ions O_2^- [Ghe12, Ess08, Han10].

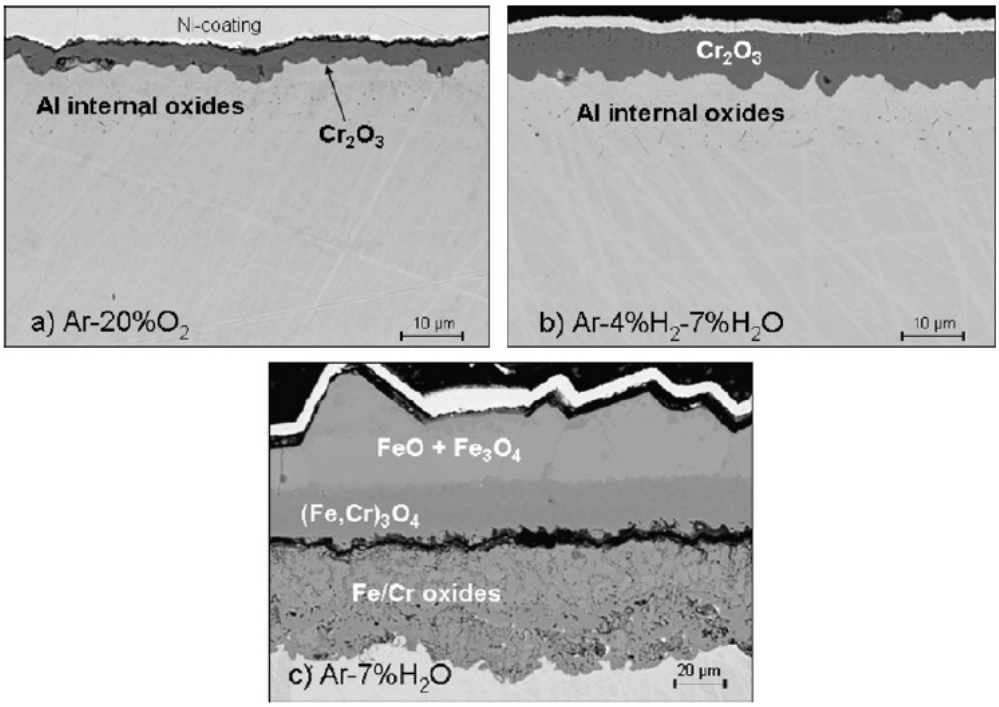


Figure 1.9 [Ess07] : Image MEB de coupes sur un alliage ferritique Fe-20%Cr oxydé 72h à 900 °C sous différentes atmosphères. a) et b) Couche semi-passive. c) Breakaway.

Les oxydations les plus rapides se font en absence d'oxygène dans le mélange Ar + H_2O. La **figure 1.9** illustre cette observation. L'alliage ferritique, dans les cas a et b présente une couche semi-passive tandis qu'en cas de vapeur d'eau uniquement, il y a breakaway. Cette figure permet également d'illustrer le fait que la structure

n'est pas une garantie de tel ou tel mécanisme d'oxydation. En effet, un même alliage ferritique peut présenter les différents mécanismes, y compris le breakaway selon les conditions d'oxydation.

Enfin, la taille des grains est un facteur d'influence. La diffusion aux joints de grains étant plus grande, une taille de grains plus petite serait à même d'améliorer la diffusion du chrome et donc la régénération de la couche passive [Pen05].

1.2 Réduction gazeuse

Comme dit dans l'introduction de ce chapitre, l'obtention de porosité par la réduction de couches d'oxydes sur les aciers inoxydables n'est pas un phénomène qui semble avoir été étudié. Cependant, les résultats obtenus lors de l'étude de l'étape d'oxydation ont permis de situer à partir de quels oxydes la porosité se forme. Ces observations ont permis de cibler le domaine de la littérature concernant la réduction des oxydes de fer qui elle-même découle des études sur la réduction du minerai de fer. En effet, lorsque les alternatives pour obtenir du fer par voie directe à partir du minerai ont été cherchées au milieu du XXème siècle, les tests de réduction gazeuse par CO et H_2 ont rapidement conduit à l'observation de pores au sein des minerais réduits.

Les propriétés de la porosité qui motivent ces études ne sont généralement pas un objectif mais un phénomène d'intérêt afin d'optimiser le rendement de la réduction du minerai en accélérant le processus.

1.2.1 Réduction des oxydes de fer

Nous le verrons dans le chapitre 3, les oxydes externes observés dans cette étude sont souvent composés d'oxyde de fer en raison du phénomène de breakaway. C'est pourquoi le domaine de la réduction du minerai de fer est très proche de notre sujet d'étude. Il convient donc dans un premier temps de présenter les oxydes de fer et leur réduction en phase gazeuse.

Le fer peut être oxydé en II+ ou III+. Les oxydes peuvent se trouver sous trois formes différentes :

- La wüstite $Fe_{(1-y)}O$

La wüstite est la forme la moins oxydée, essentiellement composé de Fe^{2+}. Il s'agit d'un oxyde non-stœchiométrique car la wüstite FeO n'existe généralement pas sous cette forme pure. Les lacunes neutres en lieu et place de certains ions Fe^{2+} sont

compensées par des ions Fe^{3+} à proximité pour respecter l'électro-neutralité. Sa structure est celle du NaCl, deux réseaux cubiques à faces centrées entremêlées.

- La magnétite Fe_3O_4

La magnétite est composé d'une association de deux Fe^{3+} et d'un Fe^{2+} dans une structure spinelle inverse.

- L'hématite Fe_2O_3

L'hématite est composée de Fe^{3+} dans une structure rhomboédrique (type corindon). C'est la forme la plus oxydée du fer. Elle est le composé principal du minerai de fer.

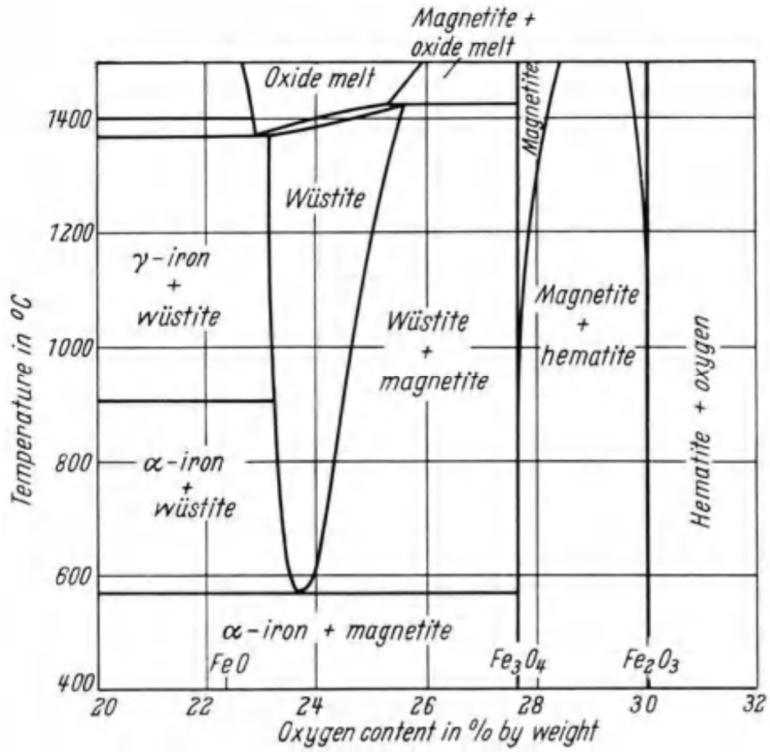


Figure 1.10 [Von71]: Diagramme fer-oxygène. Domaine de stabilité des différents oxydes.

L'équilibre entre ces oxydes peut se retrouver dans le diagramme fer-oxygène **figure 1.10**. On peut constater qu'en dessous de 570 °C, la wüstite n'est pas stable. Aux températures utilisées dans le procédé de notre étude lors de la réduction (900 °C et 1100 °C), ce problème ne se pose pas et le chemin de réduction de l'hématite vers le fer métallique est comme suit :

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{(1-y)}O \rightarrow Fe$$

La réaction d'un oxyde de fer vers son état métallique par le dihydrogène est le suivant :
$Fe_nO_m + m\ H_2 \rightarrow n\ Fe + m\ H_2O$

En partant de l'hématite, on peut décomposer chaque étape ainsi :

- $3\ Fe_2O_{3(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 2\ Fe_3O_{4(s)} + H_2O_{(g)}$
- $Fe_3O_{4(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 3\ Fe_{(1-y)}O_{(s)} + H_2O_{(g)}$
- $Fe_{(1-y)}O_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Fe_{(s)} + H_2O_{(g)}$

C'est-à-dire qu'en partant de l'hématite vers le fer métallique, on passe par chaque formulation d'oxyde du plus au moins oxydé. Cette observation peut se retrouver sur la **figure 1.11** représentant un tube contenant de l'hématite et réduit à une unique extrémité.

La dernière étape de la réduction, c'est à dire la réduction de la wüstite en fer est la plus importante car elle est la plus lente d'un point de vue cinétique. Cela signifie que c'est elle qui dicte la durée de la réaction. Lors de cette étape, il y a réduction progressive du y de $Fe_{(1-y)}O$ avant formation des premiers germes de fer métallique autour d'un y de 0,05 ou moins [Hay11]. Hayes rapporte également que plus le y est grand, et plus la réaction se fait rapidement. La réaction ralentit donc à mesure que l'on se rapproche de la stœchiométrie (y tend vers 0).

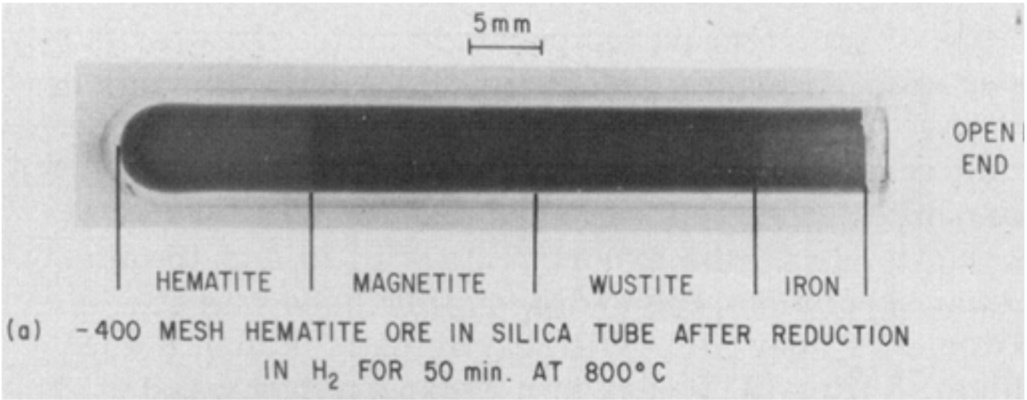


Figure 1.11 [Tur71a] : Réduction unidirectionnelle d'un bâton cylindrique d'hématite.

D'autres phénomènes sont à mentionner. Vers 900 °C, il y a un ralentissement de la réaction dont les auteurs [Pra96, Gab72] estiment l'origine venant de la transformation cristalline du fer à cette gamme de température : la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ consomme une partie de l'énergie thermique apportée et donc implique un ralentissement anormal.

De façon général, les auteurs rapportent que plus la température augmente, et plus les pores sont gros [Mat90, Tur71b]. Les tests de porosité au mercure tendent à démontrer que les pores sont essentiellement interconnectés [Tur71b].

1.2.2 Réduction en phase gazeuse et cinétiques

Afin de présenter la réduction gazeuse du minerai de fer, il convient donc de faire appel aux études sur la cinétique de la réaction. Au contraire de l'étude des morphologies des pores et leur mécanisme de formation, ce champ d'investigation a au contraire fait l'objet de nombreuses études [Von71, Pra96, Tur71a, Tur71b, Tur72, Mou83, Moo98, Dev05]. Des observations essentielles sont à en retirer.

Pour que la réaction se produise, c'est à dire que le dihydrogène transforme peu à peu l'oxyde de fer en fer métallique, plusieurs phénomènes se produisent à chaque instant, dictant la cinétique de réaction. Cette réaction est une réaction hétérogène gaz-solide dont les étapes sont résumées ci-après et représentés **figure 1.12**.

1. Le transport externe du gaz réactif (dans notre cas H_2) vers la surface (oxyde)
2. Le transport du réactif par diffusion dans les pores
3. L'adsorption chimique du réactif sur la surface
4. La réaction chimique (transformant l'oxyde en métal)
5. La désorption du produit de la réaction (H_2O dans notre cas)
6. Le transport par diffusion du produit dans les pores
7. Le transport externe du produit

Les phases 2 et 6 peuvent se faire par diffusion dans le solide si la réaction chimique a formé une couche dense sans former de pores, ce qui ralentit notablement le processus, puisqu'il n'y a plus contact direct entre le réactif et l'oxyde.

Selon la géométrie du matériau (diamètre des particules dans le cas de la réduction de billes de minerai de fer par exemple), la nature des gaz, la température ou encore la réaction chimique, chacune de ces étapes peut être limitante en terme de cinétique et donc impacter le mécanisme de formation.

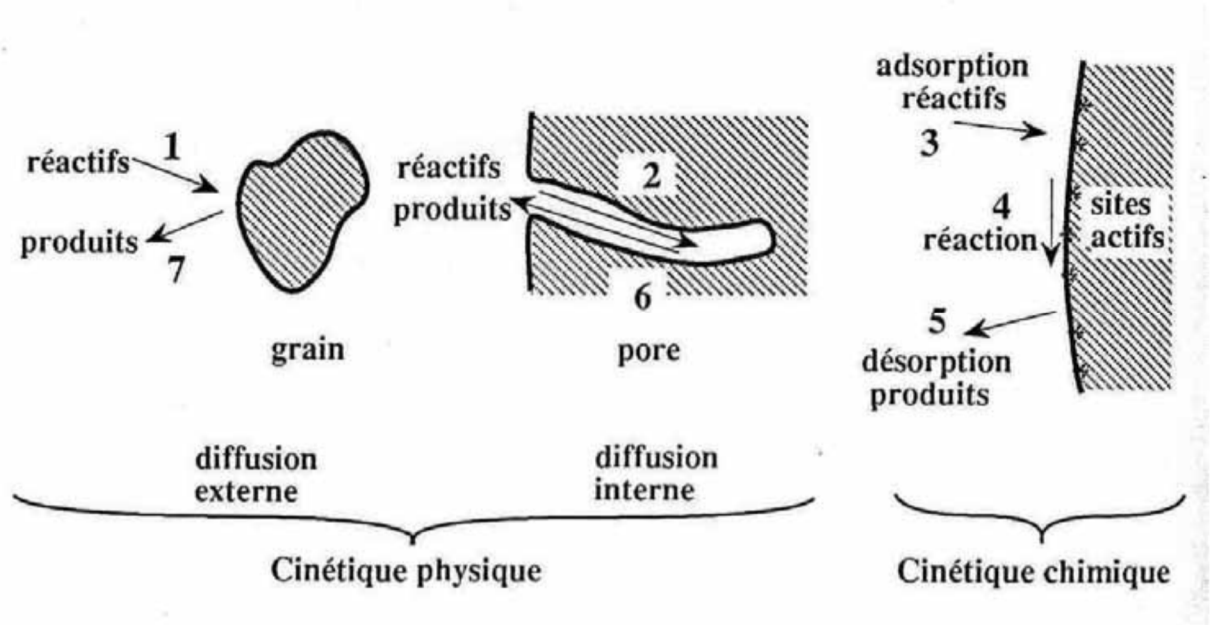


Figure 1.12 [Sca94] : Schéma d'une réaction hétérogène gaz-solide et ses différentes étapes.

Nous retiendrons parmi les conclusions de ces études :

- La vitesse de réaction diminue avec le temps
    - Ce qui s'explique par les étapes 2 et 6 prenant de plus en plus de temps
- Les étapes 2 et 6 en phase gazeuse dans les pores peuvent être limitantes pour des billes de minerai dont le diamètre est d'un ordre de grandeur supérieur au mm [Tur71a]. Ce cas est éloigné de notre étude puisque les couches d'oxydes que nous observons, comme nous le verrons chapitre 3, ne dépassent pas les 50 µm d'épaisseur.
- Les étapes 1 et 7 ne devraient pas être limitantes non-plus, de par les débits de gaz utilisés (voir chapitre 2).
- Les étapes limitantes qui nous concernent sont donc les 3, 4 et 5. La diffusion des étapes 2 et 6, si elle est en phase solide, peut également jouer un rôle.
- Plus la température s'élève, plus la réduction se passe rapidement pour chaque étape et donc de façon générale [Dev05]. Sauf comme vu en section 1.2.1 pour la réduction des oxydes de fer autour de 900 °C. Moukassi et al. [Mou83] ont également observés un ralentissement entre 700 et 900 °C dû à la formation de couche de fer dense ralentissant la réaction.
- De nombreuses études ont également ciblé la réduction par un autre réducteur universel : CO. Ces études s'accordent à dire qu'au-delà de 800 °C il y a une nette différence de cinétique entre les deux gaz à l'avantage de H_2 [Tur72, Pra96, Ran13]. C'est-à-dire que la réduction se passe beaucoup plus rapidement tandis que les mécanismes de formation des pores (voir section 1.2.3) sont similaires [Mat90]. L'emploi de H_2 n'étant pas un problème pour l'industriel, les temps de traitements largement inférieurs pour un effet

équivalent et la production d'eau en sortie de réaction au lieu du dioxyde de carbone, ont donc occulté l'intérêt de tester le CO.

- Il est également rapporté que plus les pores sont gros, et plus la réaction est ralentie. Ce qui peut s'expliquer par la diminution de la surface de réaction et le chemin plus grand à faire par la diffusion solide.
- La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère réductrice ralentit fortement la réaction. Ce qui s'explique par le fait que l'eau est le produit de la réaction et donc limite le contact et l'adsorption chimique du H_2 en surface. Plus la pureté en H_2 est grande et plus la réaction s'opère vite de manière général. D'où l'usage de H_2 pur dans le cas de ce travail.
- Chaque étape de la réduction d'un oxyde de fer vers son oxyde moins oxydé, ou vers le fer métallique, est susceptible de former de la porosité.

1.2.3 Mécanismes et morphologies

Les premières apparitions d'explications du mécanisme d'apparition des pores remontent à la moitié du XXème siècle par C. Wagner [Wag52] et sont dorénavant communément acceptées par la majorité des auteurs [Von71, Nic79, Hay10, Ran11, Wag08, Dev05]. Le mécanisme proposé ici est celui de la transition wüstite vers le fer métallique. Comme il s'agit de l'étape limitante d'un point de vue cinétique, c'est celle qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études. Bien que le mécanisme soit valable pour d'autres oxydes non-stœchiométriques, comme nous le verrons dans la section 1.2.4, il est ici présenté pour le cas de la wüstite.

Quelle que soit la morphologie formée, la réaction de base se passe ainsi :

1) La réaction chimique ayant lieu en surface est la suivante :

$$H_2 + O^{2-} + 2\ Fe^{3+} + \text{切} \rightarrow H_2O + 2\ Fe^{2+}$$

où 切représente une lacune

Il y a d'abord chimisorption du dihydrogène en surface. Un O^{2-} de la surface de l'oxyde réagit avec le gaz adsorbé pour former de l'eau. Pour conserver la neutralité, il y a réduction de deux ions Fe^{3+} en Fe^{2+} et la disparition de la lacune.

2) En surface, il en résulte une diminution de l'écart à la stœchiométrie y qui crée un gradient de concentration en Fe^{2+}, comme en lacune, vis-à-vis du cœur de l'oxyde. Cela entraîne leur migration réciproque par échanges successifs entre les lacunes et les ions Fe^{2+} dans le réseau cristallin. Ces diffusions sont représentées sur le schéma **figure 1.13**.

3) Au fur et à mesure de la réaction, le *y* devient trop faible, ce qui engendre une sursaturation de fer à la surface.

4) Lorsque l'activité du fer sursaturé devient suffisante, il y a germination de fer métallique puis croissance des germes.

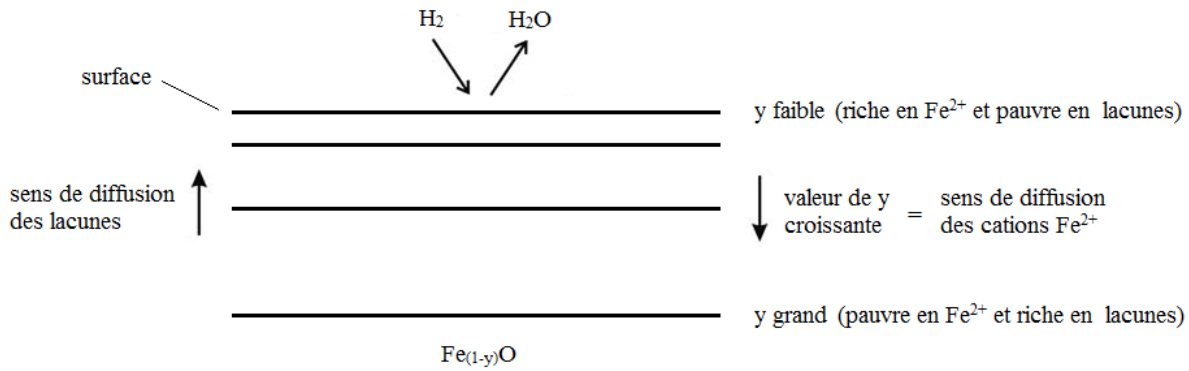


Figure 1.13 : Schéma d'un oxyde plan pendant la réduction. Les différents niveaux représentent les iso-concentration en ions Fe^{2+}.

Il y a donc deux phénomènes qui vont entrer en compétition : la réduction de l'oxyde d'une part, et la germination de fer et sa diffusion en surface d'autre part. De cette compétition vont naître différentes morphologies qui dépendront des paramètres environnementaux tels que la température et la composition de l'atmosphère réductrice. Dans un article sous forme de bilan des morphologies, mécanismes et leurs critères d'obtention, Hayes [Hay10] propose les quatre morphologies possibles pour un métal non-stœchiométrique à la suite d'une réduction gazeuse. En effet, il reprend ici des schémas qu'il avait déjà utilisés auparavant dans des travaux antérieurs sur les oxydes de fer [St.J82, St.J84a, St.J84b, Mat90]

- Morphologie (non-poreuse) : dense

Si la réduction de l'oxyde se fait plus lentement que la germination du fer et sa diffusion surfacique, il y a formation d'une couche dense de fer métallique. Cette couche dense ralentit très fortement la réaction car il n'y a plus contact direct entre le gaz réducteur et l'oxyde. La diffusion dans le solide étant beaucoup plus lente qu'en phase gazeuse à travers des pores, cela bloque généralement la réduction à ce stade. Ce type de morphologie est représenté **figure 1.14.a**.

- Morphologie (poreuse) : dense avec éclatement

Dans certains cas, il se peut qu'il y ait diffusion du gaz réducteur à travers la couche dense. Le produit de la réaction, c'est-à-dire H_2O vient former des bulles qui vont disloquer la couche dense. Cette rupture de protection permet au gaz réducteur de se retrouver à nouveau en contact avec l'oxyde et de recommencer le processus. Ce cas est reporté dans la **figure 1.14.b** et **1.14.c**.

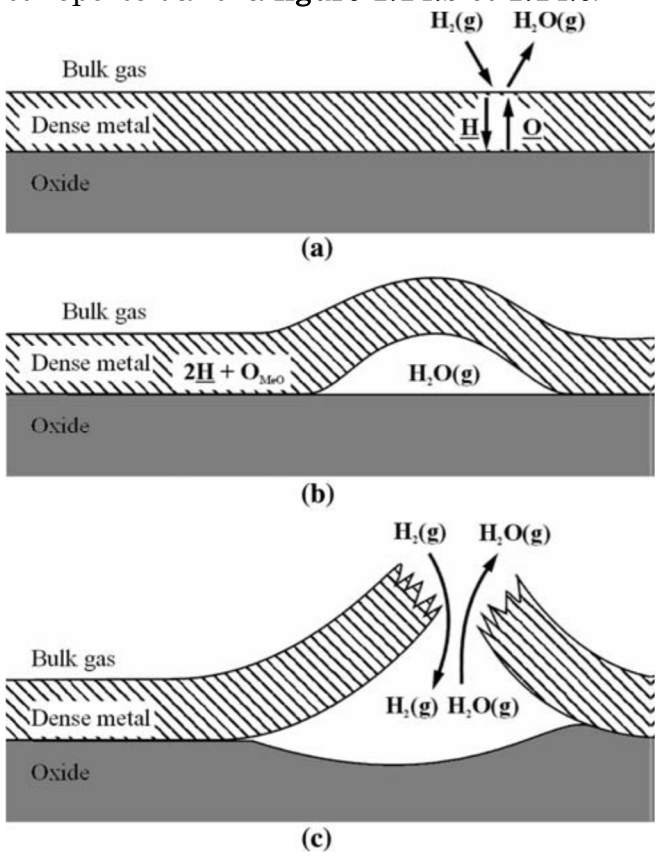


Figure 1.14 [Hay10] : Illustration schématique de (a) une couche dense de métal sur une surface d'oxyde plan. (b) and (c) formation de pores par rupture successive de la couche de métal. Mécanisme discontinu.

Si la germination et la diffusion du fer n'est pas plus rapide que la réaction de réduction de l'oxyde, il y a alors formation d'un pore par l'accroissement d'une instabilité. Ce phénomène est présenté schématiquement **figure** 1.15.

Nous avons vu **figure** 1.13 qu'il y a diffusion des lacunes vers la surface pour compenser la réaction de réduction ainsi qu'une diffusion des ions Fe^{2+} en sens inverse. Les lacunes diffuseraient toutes perpendiculairement à la surface si la couche d'oxyde était parfaitement plane, ce qui n'est pas le cas. En effet, la surface comprend inévitablement des défauts surfaciques tels que de petites cavités qui vont provoquer une diffusion latérale. Cette diffusion latérale va diminuer rapidement la concentration en ion Fe^{2+} à ces endroits précis (y faible).

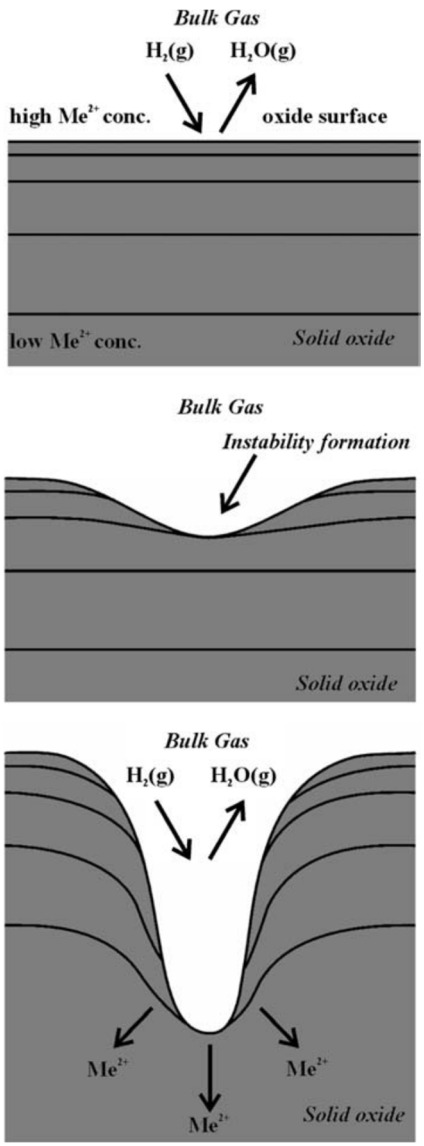


Figure 1.15 [Hay10] : Formation d'une instabilité se transformant en pore.

Or comme nous l'avons vu dans la section 1.2.1, plus y est faible et plus la réduction s'opère rapidement. Cela a pour conséquence d'accroître localement la cinétique de réaction, ce qui a pour effet d'accroître l'instabilité jusqu'à former des pores.

Ces instabilités se propagent car la réduction de l'oxyde est, au minimum au moins aussi rapide que la formation de germes de fer. Il existe deux morphologies qui découlent de ces instabilités :

- Morphologie (poreuse) : dendritique

Dans le cas où la réaction de réduction est plus rapide que la germination du fer, il y a formation de pores dendritiques tels que dans la **figure 1.16**. Il y a, dans ce cas-ci, croissance des pores en amont de la formation de fer. Le fer germe donc alors que l'oxyde est déjà réduit en recouvrant les parois des pores déjà formés.

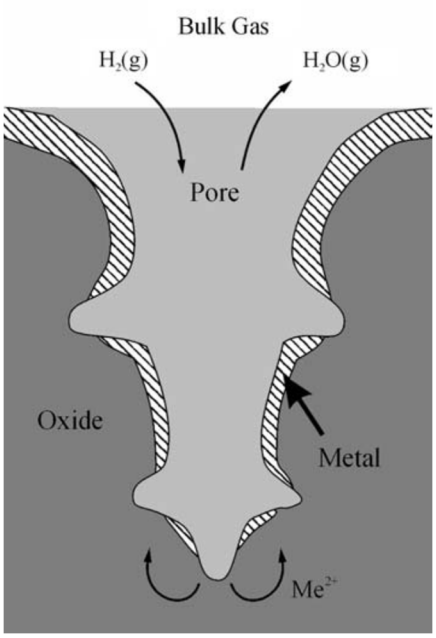


Figure 1.16 [Hay10] : Illustration schématique de la formation de pores dendritiques ainsi que les premières couches de fer métallique sur les parois.

- Morphologie (poreuse) : couplée

Le dernier scénario provient de la réaction simultanée de la formation du fer et de la réduction de l'oxyde. Les deux phénomènes se passent en même temps et s'entraident pour former des pores. Tandis que l'instabilité s'accroit par réduction de l'oxyde, les ions fer sont au même moment renvoyés latéralement pour former les parois des pores en formation. Ce phénomène est illustré dans la **figure 1.17**.

Hayes et al. ont classés ces différentes morphologies de réduction selon les conditions atmosphériques en partant de la magnétite jusqu'au fer métallique, en particulier la température et le rapport H_2/H_2O dans la **figure 1.18**. Pour chaque morphologie il existe un domaine de prédominance. On peut constater que les morphologies poreuses obtenues par croissance des instabilités (dendritique et couplée) sont largement favorisées par les taux élevés de dihydrogène. On peut également remarquer que les hautes températures ne favorisent pas forcément la réduction de l'oxyde puisque la morphologie couplée, qui consiste en l'équilibre entre la formation de fer et la réduction de l'oxyde, semble favorisée par ces conditions. D'autres part, la stœchiométrie de la wüstite, le y, peut jouer un rôle important dans le mécanisme et donc la morphologie [St J84, Hay11] car la réaction étant plus lente à y faible, cela favorise la formation de couche de fer dense plutôt que poreux.

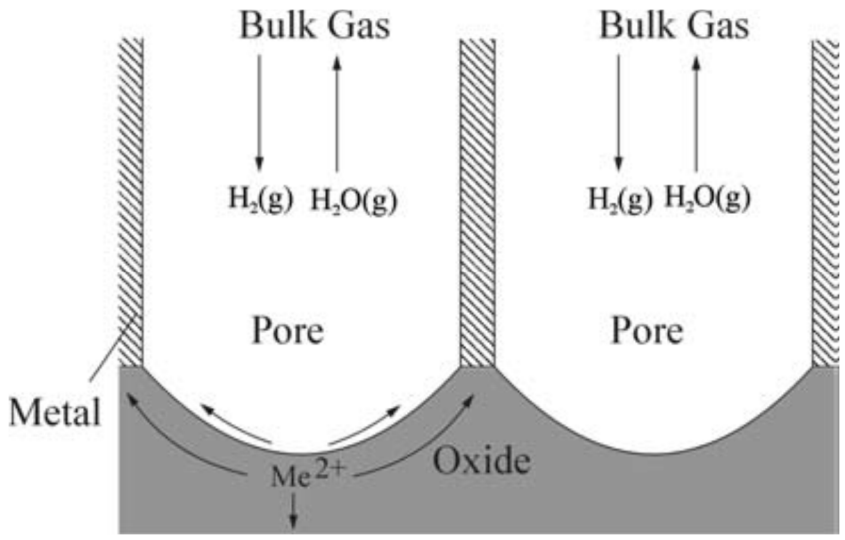


Figure 1.17 [Hay10]: Illustration schématique de la croissance couplée des pores et du métal.

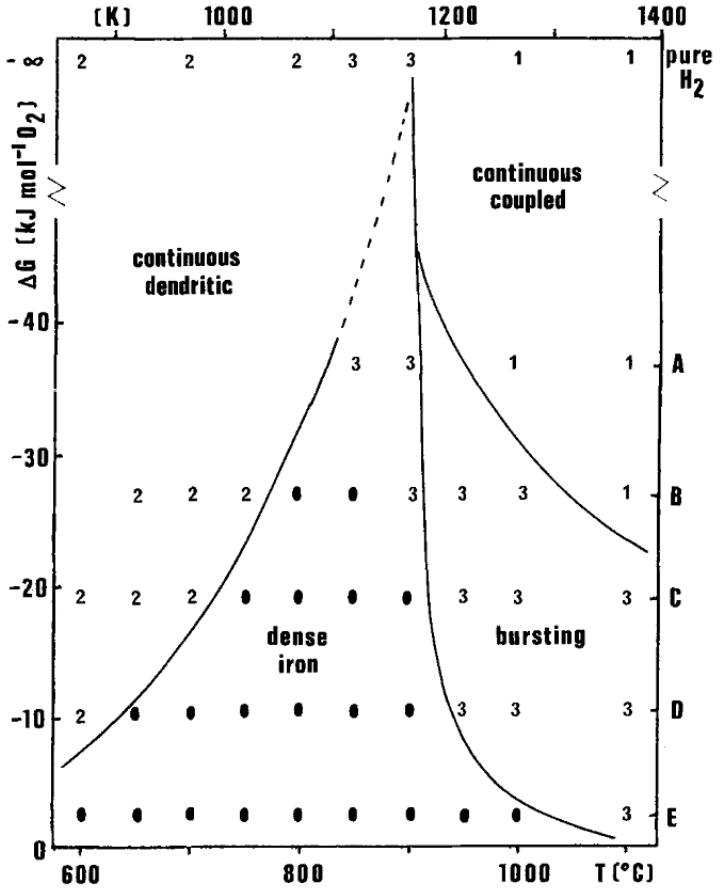


Figure 1.18 [Mat90] : Résumé des microstructures formées à l'interface Fe/FeO sous atmosphère H_2/H_2O à partir de la réduction de magnétite en fonction de la température. Les numéros correspondent aux types de morphologies.

1.2.4 Applications à d'autres oxydes

Comme vu dans la **figure 1.15**, au cœur de l'apparition de la porosité se trouve la non-stœchiométrie de l'oxyde de fer. C'est pourquoi Hayes dans son bilan sur les différentes morphologies [Hay10] présente les oxydes sous la forme Me^{2+} qui convient à d'autres oxydes de formule similaire. On peut notamment citer deux exemples : NiO et les oxydes de cuivres qui peuvent être non-stœchiométriques. L'étude de leur réduction a fait l'objet de travaux : par l'équipe de Hayes justement dans le cas du NiO [Hid09a, Hid09b] **figure 1.19** et au sein de Linde pour des oxydes de cuivres **figure 1.20**. De l'oxyde de molybdène déjà poreux a vu le nombre de ses pores et sa surface spécifique grandement augmentés par un traitement de réduction similaire [Mat01].

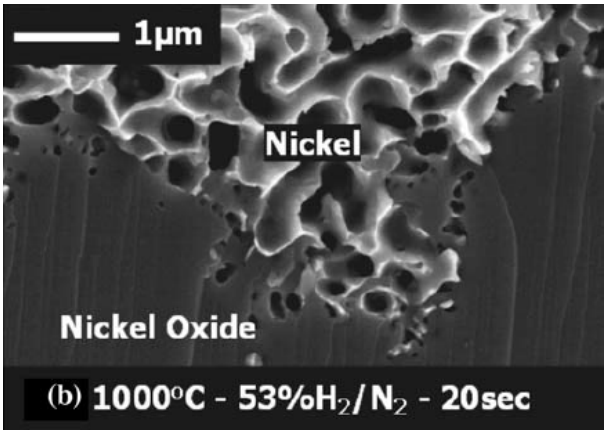


Figure 1.19 [Hid09a] : Pores formés par réduction d'oxyde de nickel.

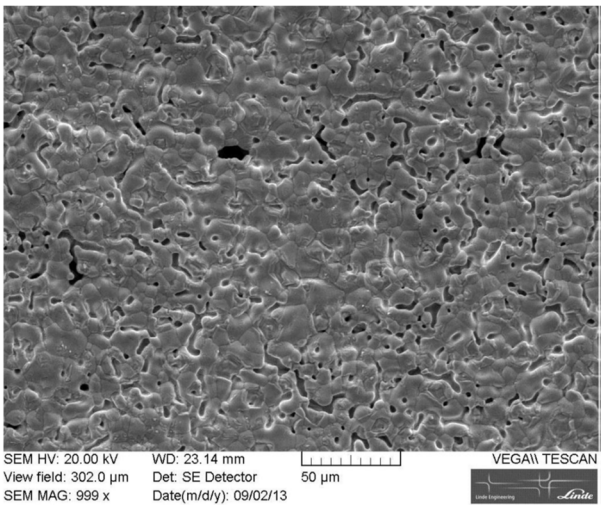


Figure1.20 [Str13] : Pores formés par réduction d'oxyde de cuivre. Echantillon oxydé à 750 °C sous argon et vapeur d'eau pendant 25 min puis réduit à 755 °C sous H_2 pendant 10 min.

Le cas du Cr_2O_3 est également d'intérêt. Comme nous le verrons dans le chapitre 4, nous avons également réduit des oxydes comprenant du chrome. Or l'oxyde de chrome est très stable et difficile à réduire. Cependant, au-delà de 1000 °C sous H_2 pur, il peut retrouver sa forme métallique. Dans un article relatant la cinétique de l'oxyde de chrome pur vis-à-vis de sa réduction sous H_2, Chu et al. [Chu79] constatent la formation de pores dans la couche de chrome réduite. Il faut toutefois noter que le matériau de base est une poudre agglomérée de Cr_2O_3 déjà partiellement poreuse.

1.3 Synthèse du chapitre 1

Nous avons pu voir dans ce chapitre les principaux scénarii possibles lors de l'oxydation des aciers inoxydables à hautes températures. Le scénario le plus couramment observé, favorisé par les conditions les plus oxydantes, est le phénomène de breakaway, dans lequel de multiples couches micrométriques se forment et en particulier, la couche la plus externe étant toujours composée d'oxydes de fer uniquement. C'est ce type de phénomène qui est à l'origine de l'observation par Linde, avant les travaux de thèse, de surfaces poreuses riches en fer sur les aciers austénitiques. Cette étude bibliographique a également permis de constater qu'il est possible d'obtenir une oxydation sur plusieurs microns avec une couche de surface restant riche en chrome : la couche semi-passive. Celle-ci est grandement favorisée par l'emploi d'aciers inoxydables ferritiques et est stabilisée grâce aux meilleures propriétés de diffusion à haute température dans l'acier.

Dans une deuxième partie de ce chapitre bibliographique, nous avons présenté la réduction gazeuse des oxydes de fer en se focalisant particulièrement sur l'aspect morphologique du mécanisme de formation des pores. Suite à la compréhension de la morphologie de type breakaway des oxydes formant de l'oxyde de fer en surface, ce domaine est apparu comme le plus approprié à la compréhension des phénomènes mises en jeu lors de ces travaux de thèse. Les différentes morphologies possibles, leurs mécanismes et les conditions qui les favorisent ont donc été présentés afin de servir de guide et de base de discussion pour l'interprétation de nos résultats dans le chapitre 4.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

La mise en place des expériences qui ont été menées afin de répondre aux problématiques de cette thèse est présentée dans ce chapitre. Nous verrons d'une part les matériaux utilisés et la préparation des échantillons avant traitement. Ensuite les paramètres des traitements thermiques employés ainsi qu'un descriptif des procédés et du four utilisé seront décrits. Enfin, les techniques d'analyses nécessaires à l'obtention des résultats seront présentées et leurs paramètres d'utilisation développés.

2.1 Matériaux

Cette étude repose sur l'emploi d'acier inoxydables. En particulier, deux nuances ont fait l'objet de notre attention : les ferritiques et les austénitiques (voir chapitre 1). Comme un troisième type d'acier, un duplex, a été employé à titre de comparaison, il est également présenté. Il s'agit d'aciers inoxydables commerciaux dont l'appellation est double : en AISI (notation américaine classiquement employé) et en DIN (notation allemande employé par Linde pour ses commandes). Aucun de ces aciers ne subit de changement de phases dans la plage de température employés (0 – 1100 °C).

- Aciers austénitiques

Les travaux effectués en amont de la thèse financée par Linde reposent sur l'étude des aciers austénitiques. En particulier deux nuances ont été utilisées : les 304 et les 316L. Certains travaux présentés ultérieurement proviennent de l'emploi du 304 mais l'essentiel des travaux de thèses est ensuite focalisé uniquement sur le 316L. La composition nominale de ces deux nuances est présentée dans le **tableau 2.1**.

Tableau 2.1 : Composition en pourcentage massique des aciers inoxydables austénitiques 1.4404 / 316L et 1.4301 / 304.

élément	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	P	S	N	Fe
1.4301 / 304	≤ 0,07	≤1,0	≤ 2,0	17,0-19,5	0	8,0-10,5	≤ 0,045	≤ 0,015	≤ 0,11	Comp.
1.4404 / 316L	≤ 0,03	≤ 1,0	≤ 2,0	17,0-19,0	2-2,5	10,0-13,0	≤ 0,045	≤ 0,03	≤ 0,03	Comp.

On notera la faible présence du carbone. En effet, celle-ci est souvent limitée dans les aciers inoxydables afin d'éviter la corrosion intergranulaire se formant du fait de sa précipitation [Ted71]. On remarquera en particulier l'importante présence de nickel dans les deux cas, responsable de la structure austénitique. La majeure différence entre les deux nuances est la concentration en molybdène qui, en plus d'un apport plus conséquent en nickel, améliore les propriétés de résistance à la corrosion par piqûre [Mes12].

La taille des grains du 316L a été étudiée et sa moyenne se situe à environ 17 µm (**figure 2.1**). Les grains sont équiaxes.

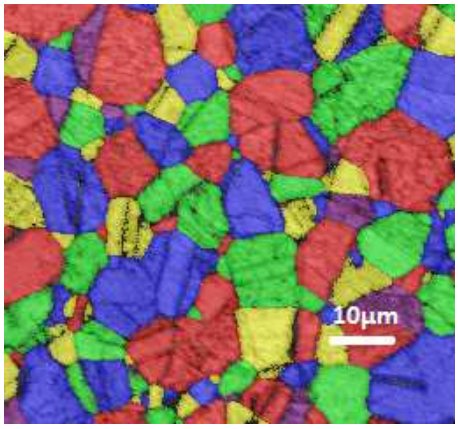


Figure 2.1 : Observation de la taille des grains sur l'acier austénitique 316L par EBSD (diffraction d'électrons rétrodiffusés).

- Acier ferritique

La suite des travaux nous a conduit à l'emploi d'un acier ferritique, le 441. Sa composition nominale est donnée dans le **tableau 2.2**. Il s'agit d'acier ferritique stabilisé au titane et au niobium. C'est grâce à ces additifs qu'il ne subit pas de changement de phase aux températures utilisées. La taille des grains de cet acier a été étudiée et sa moyenne est d'environ 40 µm. Ces grains peuvent être observés **figure 2.2**. Ils sont équiaxes.

Tableau 2.2 : Composition en pourcentage massique de l'acier inoxydable ferritique 1.4509 / 441.

élément	Cr	Ti + Nb	C	Si et Mn	Fe
1.4509 / 441	17,5 - 18,5	0,6	0,02	1 ≤	Complément

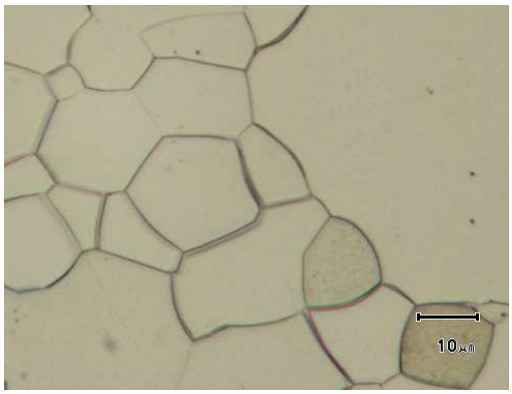


Figure 2.2 : Observation de la taille des grains sur l'acier ferritique 441, par microscopie optique, après polissage par OPS (solution de silices colloïdales).

- Acier duplex

La composition nominale de l'acier duplex utilisé à titre de comparaison est donnée dans le **tableau 2.3**.

Tableau 2.3 : Composition en pourcentage massique de l'acier inoxydable duplex 1.4462 / 2205.

élément	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	S	Fe
1.4462 / 2205	≤ 0,03	≤ 1,0	≤ 2,0	21,0-23,0	2,5-3,5	4,5-6,5	≤ 0,015	Comp.

2.2 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons dépend de l'expérience à mettre en place. Les particularités de chacune sont présentées ci-après :

- Histoire métallurgique des échantillons

Les échantillons d'aciers inoxydables ont subi préalablement un traitement conventionnel pour l'obtention des tôles métalliques. Après la formation de brames, celles-ci ont été laminés à chaud afin d'obtenir de la tôle. Après décapage de la calamine (couche d'oxyde) engendrée par ce procédé, elles ont été laminées à froid afin d'obtenir l'épaisseur finale souhaitée. Ce laminage à froid engendrant un écrouissage, un recuit est effectué afin de rétablir les propriétés de l'acier. C'est cette étape qui explique les grains équiaxes observés précédemment dans les **figures 2.1** et **2.2**. Un dernier décapage est ensuite effectué afin de retirer l'oxyde formé par ce dernier recuit. Enfin, leur état de surface final est obtenu par une dernière passe de laminage à froid (caractérisé par un très faible allongement : *skin-pass*) pour ne pas engendrer un nouvel écrouissage de l'acier.

- Oxydation

Les essais pour étudier l'oxydation, tout autant que les essais pour oxyder préalablement aux tests de réduction, ont été réalisés sur des échantillons de tôle métallique le plus souvent coupée en pièces de dimensions : 20 × 80 × 1 mm. Avant chaque traitement effectué sous des atmosphères et des températures décrites en section 2.3, les échantillons sont nettoyés à l'acétone.

- Réduction

Les échantillons oxydés sont refroidis à température ambiante sous atmosphère protectrice avant réduction (voir section 2.3).

- Dépôts d'or

Pour les expériences RBS (Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, voir section 4.1.1.2), des échantillons oxydés ont été sélectionnés avant d'être soumis à un dépôt d'or par PVD (dépôt physique par phase vapeur). L'exposition dans la chambre de dépôt est d'environ 10 min pour une épaisseur finale d'or de l'ordre de 100 nm. L'épaisseur n'est cependant pas homogène car les échantillons obtenus présentent des variations de couleurs dues à l'interférence lumineuse avec l'épaisseur de la couche d'or.

- Mesure de porosité au mercure

Les échantillons pour la mesure de porosité au mercure sont de multiples pièces de 10 × 20 × 1 mm et 10 × 10 × 1 mm en nombre suffisamment important pour remplir la cellule du porosimètre. Ils ont été coupés plus étroits en largeur pour pouvoir passer dans le col de la cellule. Avant expérience, les échantillons ont été séchés à l'étuve 45 °C pendant la nuit.

- Coupes

Les coupes utilisées, sauf cas particulier, ont été réalisées en utilisant un support de 30 ° d'inclinaison avant enrobage afin de, une fois polies, doubler l'épaisseur apparente des couches des échantillons. Ceci est destiné à améliorer la visibilité ou le ciblage des oxydes. L'enrobage est une résine époxy transparente. Le polissage final est obtenu par OPS (solution de silices colloïdales).

- Cryofracture

Des cryofractures ont été effectuées sur des échantillons d'aciers ferritiques afin d'observer la coupe d'échantillons traités sans recourir au polissage. Pour ce faire, ils ont été trempés dans de l'azote liquide (-196 °C) puis fracturés à l'aide de pinces. Cette méthode n'a pas pu être appliquée aux échantillons austénitiques car cette structure est encore ductile à cette température : dans ce cas-ci l'acier n'est pas cassant et plie.

2.3 Conditions expérimentales

2.2.1 Oxydation

- Four et paramètres

Linde utilise un four à bande tant pour l'oxydation que pour la réduction, bien que les deux étapes soient totalement séparées dans le temps. Le four mesure 7 m de long dont 2 m pour le traitement thermique et 4 m pour le refroidissement. Ce four est présenté **figure 2.3** et schématisé **figure 2.4**.

Figure 2.3 : Photo du four à bande utilisé.

Cette installation permet :

- de contrôler la teneur et le débit du gaz via une entrée par le dessus, protégé de l'air ambiant par des rideaux d'azote à l'entrée et à la sortie du tapis roulant.
- de contrôler le temps de la manipulation en contrôlant la vitesse de défilement de la bande.
- d'obtenir des résultats reproductibles.

La température pour l'oxydation est fixe et de 1100 °C. Elle correspond à la température maximum atteignable par le four et est mesurée par une sonde au niveau de la zone de traitement thermique.
Les temps utilisés sont au minimum de 2,5 min, ce qui correspond à la vitesse maximale de la bande pour franchir les 2 m de la zone de traitements. La durée maximale est de 30 min. Il est cependant possible de stopper le tapis roulant pour prolonger la durée de traitement.

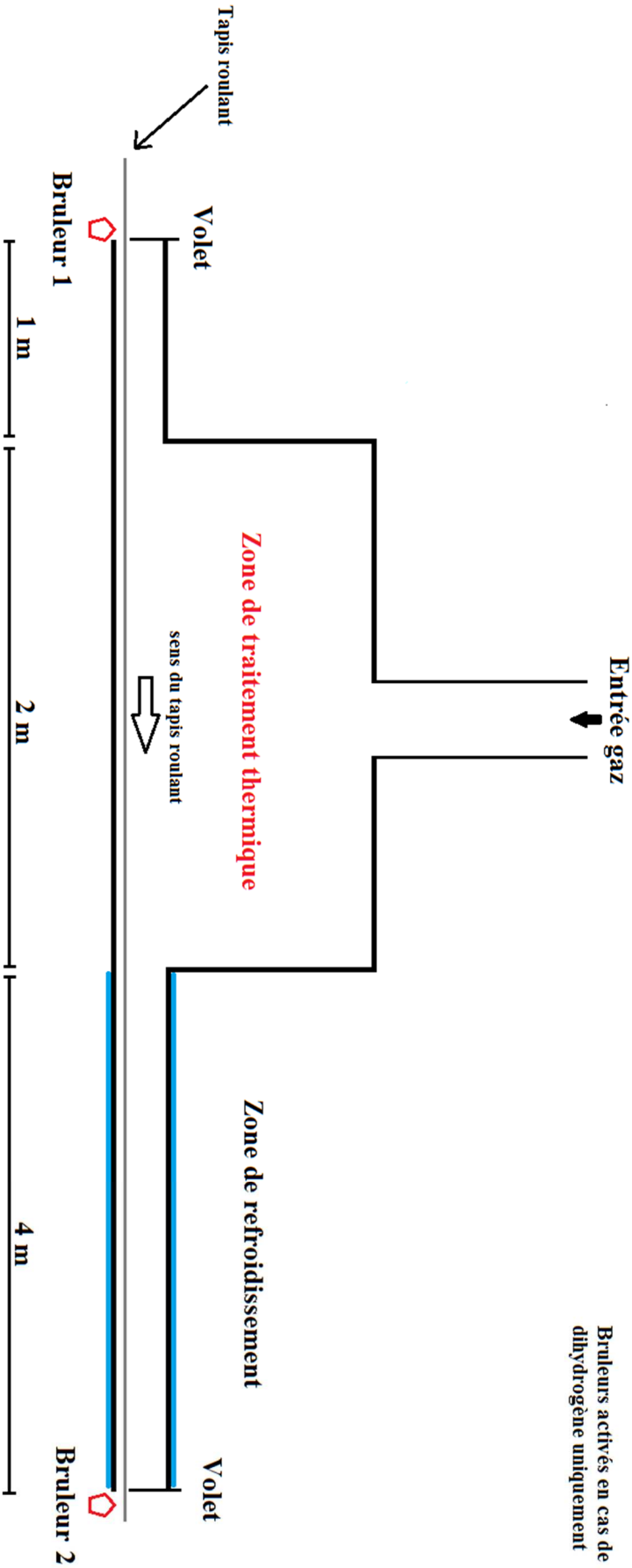


Figure 2.4 : Schéma de fonctionnement du four à bande utilisé.

- Nature des gaz

Les gaz employés lors de l'oxydation sont un mélange d'un flux fixe d'argon (3 m^3/h) et d'un flux variable d'argon saturé en vapeur d'eau.
Le flux variable est composé de 0,3, 0,6 ou 0,9 m^3/h d'un flux d'argon passant à travers un bain d'eau à 85 °C. On peut utiliser la formule de Rankine afin de déterminer la quantité de vapeur d'eau dans le flux de gaz final :

$$\ln P_{sat} = 13{,}7 - \frac{5120}{T}$$

- P_{sat} : pression de vapeur saturante de l'eau, en atmosphère
- T : température absolue, en °K

Avec T = 273,15 + 85
On a P_{sat} = 0.55 atm soit 55% d'humidité dans le flux passant à travers le bain d'eau. Celui-ci est ensuite mélangé à 3 m^3/h d'Argon sec ce qui donne :

$$\frac{flux\ d'eau}{flux\ eau + flux\ sec} \times p_{sat} = Quantité\ de\ vapeur\ d'eau$$

Avec :

$$flux\ d'eau = \frac{0{,}55}{1 - 0{,}55} \times flux\ variable$$

On remonte donc à la quantité (en volume) de vapeur d'eau dans le flux final :

0,3 m^3/h ➔ 10 %
0,6 m^3/h ➔ 17 %
0,9 m^3/h ➔ 22 %

On peut également utiliser la constante d'équilibre de la dissociation de l'eau afin de déterminer les pressions partielles dans le gaz, tel que la $P(O_2)$.

Pour 2 H_2O = 2 H_2 + O_2 on a:

$$K = \frac{(\mathrm{P}(\mathrm{H}_2))^2 \text{ x } \mathrm{P}(O_2)}{\mathrm{P}(H_2\mathrm{O})^2}$$

Comme H_2 et O_2 ne viennent que de l'eau dans notre cas, on a ½ $P(H_2) = P(O_2)$

$$K = \frac{4\,\mathrm{P}(O_2))^3}{\mathrm{P}(H_2\mathrm{O})^2}$$

A 1373 K, K = 9,26.10^{-14} [site1] et on a déjà calculé P(H_2O) dans chaque cas. On en déduit la P(O_2) correspondante :

0,3m^3/h ➔ 6,14 x10^{-6} atm
0,6m^3/h ➔ 8,72x10^{-6} atm
0,9m^3/h ➔ 1,04x10^{-5} atm

2.2.2 Réduction

- Four et paramètres

Pour la réduction, le même four a été utilisé que lors de l'oxydation. Entre chaque cycle oxydation – réduction, un intervalle de deux jours sous débit de H_2 est effectué afin de nettoyer le four des produits d'oxydation pour retrouver un point de rosée bas (voir Nature des gaz, ci-après). Comme montré sur le schéma du four **figure 2.4**, l'excédent du flux de dihydrogène est brûlé à l'entrée et à la sortie du four. En effet, l'emploi de l'hydrogène pour la réduction est extrêmement délicat dans la mesure où, à une température inférieure à 750°C, celui-ci présente une nature explosive au contact de l'oxygène de l'air.
Les températures utilisées sont 900 °C et 1100 °C.

- Nature des gaz

Lors des réductions, l'atmosphère est un débit de 2,5 m^3/h de H_2 pur. La capacité réductrice de l'atmosphère est évaluée via la mesure du point de rosée. Le point de rosée permet de quantifier l'humidité dans un gaz. Il s'agit de la température à laquelle la pression partielle en H_2O correspond à la pression de vapeur saturante. Linde utilise cette notation pour quantifier le pouvoir oxydant ou réducteur du gaz. Le point de rosée fluctue entre -37 ° sans perturbation et -20 ° lors de la mise en place d'échantillon. En effet, la réduction produisant de l'eau augmente momentanément le point de rosée et donc diminue la capacité réductrice avant d'opérer un retour à la normale à mesure que la réduction se poursuit.

- Procédé « temps courts »

Le four ne peut prétendre à des durées de traitements de moins de 2,5 min en utilisant le tapis roulant. Cependant, l'intérêt de tester des durées très courtes de réduction a mené au développement d'un procédé que nous appellerons « temps courts ». En utilisant un support mobile (en l'occurrence une étroite tôle d'acier longue de plusieurs mètres), il est possible de placer l'échantillon au cœur de la zone de traitement thermique en seulement 5 s et de le retirer dans un même laps de temps. Ce montage est présenté **figure 2.5**. On peut constater que la zone de refroidissement n'est pas utilisée. Or si l'échantillon est sorti trop vite de la zone de traitement thermique, à la suite de la réduction, il va à nouveau s'oxyder au contact de l'eau et l'oxygène contenus dans l'air. Pour prévenir ceci, l'échantillon est rapidement ressorti dans la zone « 3 » dans laquelle la température est proche de l'ambiante mais toujours sous atmosphère dihydrogène. Il y reste 5 min. A cette si basse température, la réaction de réduction est stoppée malgré le dihydrogène.

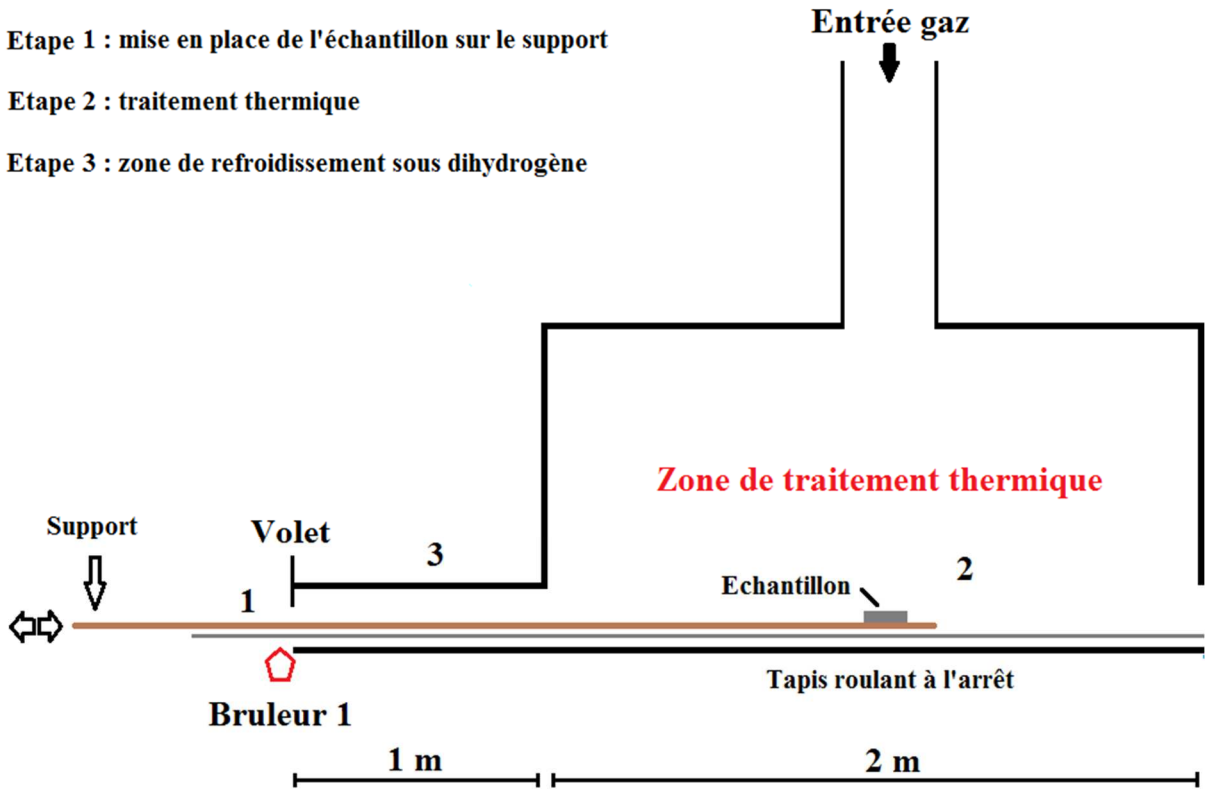


Figure 2.5 : Schéma du montage pour le procédé "temps courts".

2.4 Techniques de caractérisation

Les structures et les compositions des oxydes sur les aciers inoxydables sont souvent complexes. Il n'existe pas une méthode unique pour les caractériser et l'emploi de diverses techniques complémentaires est généralement requis. Nous avons donc fait appel à un large éventail de ces méthodes.

De même pour étudier les morphologies des surfaces obtenues après réduction, plusieurs méthodes ont été employés.

- Microscopie électronique à balayage associé à une analyse par rayons X (MEB-FEG et EDS)

Principes :
Un faisceau d'électrons accélérés par une forte différence de potentiel balaye la surface de l'échantillon. Ce dernier réémet différentes particules. Deux types de détecteur sont utilisés dans cette étude selon le type de particule réémise. Le détecteur d'électrons secondaires (SE) permet de reconstituer une image de la surface avec une résolution très élevée, donnant une idée de sa topographie. L'échantillon réémet également des électrons rétrodiffusés (BSE). Dans ce cas-ci, le contraste est principalement représentatif de la masse atomique et de la concentration des éléments chimiques dans les composés présents. Un composé lourd (par exemple un métal) apparaissant plus clair qu'un composé plus léger (par exemple son oxyde).

Le MEB permet également de faire l'analyse chimique de la plupart des éléments de la classification périodique grâce à un détecteur de photon X (Analyse dispersive en énergie - EDS). C'est-à-dire que l'on peut détecter la présence d'un atome particulier et cartographier sa présence sur l'échantillon. Le canon à émission de champ (FEG) permet d'accroître très sensiblement la résolution des images observées.

Les analyses se font cependant sur un volume dû à la pénétration du faisceau d'électron dans le matériau. Selon la tension d'accélération, l'analyse s'effectue sur environ 1 à 2 µm en profondeur avec les tensions d'accélération utilisées dans cette thèse (généralement 20 keV pour l'analyse EDS). La principale conséquence de ceci est le problème posé par les différentes couches analysées : l'analyse de plusieurs couches fines superposées présentera par exemple la réponse simultanée de chacune d'entre elles.

Paramètres utilisés :
Plusieurs MEB ont été utilisés dans cette thèse, principalement au Cemef. Un MEB avec FEG Zeiss SUPRA 40 (analyses EDS Bruker). En particulier pour les images à très hautes résolutions en vue du dessus ou après cryofracture. Les échantillons vus en coupe étant enchâssés dans de la résine, ces vues ont été obtenues dans un MEB environnemental Philips XL 30 (analyses EDS Oxford/Inca).

Deux autres MEB ont également été utilisés : un MEB avec FEG (Vega Tescan) au centre de Linde en Allemagne et un autre MEB avec FEG (JEOL) au C2RMF à Paris.

- Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Principe :
Un faisceau de photons X vient frapper l'échantillon. L'énergie des électrons émis (électrons Auger et photoélectrons) est caractéristique des éléments présents dans les premières couches atomiques, et de leurs liaisons. La spectroscopie de photoélectrons X permet d'identifier les éléments présents en extrême surface d'un matériau solide ainsi que la nature de leurs liaisons chimiques. A part l'hydrogène et l'hélium, tous les éléments ayant une concentration atomique supérieure à 0.2 % sont détectables. L'épaisseur analysée est de 5 à 10 nanomètres, soit l'extrême surface. Les analyses sont effectuées sous ultravide de l'ordre de 10^{-8} Pa. Un bombardement via des ions argons peut être effectué afin d'éroder la surface de l'échantillon et ainsi donner une évolution des gradients de composition en profondeur.

Paramètres utilisés :
Cette technique nous permet en particulier de nous affranchir du volume d'analyse d'autres techniques afin d'étudier uniquement la couche (d'oxyde par exemple) la plus externe. Le système utilisé au Cemef est un Thermo-Fisher K-Alpha utilisant une source Al K_α. Les énergies de liaisons ont été déterminé à partir de la valeur du pic C 1s de la liaison C–(C,H) fixé à 284,8 eV. Les concentrations atomiques sont calculées à partir de facteurs de sensibilité [Wag79] et après retrait du fond continu. Une ligne de base de type Shirley a été utilisé. L'aire d'analyse est importante à l'échelle d'observation (ellipse de 300 µm de petite diagonale), ce qui ne permet pas de cibler des zones particulières lorsque les surfaces ne sont pas homogènes.

- Microspectroscopie Raman

Principe :
Il s'agit de soumettre la surface d'un échantillon à un faisceau lumineux monochromatique (laser). Une faible partie de la lumière incidente, ni réfléchie, ni absorbée, est diffusée. L'analyse de cette lumière diffusée révèle à certaines longueurs d'onde (ou fréquence) des pics qui sont caractéristiques d'une structure et composition particulières. En effet, la fréquence des photons diffusés n'est pas toujours égale à celle des photons incidents, c'est ce que l'on appelle l'effet Raman. L'écart de fréquence par rapport à la fréquence excitatrice dépend du composé. Ces écarts se révèlent être dû à la formation (processus Stokes) ou à la destruction (processus anti-Stokes) de vibrations dans le composé. Les modes de vibrations sont calculables mais les calculs s'alourdissent beaucoup avec la complexité des molécules et donc des composés. Pour des composés minéraux comme les oxydes sur les aciers inoxydables, il est donc préférable de se référer à des spectres existants telle que [Nef03] pour les oxydes de fer.
Cette méthode possède de nombreux atouts dans la caractérisation des oxydes. Elle est rapide et non destructive. Elle peut être focalisée sur une aire très réduite en focalisant le faisceau à l'aide d'un microscope jusqu'au µm de diamètre. Par ailleurs, l'état métallique ne présente aucune réponse dans la gamme de déplacement utilisée dans cette étude, ne risquant pas de perturber le signal de la couche d'oxyde. Enfin, la plupart des oxydes ont une réponse très spécifique ce qui permet de les différencier souvent aisément.

Paramètres utilisés :
L'appareillage utilisé a été conçu au sein du LADIR à Paris. La source est un laser Ar^+, c'est-à-dire de l'argon ionisé qui présente une longueur d'onde d'émission de 514 nm. Le laser est réglé à 25 A. La puissance reçue à la surface de l'échantillon est de 100 µW. La calibration a été effectuée sur du silicium à la fréquence de déplacement de 520,4 cm^{-1}. Le volume d'analyse est d'environ 1 μm^3.
Il faut noter que les analyses s'effectuant près de la résine (surface de l'échantillon vu en coupe) sont influencées par la nature de la résine qui produit un fond continu non plat dû à la fluorescence. Cela n'affecte pas la position des pics mais rend difficile la distinction des signaux faibles.

- Diffraction par rayons X (DRX)

Principe :
L'échantillon est soumis à des rayons X (raie Kα du cuivre dans notre cas) sous une incidence contrôlée. La structure cristalline de l'échantillon diffracte le faisceau incident. Selon la structure, des pics d'intensité seront relevés à différents angles suivant la loi de Bragg par l'appareil DRX.

$$\text{Loi de Bragg : } 2\,d\sin(\theta) = n\,\lambda$$

Avec d la distance entre les deux plans diffractants du réseau cristallin, θ l'angle d'incidence et de diffraction du faisceau avec le plan cristallin, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X.
Le diagramme obtenu en fonction de l'angle de diffraction permet donc de déterminer le/les type(s) de structure mis en jeu. Il est alors possible de différencier des matériaux de compositions identiques mais de structures différentes telles que différentes phases d'un même alliage. L'échantillon doit être plan pour permettre des analyses à incidence rasante et donc pénétrant moins profondément dans la matière.

Paramètres utilisés :
Nos expériences de DRX ont été réalisés au sein du Cemef sur un Philips X'Pert Pro MPD avec une radiation Cu-K_α. De nombreux tests ont été faits sous incidences rasantes afin de considérer les couches d'intérêt et non le volume. Les surfaces analysées n'étant pas parfaitement plane, il n'est pas possible de prévoir une profondeur de pénétration exacte. Cependant, l'essentiel du signal devrait provenir des premières centaines de nanomètres lorsque des angles inférieurs ou égaux à 1° sont utilisés [site2].

- Microscopie optique

Un microscope optique inversé Leica a été utilisé au sein de Linde en Allemagne pour les vues en coupes. Les photos au grandissement 1000 × ont été réalisées à l'aide de la fonction "Multifocus" du programme d'analyse d'images Leica LAS. Comme l'épaisseur des échantillons est doublée par l'usage du support incliné de 30 °, les échelles sur les images présentées sont divisées par deux pour correspondre à l'échelle effective d'épaisseur des couches de surface.

- Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

Principe :
Un faisceau d'ions à haute énergie frappe un échantillon. L'analyse en énergie de la rétrodiffusion des ions de ce faisceau permet de déterminer notamment la composition des matériaux présents. Les détecteurs perçoivent la valeur de l'énergie de rétrodiffusion en retour des collisions élastiques produites. L'énergie du signal reçu dépend de la nature du ou des éléments chimiques mais également de leur profondeur à partir de la surface. Il en résulte une infinité de solutions qui doivent faire l'objet d'une simulation pour exploiter le spectre [SIM]. Cette simulation est bornée par des arguments physiques afin de limiter le nombre de solutions et de choisir celle qui est physiquement le plus raisonnable.

- Porosimétrie au mercure

Principe :
En injectant du mercure dans un matériau poreux, la pression nécessaire pour faire pénétrer le liquide dans les pores est inversement proportionnelle à la taille de ceux-ci. En effet, plus les pores sont petits et plus la pression nécessaire devient grande. En fonction de la pression injectée, il est donc possible d'établir la distribution de la taille des pores mais également le volume de ceux-ci (porosité ouverte) par le volume de mercure ayant pénétré les pores. Ces résultats proviennent de la mise en application de l'équation de Washburn [Was21] pour les liquides non-mouillants :

$$D = \frac{4\,\gamma\cos(\theta)}{P}$$

D étant le diamètre d'entrée des pores (en m), P la pression (en Pa), γ la tension de surface du mercure (en $N.m^{-1}$) et θ l'angle de contact entre le mercure et l'échantillon (en °).

Paramètres utilisés :
Le microporosimètre utilisé au sein du Centre de Recherche Lafarge (Saint Quentin Fallavier) est un Autopore IV de Micromeritics utilisé de manière courante pour étudier la porosité et microstructure des bétons [Hor14, Rod13]. La gamme de pression de l'appareil commence en dessous de la pression atmosphérique et s'étend jusqu'à 400 MPa. Il est alors possible de caractériser aisément des pores ayant un diamètre d'entrée compris entre 0,1 µm à 10 µm (en supposant que les pores sont cylindriques). Plus de 20 échantillons tels que décrits dans la partie préparation des échantillons (2.2) ont été nécessairement introduits et empilés de manière aléatoire dans la cellule (2,5 × 3 cm) afin d'être dans la gamme de précision de la machine et d'obtenir des résultats fiables. Pour utiliser l'équation de Washburn, nous avons sélectionné un angle de contact du mercure sur l'acier de 154°, comme recommandé par D.J. Wright pour les aciers inoxydables [Wri55]. Des tests ont été réalisés sur des échantillons non-poreux afin d'éliminer les effets de la forme et du nombre des pièces d'échantillon.

Chapitre 3 : Etape d'oxydation

Ce chapitre a pour objectif le contrôle de la couche d'oxyde formée à 1100 °C avant réduction. Différentes techniques expérimentales ont permis de dresser un portrait précis du comportement des aciers inoxydables utilisés. L'obtention d'une couche d'oxyde suffisamment épaisse pour abriter une porosité micrométrique est au cœur de l'étude. Celle-ci commence par les nuances austénitiques, déjà partiellement étudiées par Linde avant cette thèse. A la suite de ceux-ci et de recherches bibliographiques, d'autres travaux ont été menés sur une nuance ferritique afin d'apporter une solution face à la corrosion à l'eau. Enfin, nous verrons les aciers duplex, qui cumulent les deux structures précédentes.

Les oxydes croissant à haute température sur les aciers inoxydables sont souvent complexes. Une des raisons à cela est la sophistication des alliages inoxydables. En effet, de nombreux éléments d'addition, même en faible quantité jouent un rôle dans le développement des oxydes. Plusieurs couches sont généralement constatées. Pour connaître la nature de chaque couche, en termes de composition et de structure, il faut cumuler les techniques d'analyses. Il y a une forte complémentarité dans les techniques à utiliser car chacune présente des inconvénients qu'il faut contourner. Une de ces problématiques est la finesse des couches observées. L'analyse EDS, la diffraction des rayons X et la microspectroscopie Raman ont toutes un volume défini d'analyse qui ne peut être négligé. Si ce volume est supérieur à l'épaisseur de la couche observée, les résultats obtenus correspondent donc à une moyenne du matériau qui a interagi, et non uniquement à la couche attendue. En prenant cela en compte, il est donc nécessaire d'analyser les échantillons selon une vue en coupe au risque de lourdes erreurs de compréhension de la vraie morphologie de l'oxyde. Enfin, certaines analyses donnent des éléments de réponses sur la composition, tandis que d'autres donnent des informations sur la structure cristalline. Il faut donc combiner les méthodes afin de dresser un portrait précis des oxydes, en fonction des conditions d'oxydation.

3.1 Aciers austénitiques

Premiers aciers étudiés car porteurs de porosité satisfaisante selon les travaux précédant la thèse au sein de Linde, les aciers austénitiques ont régulièrement présenté des variations dans leurs aspects. Variation de couleur de l'oxyde à l'œil nu, décollement partiel ou total et mauvais comportement des échantillons poreux (après réduction) à l'oxydation dans l'air à température ambiante : ces trois questions ont nécessité des réponses apportées par les résultats qui vont suivre.

3.1.1 Résultats

Les résultats provenant de diverses techniques d'analyses sont présentés individuellement avant d'être corrélés entre eux dans la section 3.1.2 sous la forme d'un schéma bilan. Les aciers inoxydables de structures austénitiques ont donné lieu à deux morphologies majeures. Dans chaque cas il s'agit d'une structure de type breakaway (voir section 1.1.2). La différence réside dans la composition et la structure de l'oxyde externe riche en fer.

3.1.1.1 Cas 1 : wüstite

Le microscope optique est un outil rapide pour observer les morphologies observées. L'épaisseur des couches peut être rapidement comparée, parfois relativement les unes aux autres. Une fois le comportement et les structures connues par les autres méthodes, il est également possible de reconnaître les phases en présence en fonction de leur apparence et leurs couleurs.

Pour les échantillons oxydés sous atmosphère contenant 10% de vapeur d'eau, on constate pour les temps allant de 2,5 min à 20 min présenté **figure 3.1** une structure de type breakaway avec deux couches d'oxydes principales : une couche externe composée de cristaux gris foncé et une couche interne gris foncé parsemée de zones claires. Dans l'image **3.1.a**, une couche blanche sépare les cristaux sombres externes et la couche interne. Cette couche tend à disparaître progressivement jusqu'à l'image **3.1.d** où il ne reste que quelques petites zones blanches. On constate également la forte croissance de l'épaisseur totale qui passe d'environ 10 µm pour 2,5 min d'oxydation à environ 40 µm pour 20 min d'oxydation. La croissance de l'épaisseur se fait simultanément pour la couche externe et la couche interne. Cette tendance est respectée pour les temps intermédiaires. Il n'y a donc pas de modification du mécanisme d'oxydation en fonction du temps d'oxydation pour une quantité de vapeur d'eau de 10%.

Ce comportement homogène est cependant susceptible de cesser pour une durée de 30 min pour laquelle on retrouve sur certains échantillons un décollement partielle de l'oxyde externe comme observé **figure 3.2**. Le type de croissance de l'oxyde externe et interne étant différent, il aboutit à une perte d'adhérence du premier sur le second. Il en résulte un oxyde interne directement au contact avec

l'atmosphère comme on peut l'observer sur la **figure 3.2.b**. Sur cette même figure, on constate également que les grains d'oxydes externes non-décollés sont très gros, environ 30 µm.

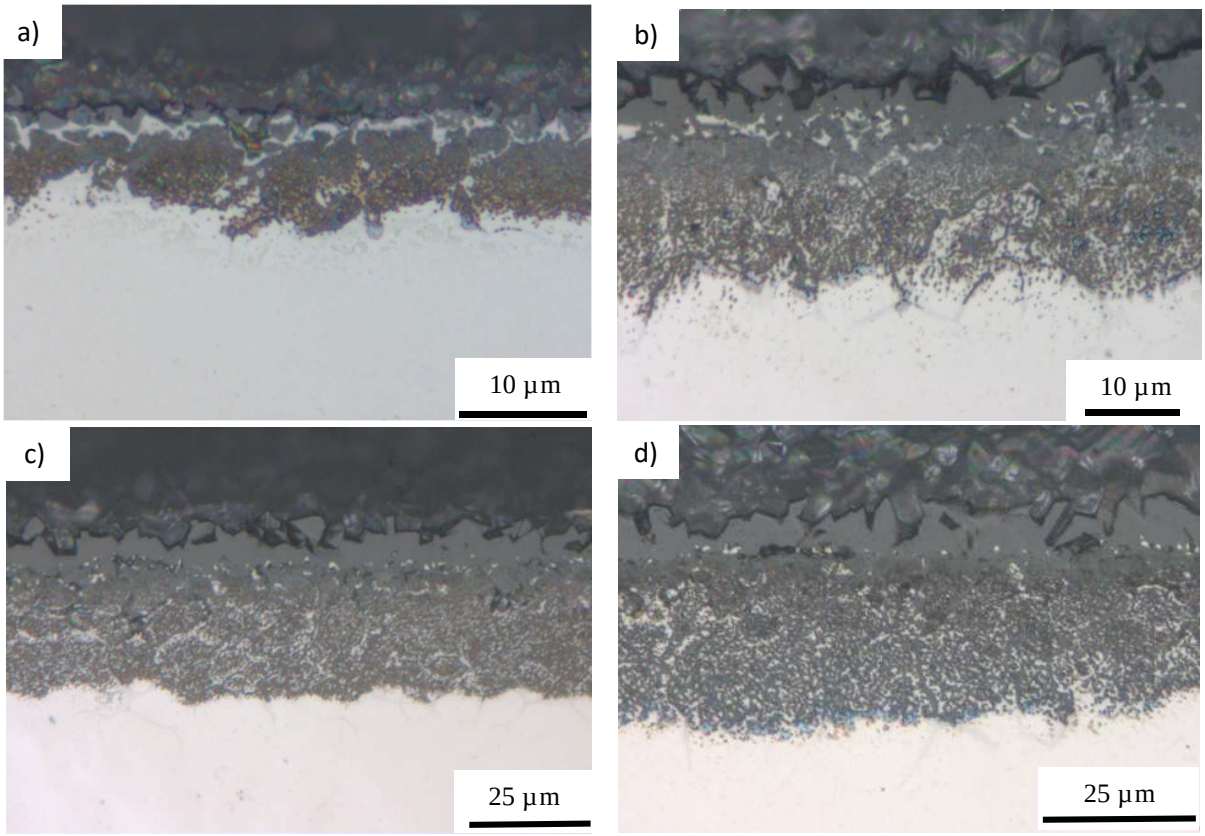


Figure 3.1 : Vues optiques en coupe d'échantillons : (a) A-Ox(10%-2,5min) ;(b) A-Ox(10%-5min) ; (c) A-Ox(10%-10min) ; (d) A-Ox(10%-20min). Evolution de la morphologie en fonction du temps pour une concentration fixe en vapeur d'eau de 10%.

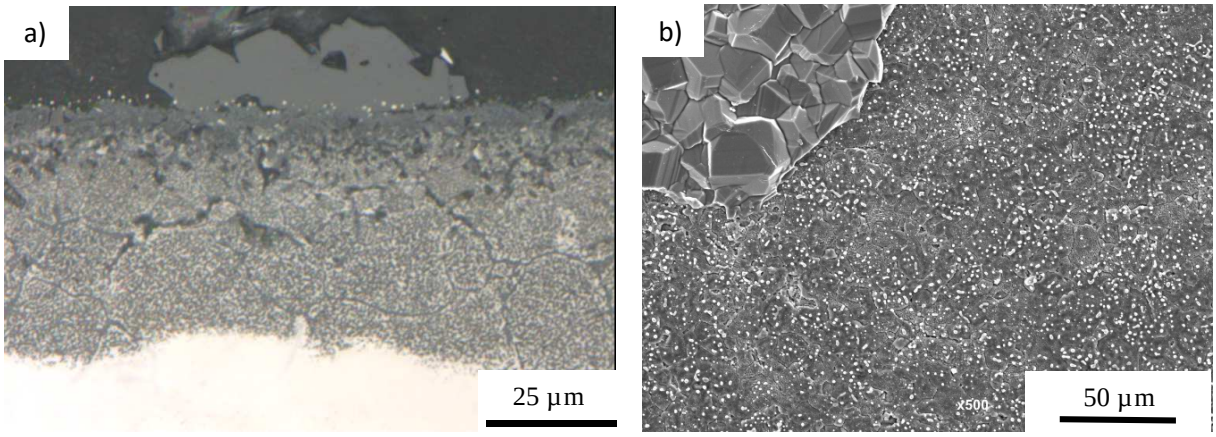


Figure 3.2 : (a) Vue optique en coupe d'un échantillon A-Ox(10%-30min) présentant un décollement partiel de la couche d'oxydes externe. (b) Vue du dessus au MEB(SE).

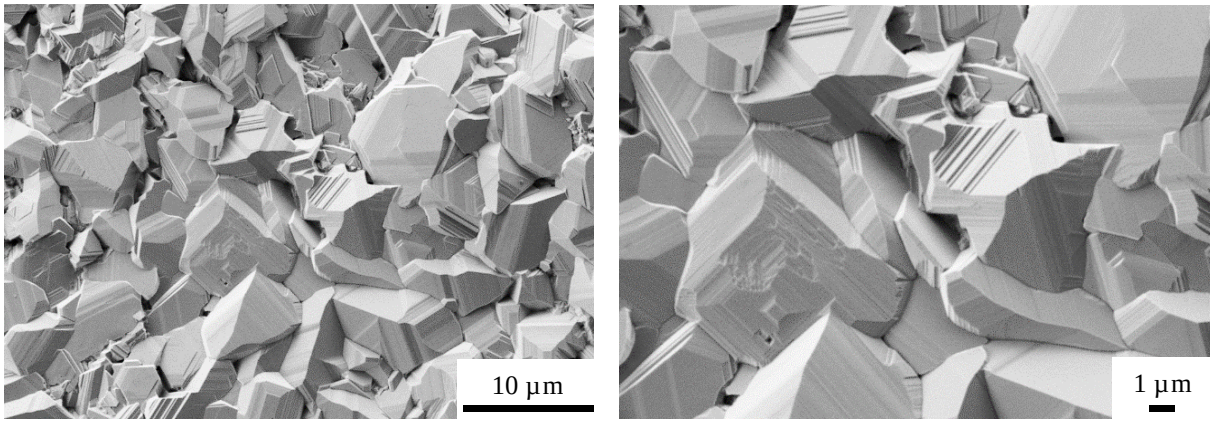
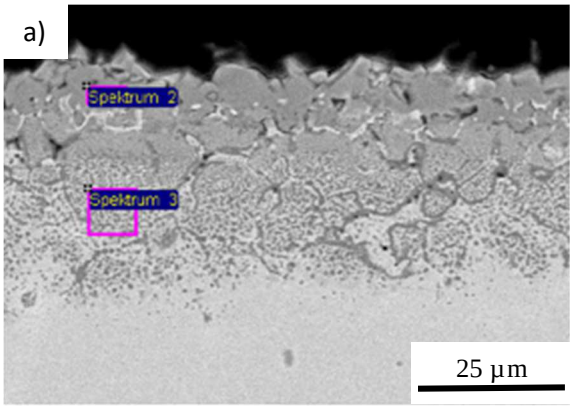


Figure 3.3 : Images MEB(SE) d'un échantillon A-Ox(10%-5min) à différents grandissements.

Sur la **figure 3.3** est présentée la surface de l'oxyde externe, sans décollement, pour une durée d'oxydation de 5 min. Les grains sont de l'ordre de 5 µm en moyenne, ce qui est bien plus faible que pour 30 min d'oxydation. Ces images présentent à différents grandissement la topographie de l'oxyde. On peut y observer que les grains présentent de nombreuses marches atomiques. Ces paramètres (A-Ox(10%-5min)) ont été ultérieurement choisis pour étudier la réduction, ce qui explique qu'ils aient été choisis pour les analyses qui vont suivre.

a)



b)

élément	Cr	Fe	Ni	Mn	O
% atomique couche externe (Spektrum 2)	4.7	52.1	2.1	0.9	40.2
% atomique couche interne (Spektrum 3)	14.5	47.2	7.1	0.9	30.3

Figure 3.4 [Pan13] : (a) Image MEB (BSE) en coupe d'un échantillon A-Ox(10%-5min) et (b) son analyse EDS des deux principales couches d'oxydes.

Une analyse EDS a été effectuée sur un échantillon A-Ox(10%-5min) vu en coupe afin d'analyser la composition élémentaire de la couche externe et de la couche interne. Avant de parcourir ces résultats, il faut garder en mémoire l'existence de la poire d'interaction entre le signal incident et la matière, qui est de quelques micromètres. Cela a pour conséquence de légèrement fausser le résultat de la zone apparemment étudiée. Cela est d'autant plus vrai que l'échantillon est incliné. L'analyse des deux couches principales est présentée **figure 3.4.b**. La couche externe présente principalement les éléments fer et oxygène. Ce résultat est

attendu dans la mesure où les vues optiques laissaient présager d'une oxydation de type breakaway, dans laquelle l'oxyde externe est riche en fer. La présence de Cr, Ni et Mn dans le signal est plus probablement attribuable à la pénétration de l'analyse. L'échantillon étant incliné, une partie du signal reçu provient à la fois d'une partie de l'ancienne zone blanche (qui sépare les oxydes externe et interne) et du début de l'oxyde interne. L'oxyde interne est quant à lui composé d'une forte proportion de fer mais également de chrome et de nickel. L'oxyde est normalement ici riche en chrome. Cependant, le mode de formation de cet oxyde explique ces valeurs relativement basses. En effet, cet oxyde croît de façon interne [Ess07, Ess08]. C'est-à-dire qu'il se forme dans le volume du métal sain. Les zones sombres sont représentatives de l'oxyde et les zones claires du volume. La composition analysée reflète donc un mélange à la fois de l'oxyde riche en chrome et le métal du volume. La teneur en oxygène est en effet nettement plus basse que pour la couche externe. Ici, la proportion d'oxyde par rapport au volume est cependant faible car lorsque l'on soustrait l'oxygène des proportions des principaux éléments, les pourcentages atomiques sont voisins de la composition nominale de l'alliage.

Ces informations de composition n'aident cependant pas à connaître la structure exacte des oxydes en présence. Pour ce faire, une analyse par microspectroscopie Raman a été utilisée car elle permet d'identifier et distinguer la plupart des oxydes se trouvant sur les aciers inoxydables. Sur la **figure 3.5** sont présentés les spectres Raman pour les trois zones principales concernées : la couche externe, la couche intermédiaire et la couche interne. Le premier spectre **figure 3.5.a** a pour cible la couche externe. La réponse du signal est faible vis-à-vis du bruit : il y a un pic unique et étalé autour de 654 cm^{-1}. Cette valeur, en particulier pour un signal faible est susceptible d'être caractéristique de la wüstite $Fe_{(1-y)}O$. La couche interne est présentée **figure 3.5.b**. Son spectre Raman présente essentiellement un pic de signal fort à 684 cm^{-1}. Ce pic est attribuable à une structure de type spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$ [Da 98]. La présence du volume mélangé à cette structure spinelle ne peut cependant pas être observée dans le spectre sous la forme d'un pic car le volume, l'alliage austénitique, ne présente pas de réponse en Raman pour cette gamme de fréquence. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle la zone blanche ne présente aucun pic sur son spectre Raman **figure 3.5.c** : il s'agit du volume. Cette couche étant principalement présente pour les temps relativement courts (2,5 et 5 min d'oxydation plutôt que 20 et 30 min d'oxydation), il s'agit probablement du volume se retrouvant piégé entre la croissance externe de la wüstite et la croissance interne des spinelles.

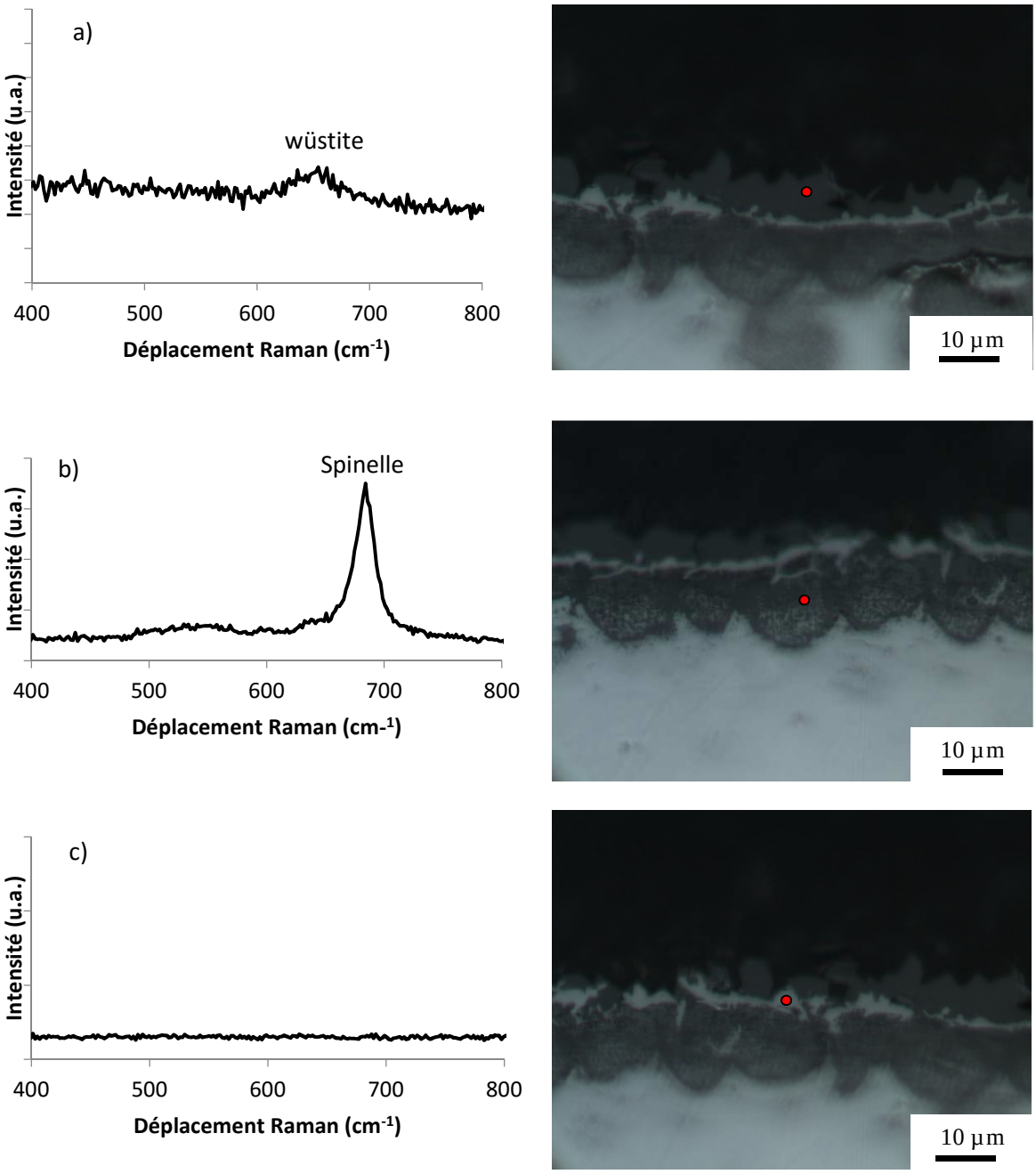


Figure 3.5 : Analyses Raman de trois zones distinctes d'un échantillon A-Ox(10%-5min) et leurs vues optiques en coupe correspondante : (a) Couche externe ; (b) couche interne (c) couche blanche intermédiaire.

Le signal Raman de la wüstite étant faible, une autre technique d'analyse a été employée afin de confirmer cette structure comme étant celle de l'oxyde externe pour 10% de vapeur d'eau. Il s'agit de la diffraction par rayons X. En effet, il est facile de distinguer avec cette technique la wüstite. Le diffractogramme X en surface de l'échantillon A-Ox(10%-5min) est présenté **figure 3.6**. Une incidence rasante de 0.2 ° a été utilisé afin d'être certain de n'observer que la couche la plus

externe. On y observe deux pics. Ils sont tous deux attribuables à la wüstite [Kug03]. En particulier, le pic pour un 2θ de 61° discrédite tout autre oxyde de fer potentiel.

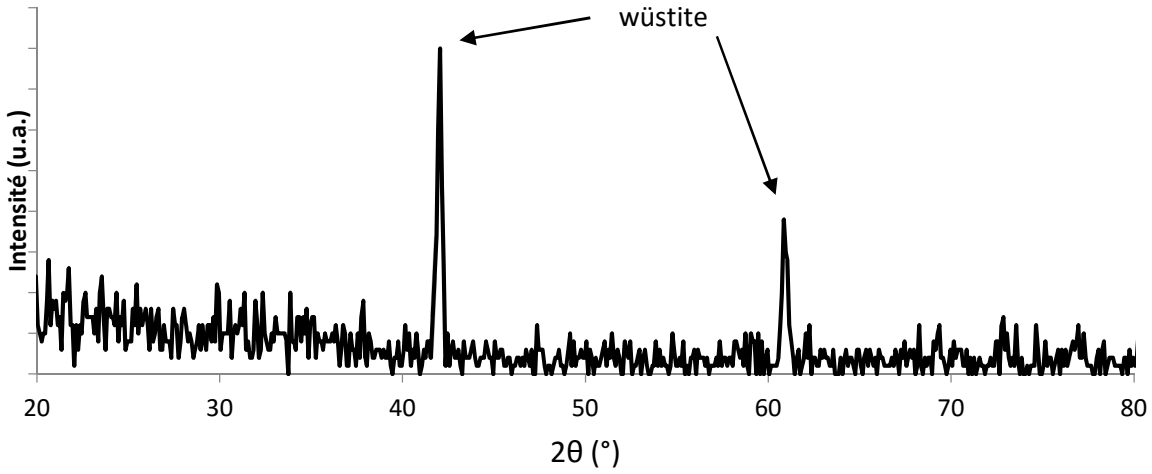


Figure 3.6 : Diffractogramme X pour une incidence rasante de 0,2° sur un échantillon A-Ox(10%-5min).

3.1.1.2 Cas 2 : magnétite

Les aciers austénitiques ont été ensuite oxydés sous 17% de vapeur d'eau dans le flux d'argon. Les vues en coupes de ces échantillons pour 5 et 10 min d'oxydation sont présentées **figure 3.7**. L'apparence de ces oxydes est fortement similaire à celle observée pour 10% de vapeur d'eau. Visuellement, l'épaisseur est également similaire si l'on compare les temps similaires : environ 20 µm pour 5 min et 35 µm pour 10 min. La couche intermédiaire blanche est également présente. Cependant, dès 20 min d'oxydation, il y a décollement de l'oxyde externe. Cette observation peut être faite sur la **figure 3.8** à différents grandissements. Même sur les zones où de l'oxyde externe reste encore visible, l'oxyde est déjà détaché de son substrat. Les échantillons oxydés 30 min présentent tous un décollement total de l'oxyde externe et ne sont donc pas présentés car ils ressemblent exactement aux zones où l'oxyde est décollé du A-Ox(17%-20min) avec un oxyde interne plus épais.

Nous venons de voir les similitudes avec la monocouche externe de wüstite. Cependant, cet oxyde externe est d'une structure et d'une composition différente. Pour démontrer cela, une analyse DRX a été réalisée sous une incidence rasante de 0,2 ° sur un échantillon A-Ox(17%-10min). Le diffractogramme X est présenté **figure 3.9**. Le rapport signal sur bruit est faible, dû à l'angle très rasant de l'analyse. Les pics en présence, en particulier pour un 2θ de 30,1° ; 35,5° ; 43,2° et 57,2° sont caractéristiques de la structure M_3O_4 [Kug03, Cao12]. Les valeurs se distinguent donc nettement des pics présents sur la **figure 3.6** correspondant à la wüstite.

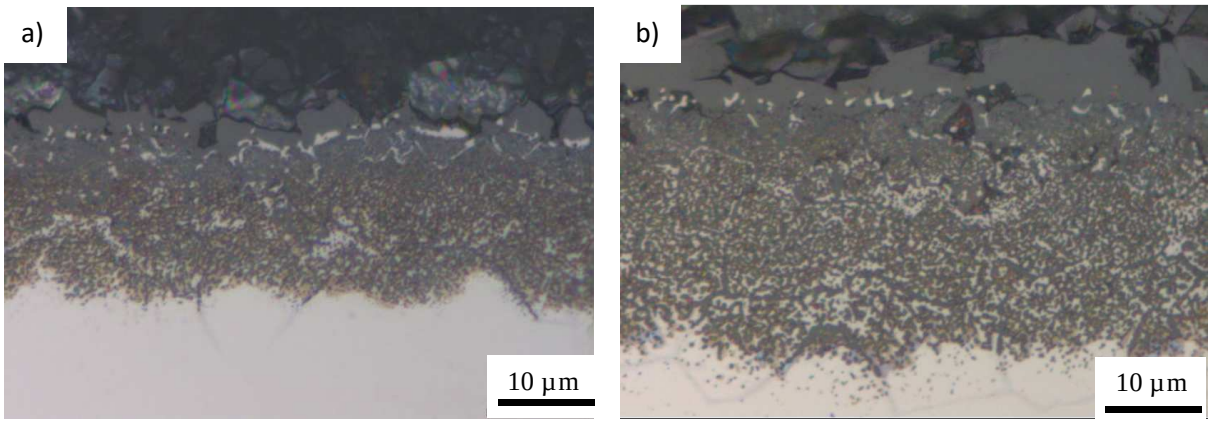


Figure 3.7 : Vues optiques en coupe d'échantillons : (a) A-Ox(17%-5min) ;(b) A-Ox(17%-10min).

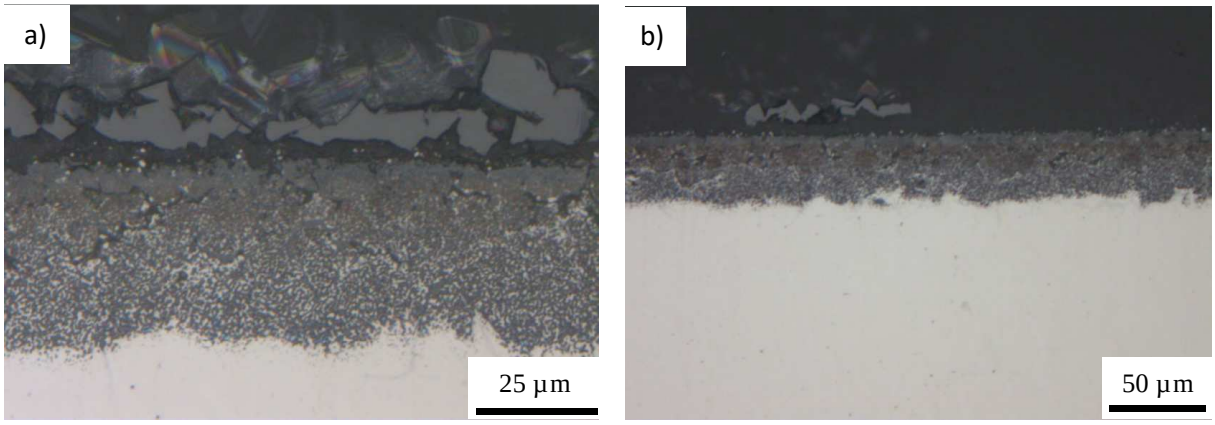


Figure 3.8 : Vues optiques en coupe d'échantillons A-Ox(17%-20min) à différents grandissements.

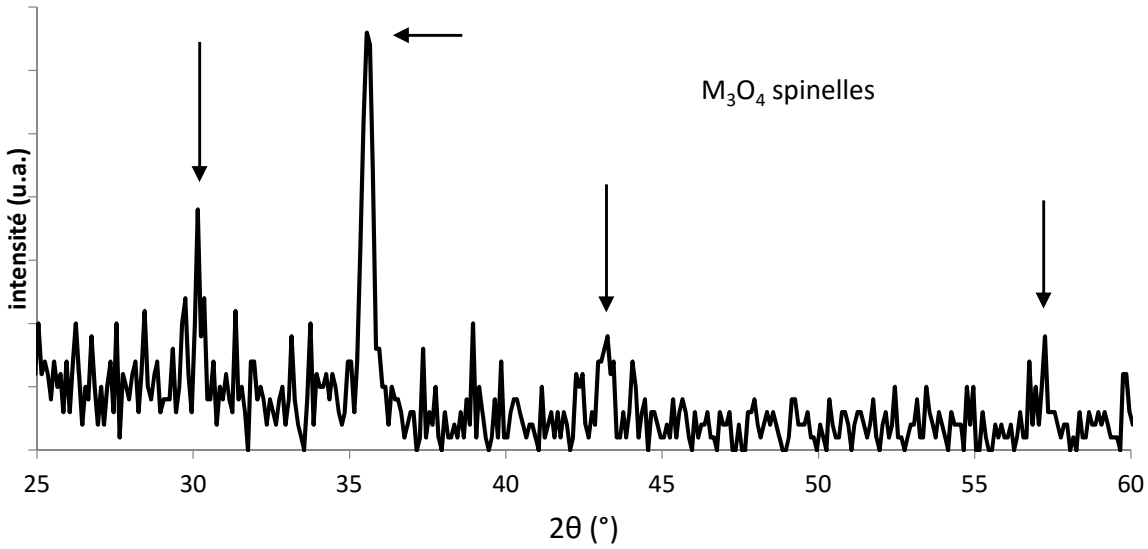


Figure 3.9 : Diffractogramme X pour une incidence rasante de 0,2° sur un échantillon A-Ox(17%-10min).

Bien que le résultat précédent ne laisse que peu de place au doute, une confirmation par microspectroscopie Raman a également été menée sur un échantillon similaire A(1.4301)-Ox(17%-4min). Il ne s'agit pas du même échantillon mais les paramètres sont similaires. La **figure 3.10** présente en (a), l'analyse Raman de l'échantillon et en (b) la vue du dessus au MEB. La courbe Raman est tout à fait caractéristique de la magnétite avec un pic intense à 660 cm^{-1} et son pic secondaire à 530 cm^{-1} [Nef03, Bel09].

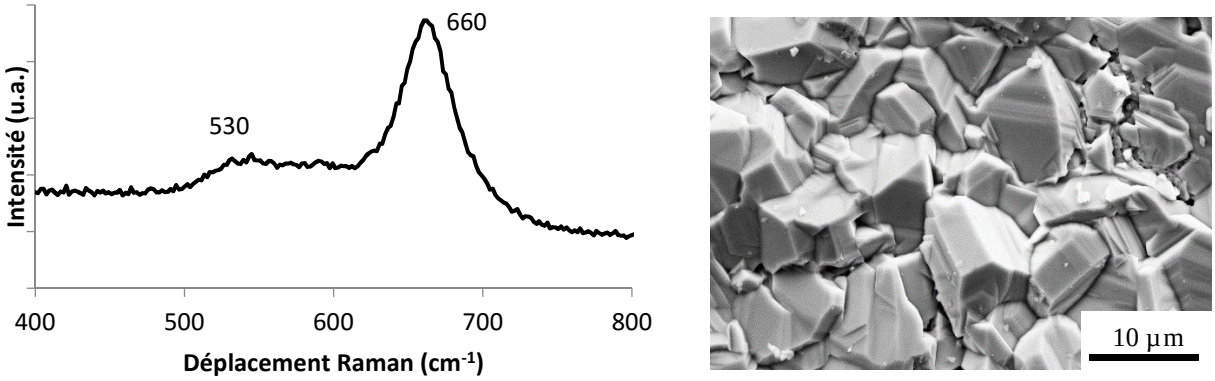
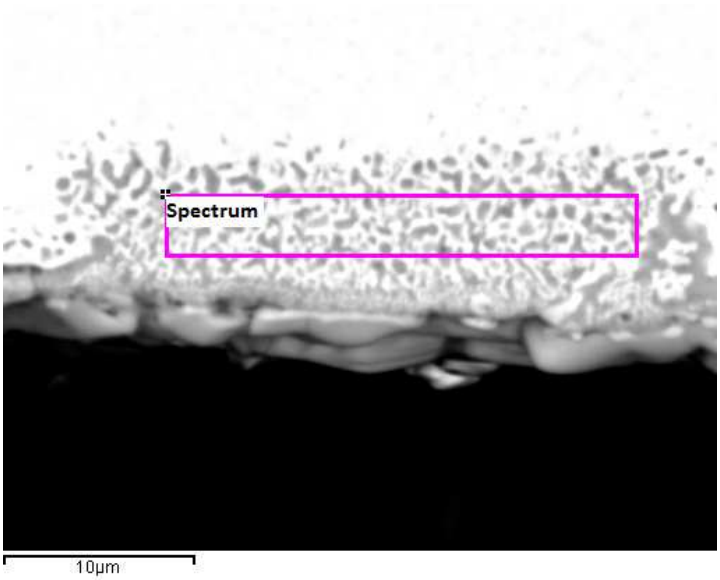


Figure 3.10 : (a) Analyse Raman des cristaux de l'oxyde externe sur un échantillon A(1.4301)-Ox(17%-4min). (b) Image MEB de la surface correspondante.



Elément	% Atomique
C	6.6
O	36.1
Si	0.6
Cr	**13.1**
Mn	1.1
Fe	**37.0**
Co	0.4
Ni	**4.9**

Figure 3.11 : Analyse EDS de la couche d'oxyde interne sur un échantillon A-Ox(17%-4min) vue en coupe.

Une analyse EDS de la composition de la couche d'oxydes spinelles a également été effectuée avec ce type de paramètres sur un échantillon A-Ox(17%-4min). Les résultats sont donnés dans le tableau de la **figure 3.11**. La vue en coupe au MEB correspondante à l'analyse est également présentée. De la même façon que pour la **figure 3.4**, c'est-à-dire en retirant l'oxygène (et le carbone, provenant ici de la résine d'enrobage), les valeurs de concentrations ne sont pas éloignées des valeurs nominales de l'alliage et ce, pour les mêmes raisons. L'analyse prend largement en compte la partie alliage du mélange spinelles/alliage de l'oxyde interne.

3.1.2 Discussion

Les différents résultats permettent de dresser un bilan des morphologies observées pour les différents paramètres d'oxydation à 1100 °C.

Le premier schéma **figure 3.12** correspond à la formation d'un oxyde homogène de type breakaway. Quelles que soient les durées d'oxydation étudiées (de 2,5 min à 30 min), pour 10% de vapeur d'eau mélangé à l'argon, une double couche d'oxyde micrométrique a été formée. Une couche externe, obtenue par croissance externe est constituée de cristaux de wüstite. Une couche sous-jacente, obtenue par croissance interne dans le volume est constituée de spinelles $(Fe,Cr,Ni)_3O_4$. Pour la durée la plus élevée, le décollement partiel de la couche externe de wüstite a été constaté sur certains échantillons. L'épaisseur des couches augmente avec la durée d'oxydation et passe de 10 µm pour les temps les plus courts à environ 50 µm pour les temps les plus longs.

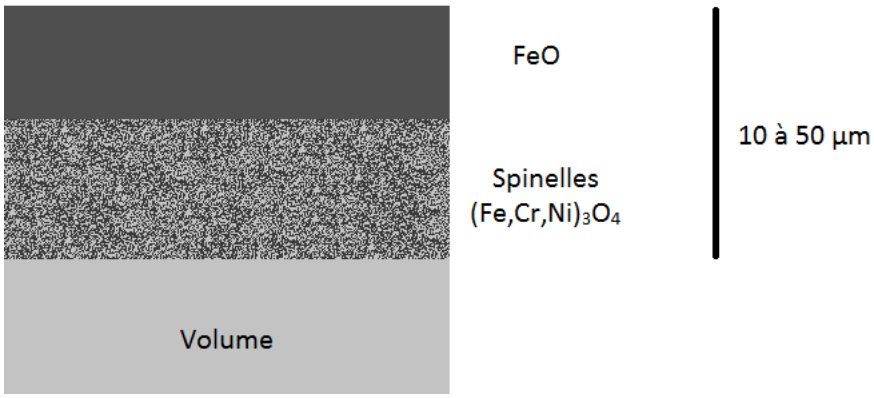


Figure 3.12 : Schéma de l'oxydation sur les aciers inoxydables austénitiques dans le cas où l'oxyde externe est composé de wüstite. (10% H_2O)

Le second schéma **figure 3.13** est très similaire au premier. Il s'agit des oxydes obtenus avec 17% de vapeur d'eau. La principale différence est la nature de l'oxyde externe qui cette fois-ci est constitué de cristaux de magnétite. Il s'agit d'un état plus oxydé du fer. Cela s'explique par la plus forte présence de vapeur d'eau qui est le principal élément oxydant de l'atmosphère. Cette observation avait également été faite par H. Chaudansson [Cha90] qui constatait aussi que la nature

des oxydes dépendait plus de la concentration en vapeur d'eau que du temps d'oxydation, une fois les premiers stades (quelques secondes) dépassés. Les couches sont de dimensions très similaires au premier cas. En revanche, la magnétite semble se décoller plus facilement de son substrat car on observe un décollement partiel des échantillons dès 20 min d'oxydation et la plupart des oxydes externes des échantillons oxydés 30 min sont presque totalement décollés. La composition des oxydes internes reste similaire.

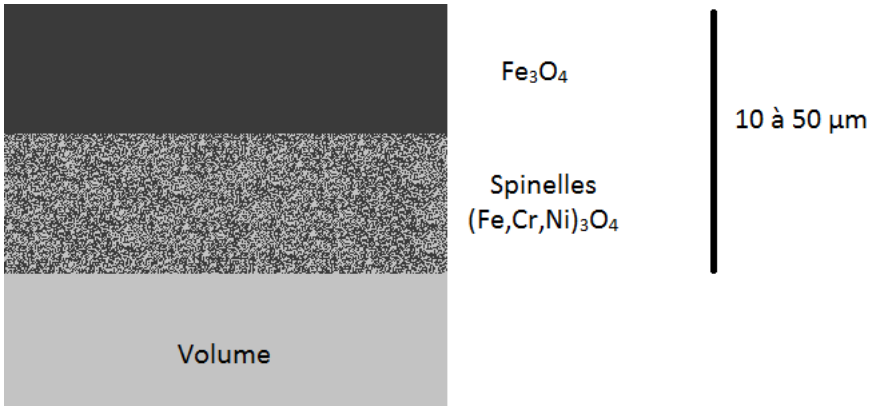


Figure 3.13 : Schéma de l'oxydation sur les aciers inoxydables austénitiques dans le cas où l'oxyde externe est composé de magnétite. (17% H_20)

Pour la suite des travaux, notamment vis-à-vis de la réduction, les premiers (cristaux de wüstite) ont été préférés aux seconds (cristaux de magnétite) de par leur plus grande homogénéité et stabilité. Le décollement partiel est en effet préjudiciable pour étudier la réduction par la suite. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, la réduction des cristaux de magnétite est similaire à celles des cristaux de wüstite, rajoutant chimiquement une étape de plus mais ne se différencie ni par le temps de réaction ni par la morphologie finale car la wüstite se réduisant vers le fer est l'étape limitante.

Une autre conclusion de cette étude sur les aciers austénitiques est qu'ils produisent toujours un oxyde externe composé d'oxyde de fer uniquement. Cela implique qu'une fois réduit, la couche externe est nécessairement composée de fer pur, sensible à l'oxydation même à l'air. Des travaux sur des échantillons volontairement très oxydés avec décollement ont été menés afin d'étudier le comportement à la réduction si l'oxyde interne est directement en contact avec le gaz réducteur [Kov13] mais ces résultats ne sont pas présentés dans cette étude car leur obtention (décollement totale de l'oxyde externe) n'a pas toujours été répétable. De la même façon, l'emploi de valeurs plus importantes de pression de vapeur d'eau a donné lieu à des morphologies très hétérogènes : de gros nodules de breakaway côtoyant des zones non-oxydés. La non-homogénéité et répétabilité de ces échantillons étant contre-indiquées pour la suite de nos travaux, ces échantillons n'ont pas été présentés non plus.

3.2 Acier ferritique

Après la mise en évidence sur les aciers austénitiques d'un oxyde externe toujours composé d'oxyde de fer dû au phénomène de breakaway, et donc une fois réduit, nécessairement sensible à la corrosion, il a été trouvé dans la littérature (section 1.1.2.3) que les aciers ferritiques étaient à même de proposer une couche d'oxyde riche en chrome sur une épaisseur de plusieurs microns. Un tel oxyde pourrait donc une fois réduit offrir une surface poreuse suffisamment riche en chrome pour être résistante à la corrosion à l'air ambiant et en milieu aqueux. Plusieurs séries d'essais ont permis d'atteindre des surfaces du type de celles observées dans la littérature. L'analyse de ces oxydes a nécessité la totale complémentarité des techniques vue dans la partie précédente. En effet, là où par exemple la microspectroscopie Raman peut aisément distinguer les différents oxydes de fer, l'étude a nécessité la vérification par d'autres techniques dans le cas des aciers ferritiques car la nature des couches d'oxydes formés est plus délicate à appréhender.

3.2.1 Résultats

Nous allons voir par la suite que les couches obtenues sont toutes de nature similaire. Les résultats vont donc être présentés, technique expérimentale par technique expérimentale, avant de corréler les résultats obtenus en une analyse complète. Ce travail a fait l'objet d'un article [Bad14] publié dans Oxidation of Metals.

<u>Vues optiques</u>

Une première comparaison par microscopie optique a été effectuée sur des échantillons vus en coupe afin de déterminer le comportement de l'oxyde en fonction des paramètres : en particulier la quantité de vapeur d'eau et la durée d'exposition.

Le premier paramètre observé est la quantité de vapeur d'eau. Comme vu précédemment pour les aciers austénitiques, différentes valeurs ont été testées. Ici, 10%, 17% et 22% de vapeur d'eau. Pour chacune de ces quantités de vapeur d'eau, un temps de 5 min d'oxydation a été appliqué. Les résultats sont reportés dans la **figure 3.14**. Dans chacun des cas, il existe une couche principale de plusieurs microns d'épaisseur qui est séparée du volume par une couche interne, beaucoup plus mince et difficile à observer sous microscope optique. Enfin, une dernière couche externe peut être observée en surface. La seule chose qui distingue ces couches pour chaque paramètre est l'épaisseur. Celle-ci s'accroît progressivement de 2 µm pour 10% de vapeur d'eau à 4 µm pour 22% de vapeur d'eau. La vapeur d'eau joue donc un rôle cinétique important sans toutefois modifier le mécanisme d'oxydation.

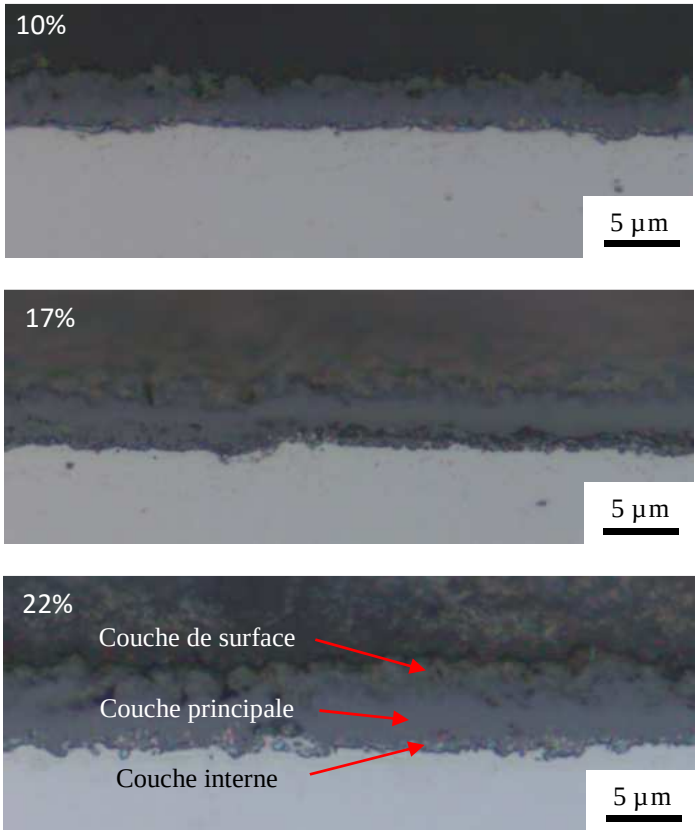


Figure 3.14 : Vues optiques en coupe d'échantillons : (a) F-Ox(10%-5min) ; (b) F-Ox(17%-5min) ; F-Ox(22%-5min). Evolution de la couche d'oxyde en fonction de la quantité en vapeur d'eau pour un temps d'oxydation constant de 5 min.

Par la suite une comparaison de la couche d'oxyde a été effectuée pour différents temps d'oxydation allant de 2,5 min à 20 min et pour une quantité de vapeur de 17% et 22% (**figure 3.15**). Tout d'abord, on peut constater que dans les deux cas, pour un temps de 2,5 min, on ne peut pas observer de couche d'oxyde. Il y a donc seulement protection par l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et le temps est trop court pour générer une couche semi-passive. Cette couche semi-passive est enfin formée pour des temps supérieurs ou égaux à 4 min. A partir de 4 min et jusqu'à 20 min, on observe la même tendance que pour l'augmentation en vapeur d'eau, c'est-à-dire un épaississement lent et progressif de 2 µm à 5 µm et ceci pour les deux quantités de vapeur d'eau. Il y a donc un changement rapide du type d'oxydation entre 2,5 min et 4 min, qui passe de la protection nanométrique à la couche semi-passive. On remarque également que l'épaisseur n'est pas toujours homogène. C'est vrai en particulier sur l'échantillon F-Ox(17%-20min) dont certaines parties de la couche d'oxyde ne dépassent pas 1 à 2 µm. Sur l'échantillon F-Ox(22%-20min), on peut observer sur la couche mince séparant l'oxyde du volume des pénétrations partielles de l'oxyde dans le volume (flèche rouge). Celles-ci ont été présentées plus en détail par Issartel et al. [Iss12a, Iss12b] et correspondent à la rupture partielle

de la couche de silice. Elles restent cependant très peu présentes dans la gamme de paramètres étudiées ici.

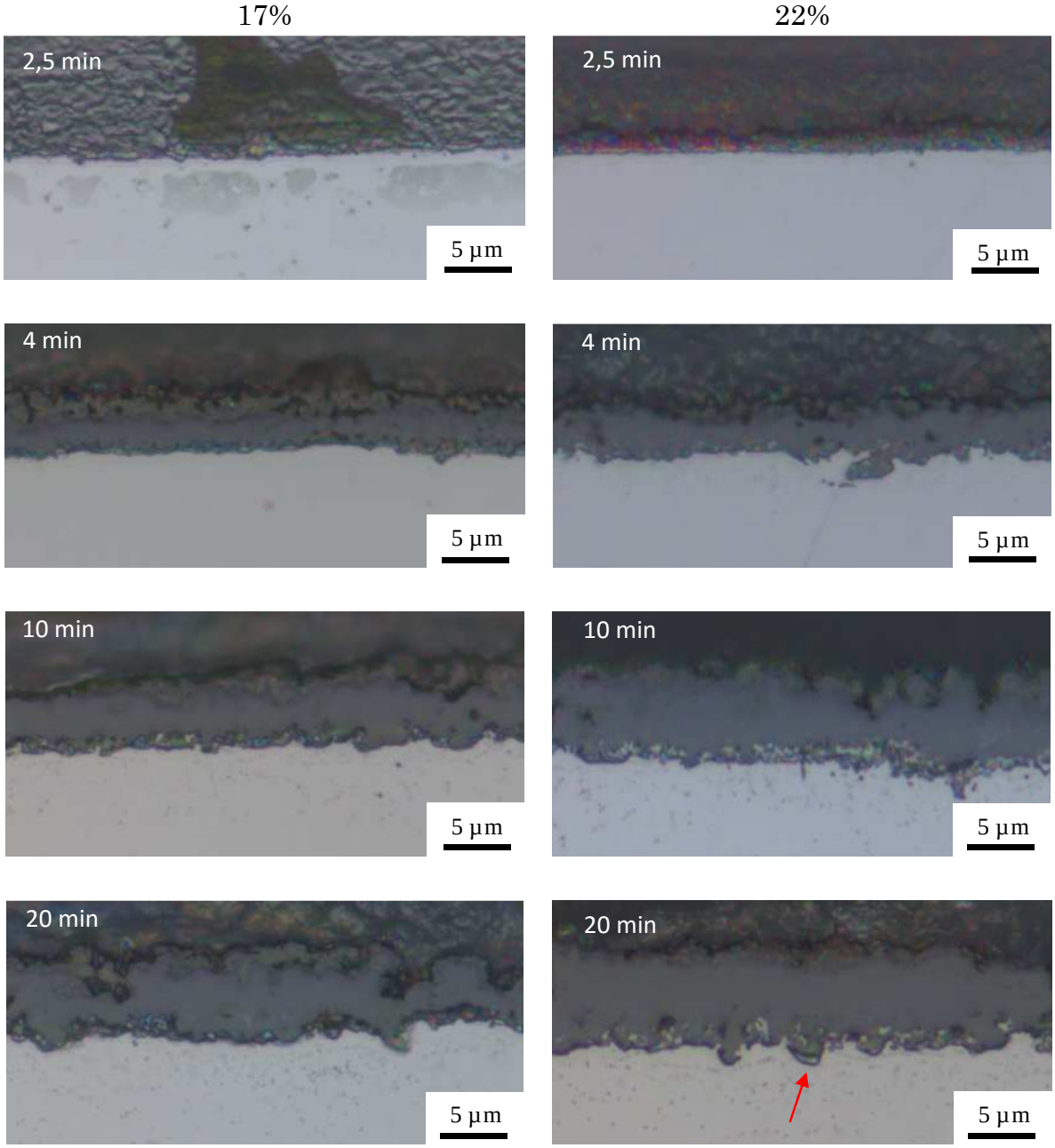


Figure 3.15 : Vues optiques en coupe d'échantillons oxydés avec 17% et 22% de vapeur d'eau pour différents temps d'oxydation. Evolution de la couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation pour des quantités de vapeur d'eau constantes.

MEB

Une vue par MEB de la surface a été effectué **figure 3.16** sur un échantillon F-Ox(22%-30min) afin d'observer la morphologie de l'oxyde mais également son homogénéité. Ce qui était observable sur les vues en coupes se confirme ici. Il existe à la surface des excroissances réparties de façon plus ou moins homogène dont les dimensions en largeur sont de l'ordre de 5 µm. Cet échantillon, ayant subi un temps d'oxydation long en est particulièrement pourvu.

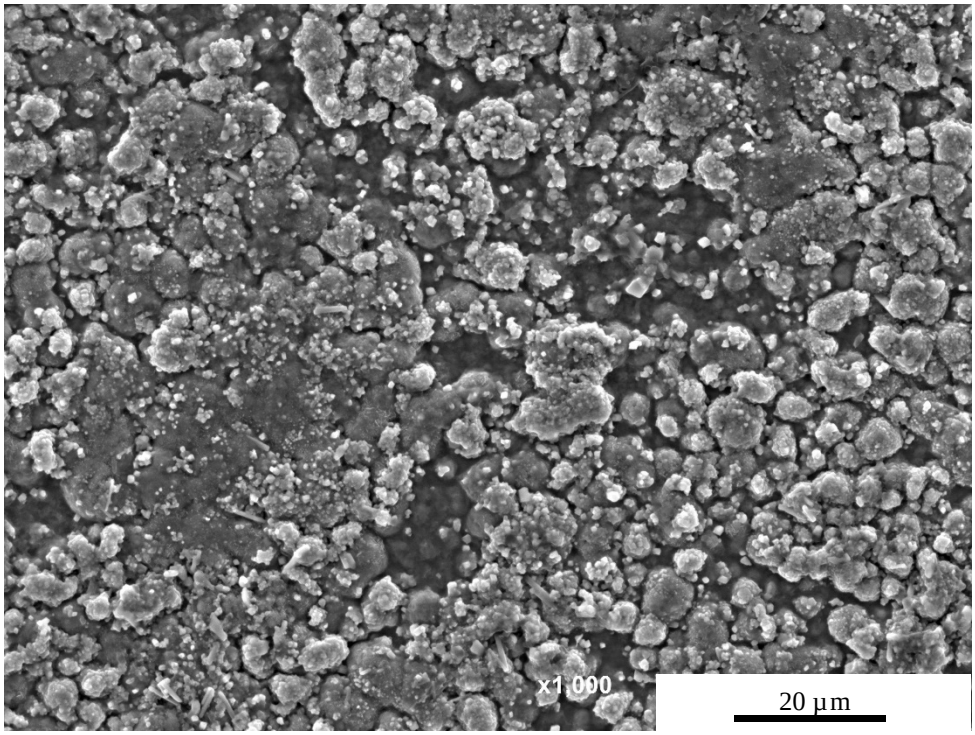


Figure 3.16 : Image MEB en électron secondaire d'un échantillon F-Ox(22%-30min). Observation des excroissances et zones plus planes.

Bien que le phénomène ait été rarement observé, sur certains échantillons F(Ox(22%-20min), des phénomènes de breakaway sont apparus localement comme on peut l'observer sur la **figure 3.17**. Ces nodules circulaires et petits à l'échelle de l'échantillon permettent de constater la possibilité qu'ont les alliages ferritiques pour également subir une oxydation catastrophique dans le cas où les conditions dépassent les capacités de l'alliage à fournir une couche semi-passive. Ces capacités seront abordées dans la discussion des résultats. Sur la **figure 3.17.a**, on observe sur la partie gauche de l'image MEB vue du dessus la même morphologie que sur la **figure 3.16**, avec ses petites excroissances. Sur la droite de l'image, on retrouve rapidement les cristaux d'oxydes de fer comme vu sur les aciers austénitiques. Ces nodules n'ont pas été analysés dans le détail car très rarement observés et donc peu représentatifs.

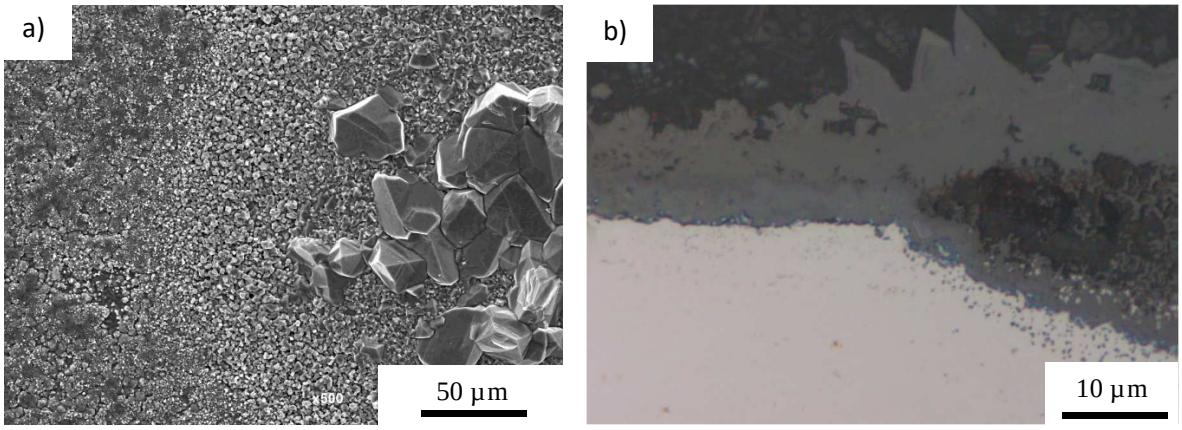


Figure 3.17 : Observation d'un nodule de type breakaway sur un échantillon F-Ox(22%-20min). (a) Vue du dessus au MEB ; (b) vue optique en coupe.

Pour les différentes analyses présentées ci-après, les résultats font conclure a des similitudes totales entre les échantillons possédant une couche semi-passive (c'est-à-dire avec une durée d'oxydation supérieure à 2,5 min). La plupart des expériences (sauf une) sont donc présentées pour un échantillon représentatif F-Ox(22%-10min). Aucune analyse EDS vu du dessus n'est présentée du fait de la finesse et de la complexité des couches mises en jeu. En effet, le signal serait provenu de plusieurs couches différentes à la fois.

<u>EDS sur un échantillon en coupe biaise</u>

Une vue en coupe biaise sur l'échantillon F-Ox(22%-10min) est présentée **figure 3.18** avec la cartographie des principaux éléments chimiques en présences. Ces cartographies vont servir à localiser les éléments. Il faut cependant garder en mémoire que la coupe étant inclinée, l'analyse de la couche d'oxyde est perturbée, ce que l'on peut particulièrement observer sur la figure représentant la présence du silicium. Cette couche sépare le volume du reste de l'oxyde et est donc localisée comme nous le verrons **figure 3.20**. Tout d'abord, l'oxygène est présent sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde et permet donc de bien situer la présence de l'oxyde (en clair), et la résine d'enrobage au-dessus de l'échantillon. Le chrome semble ensuite uniformément réparti sur l'ensemble de l'épaisseur. Il n'est pas exactement superposable à l'oxygène car étant un élément beaucoup plus lourd, il est détecté au travers de la résine (qui est progressivement plus épaisse à mesure que l'on se déplace vers le haut de l'image, dû à l'inclinaison de l'échantillon). Le fer semble quant à lui peu présent dans la couche d'oxyde, en tout cas en regard de sa concentration dans le volume. De la même façon que le signal du chrome diffuse vers le haut des cartographies, il faut se garder de penser qu'il y a une plus forte concentration du fer dans la couche d'oxyde proche du volume. Cette observation est plus probablement due à la profondeur d'analyse. Enfin, le manganèse est bien

présent car il apparait plus clair que dans le volume. Cependant il n'est pas possible de le localiser précisément en dehors d'une présence dans toute la couche.

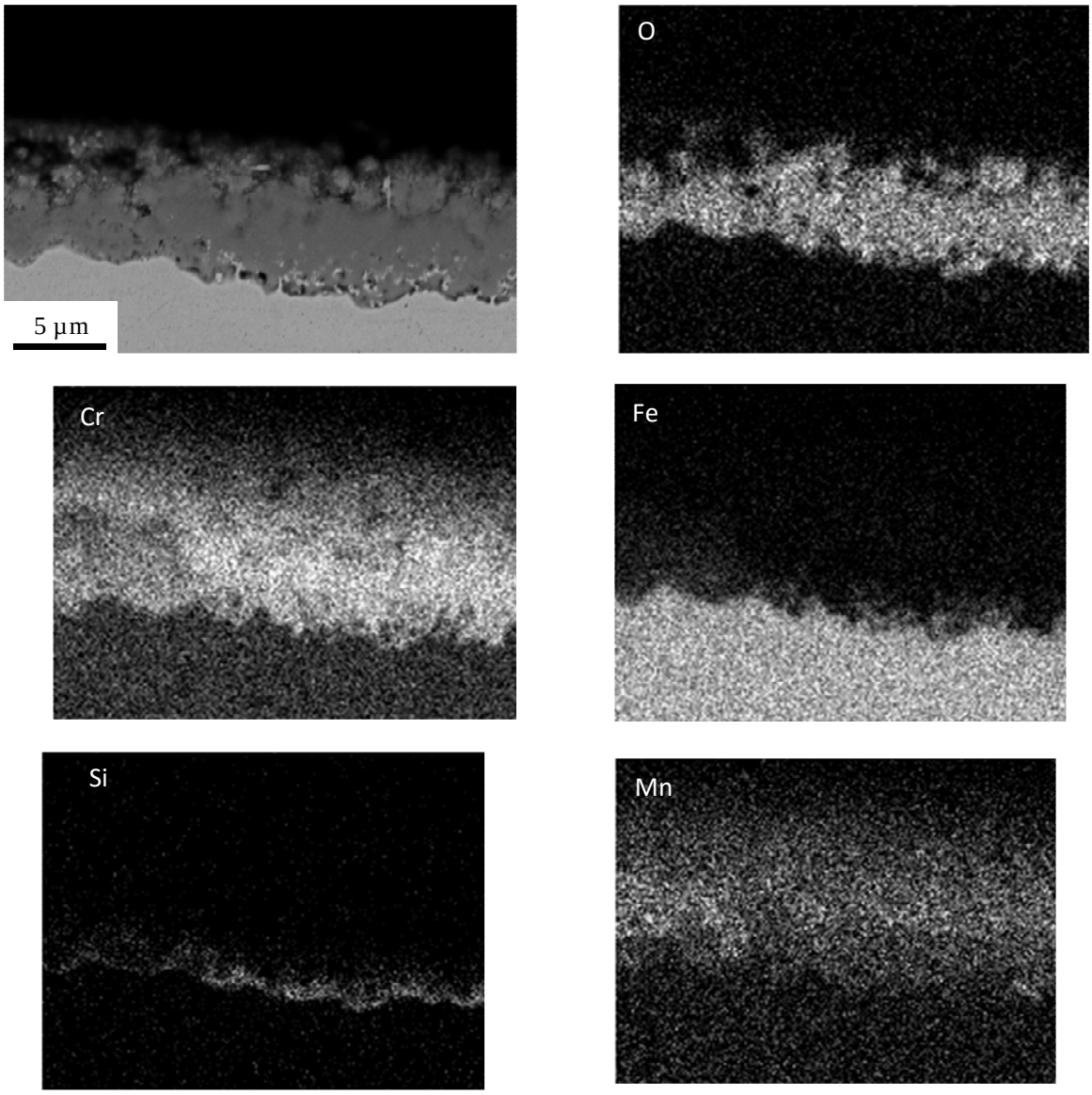


Figure 3.18 : Cartographie EDS des principaux éléments chimiques d'un échantillon F-Ox(22%-10min) incliné.

Ce même échantillon a fait l'objet d'une ligne de balayage EDS pour observer la proportion en les principaux éléments chimiques de l'alliage s'oxydant : à savoir le chrome, le fer, le silicium et le manganèse. Ces lignes sont présentées **figure 3.19**. Les pourcentages atomiques sont donnés en normalisant à 100% les éléments présents et donc sans prendre en compte l'oxygène. On voit que l'oxyde est principalement constitué de chrome sur la majeure partie de son épaisseur. On constate de plus la présence du fer. Cette constatation est à pondérer du fait de la profondeur d'analyse et de l'inclinaison de l'échantillon. Son enrichissement à proximité de la surface de l'oxyde est quant à lui contradictoire avec l'inclinaison de l'échantillon : cela signifie qu'il y a bien une augmentation de sa concentration à cet endroit. De la même façon, le manganèse est présent dans la couche principale, mais avec une augmentation en surface. Cette tendance à l'enrichissement se fait au détriment du chrome qui lui est un peu moins présent dans cette portion, la plus externe de l'oxyde. Enfin, on note un pic de concentration de silicium à l'interface entre le volume et l'oxyde.

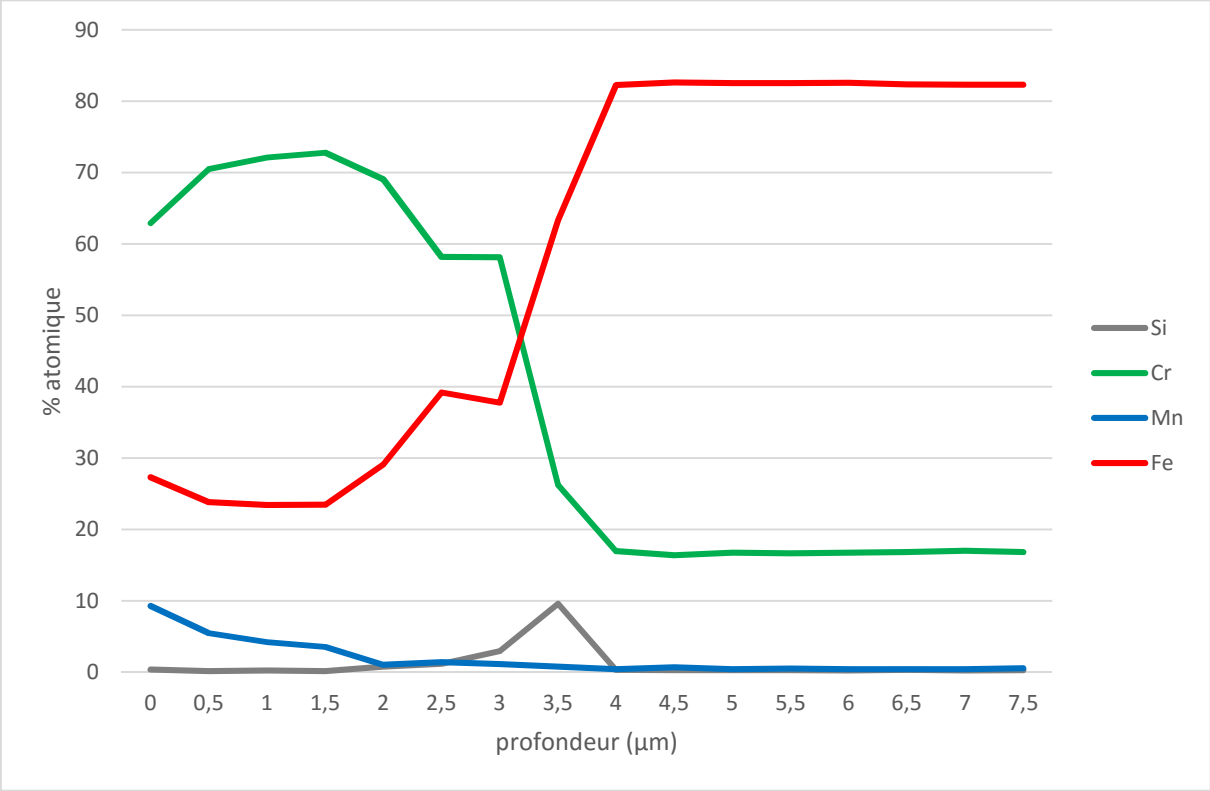


Figure 3.19 : Lignes de balayage EDS sur un échantillon F-Ox(22%-10min) incliné. Composition relative pour les principaux éléments chimiques d'alliage en présence.

EDS sur un échantillon en coupe droite

Une cartographie EDS a été réalisé sur un échantillon F-Ox(17%-30min) non incliné afin de confirmer les observations effectuées précédemment **figure 3.20**. L'épaisseur apparente est fortement réduite et il est donc plus délicat d'observer les différentes couches visuellement. Mais la cartographie donne cette fois-ci la composition à l'aplomb du signal et donc évite un effet perturbateur. Comme pour la **figure 3.18**, il y a bien omniprésence de l'oxygène sur l'échantillon. Le chrome suit également en apparence la même tendance : il est présent sur toute l'épaisseur de l'oxyde. Le fer, trop peu présent pour être visible dans la couche principale par rapport à sa concentration dans le volume semble être absent de cette couche. En revanche, l'augmentation de sa concentration à proximité de la surface observée dans la **figure 3.19** est ici confirmé, bien que sa présence soit ténue. Le manganèse est plus simple à observer car sa concentration par rapport au volume est plus importante et donc apparaît plus clairement. On constate qu'il est présent sur l'ensemble de la couche d'oxyde mais avec un enrichissement sur la zone extérieure. Cela confirme également les observations de la **figure 3.19** vues précédemment. Enfin, le silicium est également très largement observable à l'interface entre le volume et le reste de l'oxyde. Il est cependant prudent de préciser que le polissage à l'OPS a pu combler cette zone et fausser le résultat, ce qui expliquerait un signal si important.

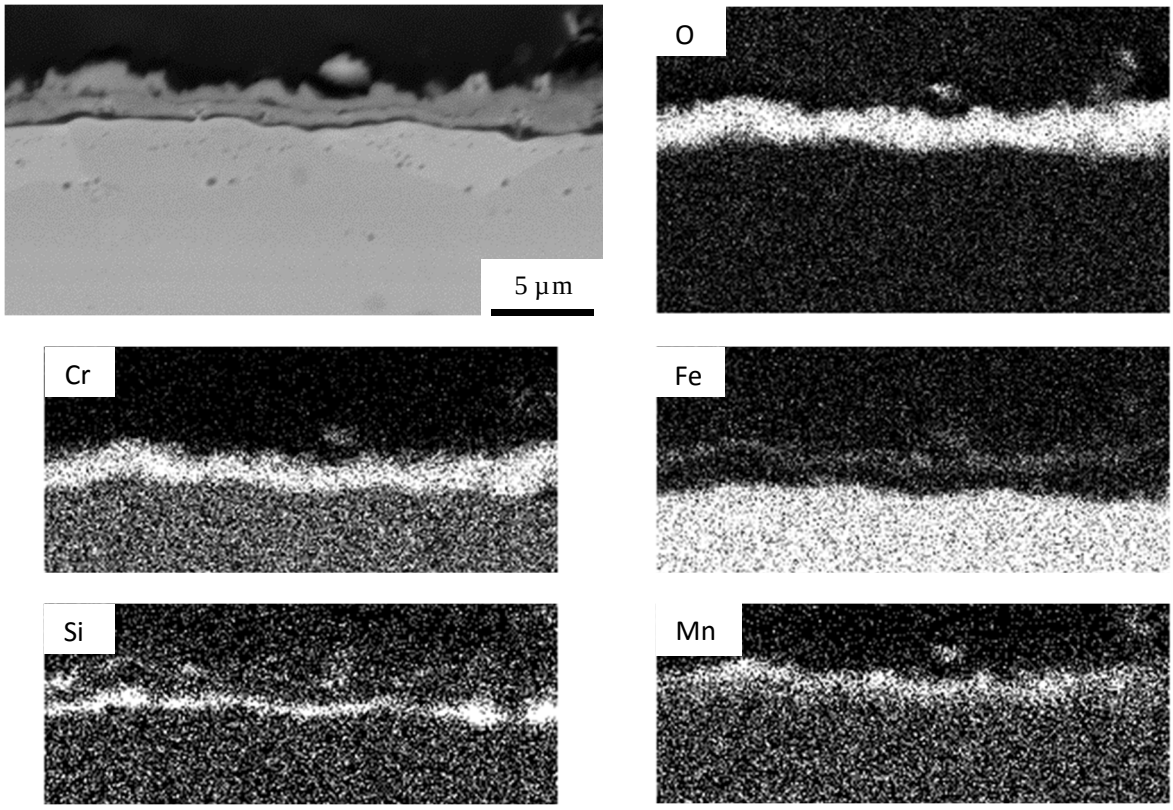


Figure 3.20 : Cartographie EDS des principaux éléments chimiques d'un échantillon F-Ox(17%-30min) non-incliné.

DRX sous incidences rasantes

Afin de déterminer les structures en présence et d'obtenir des indices sur leur localisation, deux diffractions par rayons X sous incidences rasantes sur un échantillon F-Ox(22%-10min) ont été effectuée **figure 3.21**. 0,2° et 1° d'angle ont été choisis afin d'observer l'évolution des pics en présence en fonction de la profondeur. L'angle de 1°, plus pénétrant, présente par exemple de façon distincte le pic de la phase ferritique correspondant au volume à 44° alors que pour 0,2° ce pic est difficilement discernable du bruit. La rugosité de surface empêche de proposer un calcul précis de la profondeur d'analyse. Cependant, celle-ci doit être légèrement supérieure à 5 µm (soit l'épaisseur de la couche d'oxyde constatée) pour 1° d'angle puisque le volume (phase α) est observé. Comme on peut le voir sur le diffractogramme, pour les deux angles d'incidences, les mêmes pics sont en présence. Seule leur intensité varie. Les autres pics correspondent soit à la structure spinelle M_3O_4, soit à la structure corindon M_2O_3. Les valeurs des pics de structure corindon correspondent à Cr_2O_3 [Gon08]. On peut d'ailleurs constater ici que la valeur du pic [311] de spinelle à 35,16° est différente de celle observée sur l'acier austénitique (35,55°) de par sa structure spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$ et non pas spinelle inverse (F_3O_4). La valeur suggère même la forme riche en manganèse $Mn[Mn,Cr]_2O_4$ d'après Gonzales et al. En zoomant sur ce pic, on aperçoit un épaulement sur sa droite pour 0,2 ° d'angle. Cet épaulement suggère la présence de $(Mn,Fe)_3O_4$ et/ou Fe_3O_4, mais en plus faible quantité. L'intensité absolue ne peut être comparée car le signal est plus faible sous 0,2° d'angle, d'où le bruit plus important sur la courbe noire. Cependant, on obtient des informations en comparant les pics entre eux. Par exemple en prenant les pics de corindon à 24,4° et 35,4°, ils sont environ deux fois plus petits que le pic de spinelle à 30° pour l'angle d'incidence 0,2°. En revanche, pour 1° d'angle d'incidence ils sont environ aussi intense que ce même pic de spinelle. Cela signifie que, proportionnellement, ils sont plus présents en profondeur qu'en surface. On sait donc que les deux structures sont présentes et que la structure spinelle est plus présente en surface que dans l'épaisseur de l'oxyde. Inversement pour la structure corindon : elle est plus présente dans l'épaisseur de l'oxyde qu'en surface.

XPS

Une analyse XPS a été réalisée sur un échantillon F-Ox(22%-10min) afin d'avérer la présence des éléments en extrême surface et d'obtenir des informations sur leur type de liaison. L'analyse se faisant sur une grande zone, à savoir une ellipse de 300 µm de petite diagonale, il n'y a pas de distinction possible entre les excroissances et les zones plus creuses (comme observable sur la **figure 3.16**). Une érosion ionique de 10 s a été opérée préalablement à l'analyse afin de s'affranchir de la pollution d'extrême surface en carbone et azote. Cette érosion correspond à une épaisseur d'environ 5 nm et n'altère donc pas le fait d'analyser uniquement

l'extrême surface. Les résultats sont présentés dans le **tableau 3.1** et dans la **figure 3.22**. A partir de la quantification, on voit la confirmation de la présence du fer avec une concentration atomique de 10%. Le chrome et le manganèse sont également bien présents avec respectivement 17% et 12% de concentration atomique. Les doublets 2p de ces éléments sont présentés dans la **figure 3.22**. Les valeurs des pics du chrome sont caractéristiques de Cr_2O_3. Selon la littérature [Bie11, Ves08], Mn est principalement oxydé en tant que Mn^{2+}. C'est l'état qu'il présente s'il est sous la forme de spinelles $MnCr_2O_4$ ou encore $MnFe_2O_4$. Le fer quant à lui présente un double épaulement. Chacun d'entre eux est caractéristique des deux formes du fer, soit Fe^{2+} et Fe^{3+}.

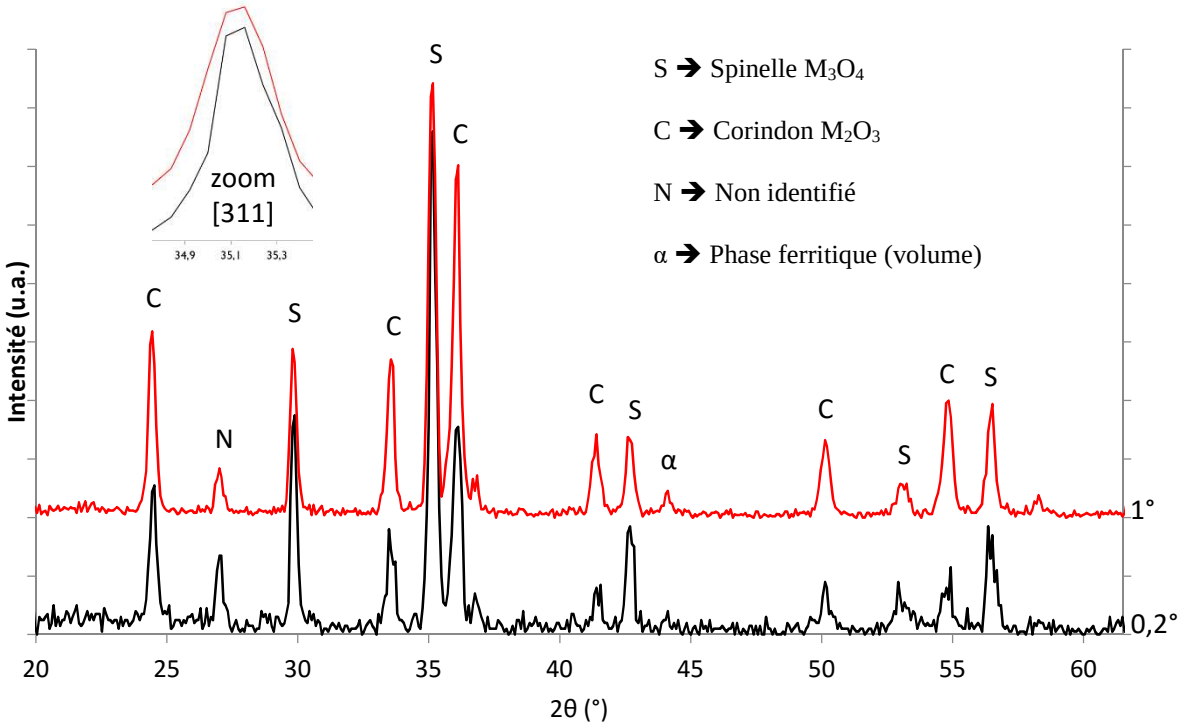


Figure 3.21 : Diffractogramme X d'un échantillon F-Ox(22%-10min) sous incidence rasante pour un angle de 1° (en rouge) et 0,2° (en noir). Zoom du pic [311] vers 35°.

Tableau 3.1 : Analyse XPS de la composition d'extrême surface d'un échantillon F-Ox(22%-10min) après 10 s d'érosion.

Elément et doublet	Energie du pic (eV)	% atomique
C 1s	285	1.9
Cr 2p	577	17.3
Fe 2p	710	9.5
Mn 2p	641	12.6
Ni 2p	851	1.7
O 1s	531	56.6
Si 2p	103	0.4

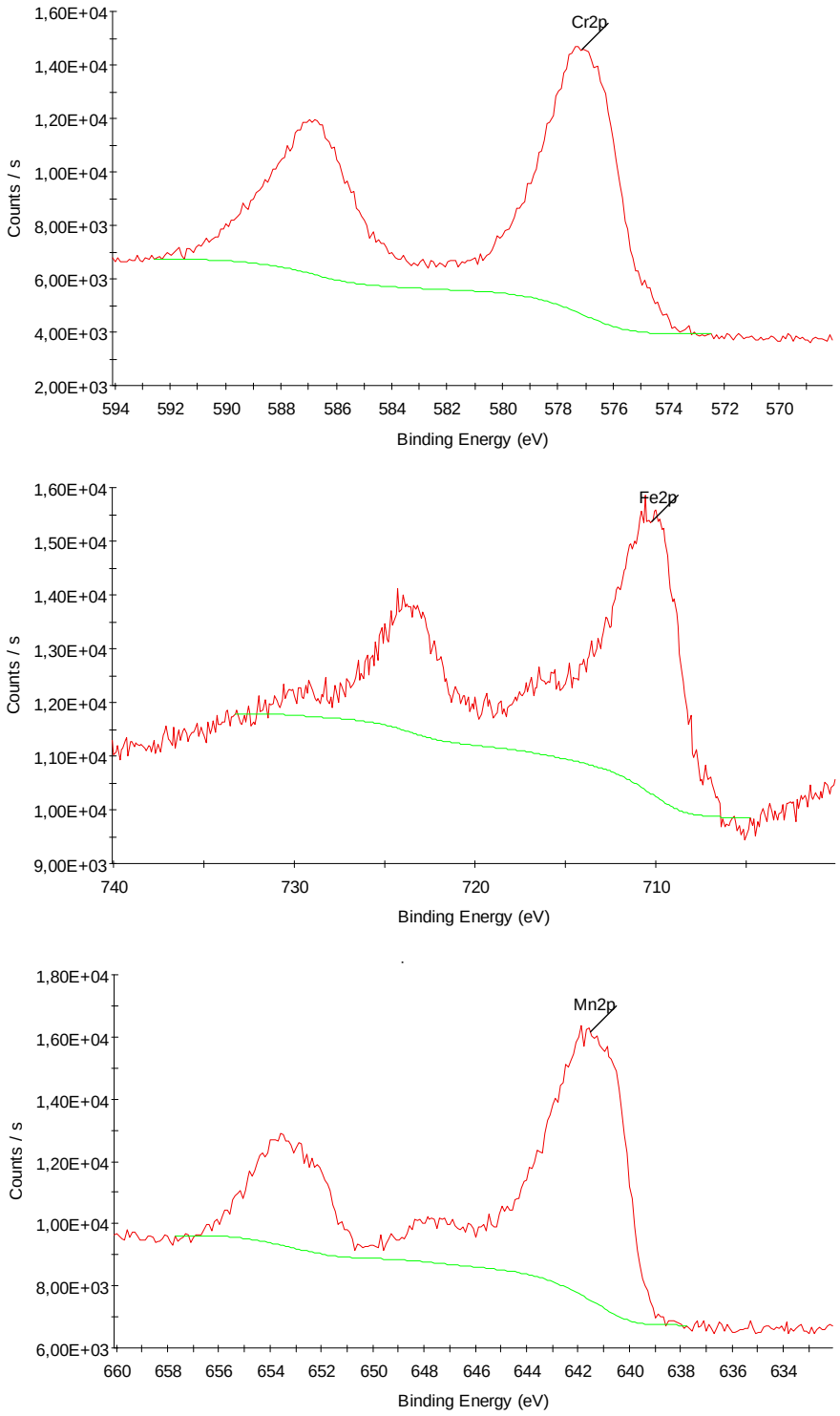


Figure 3.22 : Spectres XPS des doublets 2p des principaux éléments chimiques.

Résultats microspectroscopie Raman

Deux types d'analyses ont été effectuées sur un échantillons ferritique F-Ox(22%-10min) en microspectroscopie Raman : en coupe et vu du dessus. Ceci afin d'éviter de fausser les résultats du fait du volume d'analyse : environ 1 μm^3. Comme pour les aciers austénitiques, la zone analysée correspond au point rouge sur les vues optiques à leur droite. La **figure 3.23** présente le spectre Raman vu du dessus pour une zone sans excroissance. On observe principalement deux pics : un à 555 cm-1 et l'autre, plus étalé, à 668 cm^{-1}. Le pic à 555 cm^{-1} est représentatif de la présence de Cr_2O_3. Le pic à 668 cm^{-1} quant à lui est représentatif d'oxydes spinelles de compositions variables $(Fe,Cr,Mn)_3O_4$. Les différentes variantes de ces spinelles recouvrent la plage 640-700 cm^{-1}. Le spectre de la **figure 3.24** est ciblé sur une excroissance vue du dessus. On constate principalement la forte régression du pic de Cr_2O_3 et la croissance du pic de spinelles. Celui-ci est toujours très large et donc présente un mélange de divers spinelles. Le pic à 527 cm^{-1} en est d'ailleurs aussi la cause. Comme il est moins intense, il n'apparaissait pas aussi clairement sur le spectre **figure 3.23**.

La présence de Cr_2O_3 et des spinelles sur les spectres obtenus sur le dessus de l'échantillon ne permettent pas de savoir s'il s'agit d'un mélange ou de l'analyse simultanée d'une couche de spinelle et d'une couche d'oxyde de chrome. C'est pourquoi une analyse sur une coupe est présentée **figure 3.25**. En premier lieu, c'est la couche principale qui a été analysée **figure 3.25.a**. On observe principalement un pic intense d'oxyde de chrome à 555 cm^{-1}. C'est donc le constituant principal de cette couche. Bien que peu intenses, il existe d'autres pics, surtout autour de 690-700 cm^{-1}. Des valeurs aussi élevées pour des spinelles suggère un mélange $(Mn,Cr)_3O_4$ comme second constituant. Il est cependant difficile d'évaluer la proportion entre ces spinelles et l'oxyde de chrome car l'intensité des pics dépend également du type de structure elle-même. Cr_2O_3 présente par exemple une réponse particulièrement importante tandis que la wüstite, comme nous l'avons vu pour les aciers austénitiques (**figure 3.5.a**), ne présente presque pas de signal. La couche extérieure a été analysée vue en coupe sur la **figure 3.25.b**. Le spectre est très similaire à celui de la **figure 3.23**, c'est-à-dire vu du dessus sans excroissance. La majeure différence provient de la fluorescence (le signal de base n'est pas plat) due à la proximité de la résine. Si cette résine est observable, c'est que la couche principale l'est également, de surcroît car l'échantillon est incliné. C'est pourquoi le signal est si similaire à la vue du dessus sans excroissance : dans les deux cas on analyse à la foi l'excroissance et la couche principale. Enfin, un dernier spectre a été effectué au niveau de l'oxyde de silicium **figure 3.25.c**. Cependant, celui-ci ne présente pas de réponse visible dans notre cas. La présence du volume n'altère pas non plus le signal et le pic s'avère donc similaire à la couche principale vue en **3.25.a**.

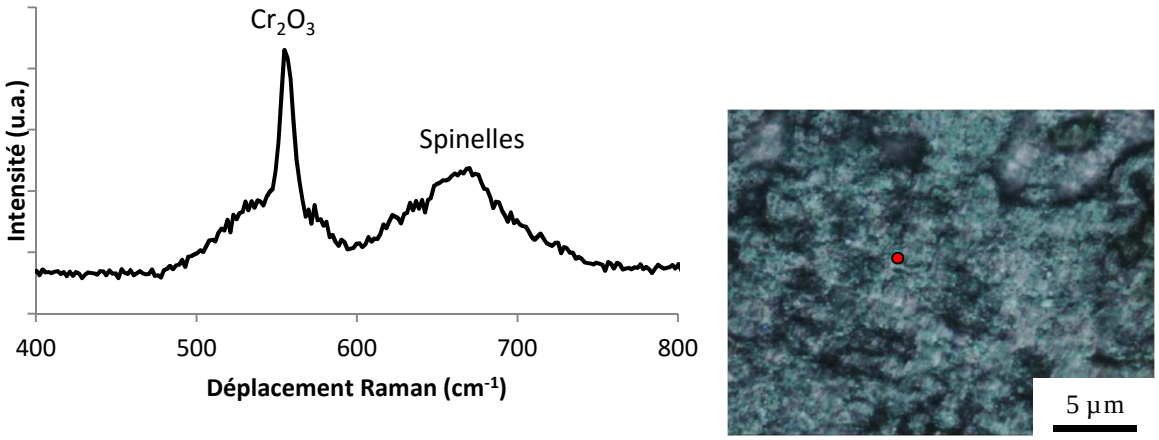


Figure 3.23 : Spectre Raman d'un échantillon F-Ox(22%-10min). Analyse d'une zone sans excroissance.

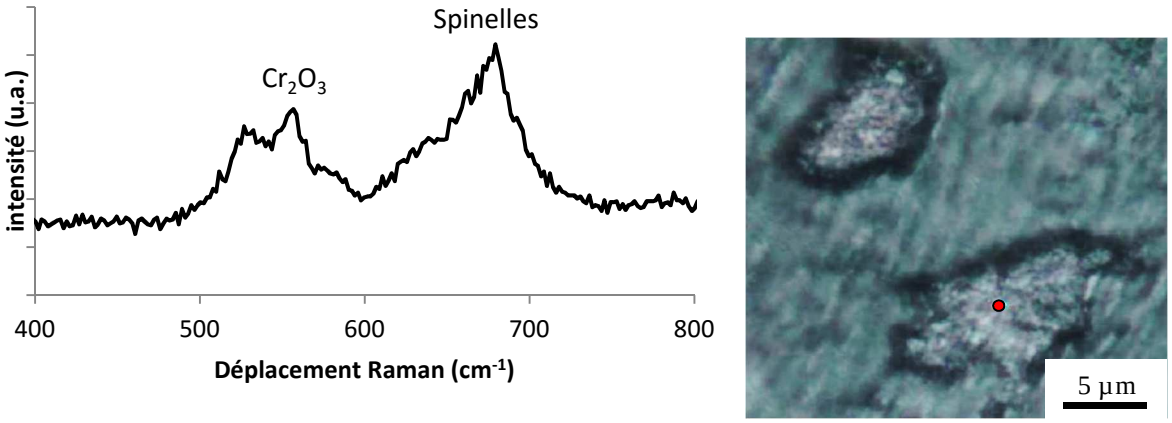


Figure 3.24 : Spectre Raman d'un échantillon F-Ox(22%-10min). Analyse d'une excroissance et sa vue optique correspondante.

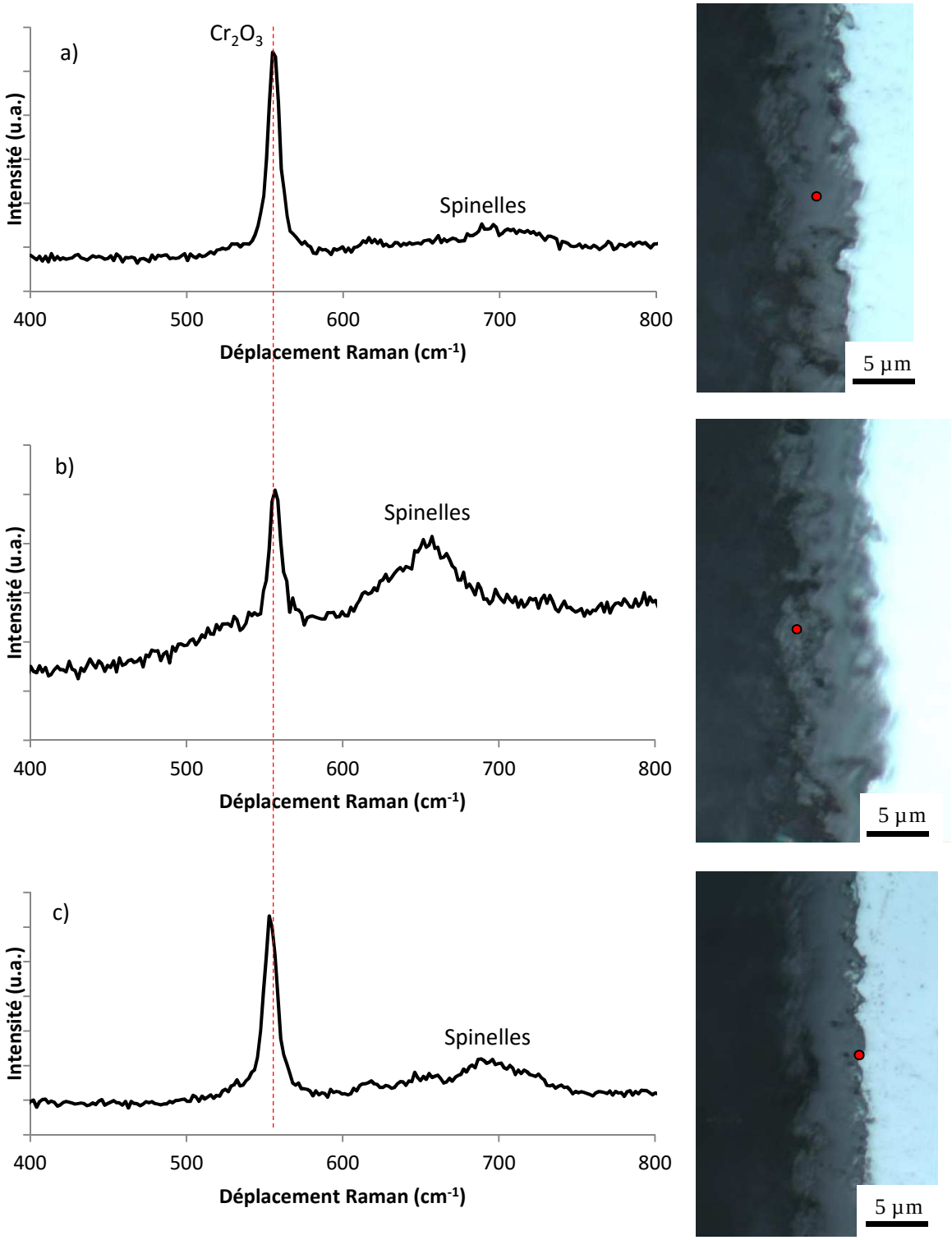


Figure 3.25 : Analyses Raman de trois zones distinctes d'un échantillon F-Ox(22%-10min) et leurs vues optiques en coupe correspondantes : (a) couche principale ; (b) couche externe (c) couche séparant l'oxyde du volume.

3.2.2 Discussion

La corrélation des différents résultats entre eux permet de présenter de manière précise la structure de la couche semi-passive. Un schéma bilan est proposé **figure 3.26**, incluant des informations sur la diffusion des éléments pendant l'épaississement de la couche semi-passive, c'est-à-dire après 4 min d'exposition.

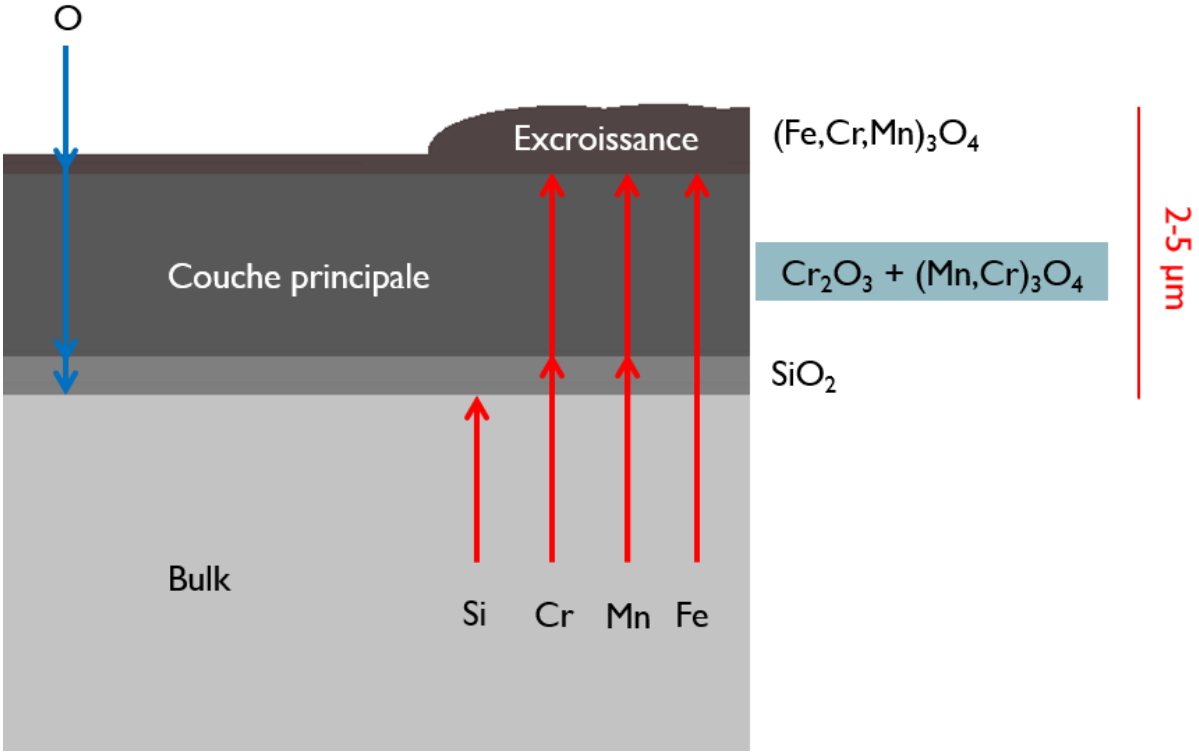


Figure 3.26 : Schéma de la couche d'oxyde sur les aciers ferritiques et la diffusion des principaux éléments chimiques.

Ce type de couche semi-passive n'est pas nouveau comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1 mais présente dans ce travail certaines particularités. Les éléments suivants ont permis de bâtir le schéma de la couche :

- Les vues optiques ont permis de démontrer que la couche semi-passive apparaissait à partir de 4 min et ce, quelle que soit la valeur de la quantité de vapeur d'eau.
- La DRX a montré un enrichissement en structure spinelle en surface, et la présence de structure de type $Mn(Mn,Cr)_2O_4$ dans la couche principale.
- La structure Cr_2O_3 a été mise en évidence pour la couche principale par la DRX et la microspectroscopie Raman.
- Les résultats Raman et surtout EDS et XPS indiquent la présence de fer sur la zone externe. Cette observation n'a pas été mentionnée dans la littérature sur des échantillons ferritiques avec couche d'oxydes semi-passive [Bra12, Han05] ni en particulier sur les 441 [Iss12a, Gon08].
- Les résultats EDS ont permis de localiser les différents éléments

- La couche externe pourrait être en partie composée de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$ car celle-ci présente des pics qui se superposent avec les spinelles en microspectroscopie Raman. De plus en XPS, il y a présence de Fe^{3+} qui pourrait correspondre à cette structure. Cependant il n'y a pas de pics vers 1350-1400 cm^{-1} qui pourrait valider ce fait en microspectroscopie Raman et les structures $(Mn,Fe)_3O_4$ sont également susceptibles de contenir du Fe^{3+} [Var11]. Enfin, la structure corindon enregistré en DRX ne correspond qu'au Cr_2O_3, qui d'après la littérature [Sri09, Gon08, Gal05, Sae96] se forme à partir du $(Fe,Cr)_2O_3$ présent aux tous premiers stades de réaction.
- Le Fe^{2+} de l'XPS peut s'expliquer notamment par des structures tels que $(Fe,Cr)_3O_4$ ou Fe_3O_4 car le FeO ne peut être présent : il n'y a pas de pics pour un $2\theta = 61°$ en DRX [Ngu13].
- Le Mn^{2+} observé en XPS s'explique par la présence de structures spinelles tels que $(Mn,Fe)_3O_4$ ou encore $(Mn,Cr)_3O_4$. En effet ces résultats sont corroborés par une intensité notable au-dessus de 695 cm^{-1} sur la courbe Raman d'une excroissance **figure 3.24**. Cela est également en accord avec la présence de l'épaulement du pic [311] en DRX qui suggère la présence en plus faible quantité (couche de surface par rapport à la couche principale) de $(Mn,Fe)_3O_4$.

L'épaississement général au cours du temps, valable autant pour la couche principale que pour la couche de SiO_2 et la couche la plus externe, permet de présenter la diffusion des principaux éléments au cours du temps une fois la couche semi-passive établie.

Comme on a pu constater l'épaississement de la couche de SiO_2 sur les vues optiques avec l'augmentation du temps d'oxydation, on peut suggérer que l'oxygène diffuse sur l'intégralité de l'épaisseur de l'oxyde.

Pour la diffusion des autres éléments, il est intéressant de comparer les couches étudiées et celle étudié par Ledoux et al. [Led13] dans des conditions pourtant très différentes. En effet, bien que ces auteurs étudient une autre composition d'alliage, le HR-120, très riche en chrome et nickel (30% chacun), et des conditions très différentes d'oxydation (100h à 1050 °C sous air), la structure de l'oxyde étudié est très similaire à celle observée dans ce travail, en particulier vis-à-vis de la présence du fer. Une cartographie EDS d'un échantillon vu en coupe est présentée **figure 3.27** à titre d'exemple. Il s'agit également d'une couche d'oxyde semi-passive. Les auteurs observent de la même façon la présence de fer et le gradient de concentration en manganèse pour la couche la plus externe. Il y a bien présence de manganèse et de chrome sur toute l'épaisseur de l'oxyde et enfin il y a une barrière d'oxyde de silicium. L'intérêt de cette comparaison est que leur couche se veut plus épaisse et surtout pour une durée nettement plus longue. Il est donc envisageable d'extrapoler l'évolution de nos résultats sur des durées plus importantes si cette

couche semi-passive se forme de la même façon. Il existe donc une diffusion progressive du fer, du manganèse mais aussi du chrome jusqu'à la couche la plus externe. Le chrome et le manganèse forment également de l'oxyde dès l'interface avec SiO_2, d'où les lignes de diffusions sur la **figure 3.26**.

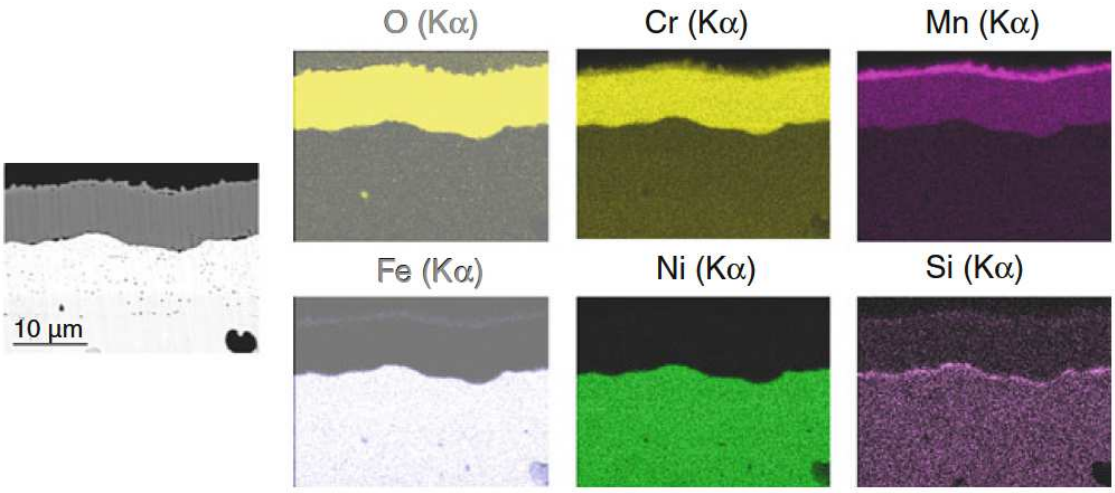


Figure 3.27 [Led13] : Cartographie EDS d'un échantillon de HR120 oxydé sous air à 1050 °C pendant 100h.

3.3 Comparaison

Nous venons de voir que les deux nuances d'aciers étudiés réagissent très différemment à des paramètres d'oxydation similaire. Dans un cas, pour les aciers austénitiques, nous nous trouvons toujours dans le cas du phénomène de breakaway. Pour rappel du chapitre 1, celui-ci est favorisé par :

- Une volatilisation du chrome conséquente liée à la vapeur d'eau
- La perte partielle d'adhérence entre l'oxyde de chrome protecteur et le substrat appauvri en chrome
- Une diffusivité du chrome trop faible dans l'alliage pour réparer la couche protectrice à temps

D'où l'oxydation du fer à la place du chrome et la formation de la structure breakaway

Ces conditions semblent vérifiées dès 2,5 min d'oxydation et pour 10 et 17 % de vapeur d'eau. En revanche, pour les aciers ferritiques, il y a formation d'une couche semi-passive. Il aurait pu y avoir, soit protection par l'oxyde de chrome (nanométrique), soit breakaway. Dans la littérature, pour des alliages ferritiques purs (Fe-Cr) et des conditions aussi oxydantes, il y a breakaway. Le rôle des additifs contenus dans l'acier 441 est donc prépondérant : notamment le silicium et le manganèse. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, ces derniers permettent la formation de la couche semi-passive en accélérant l'épaississement

de la couche protectrice. Cet épaississement empêche par la suite la rupture de contact mécanique du breakaway et la poursuite de l'oxydation n'est donc plus régie que par la diffusion des éléments au travers de la couche semi-passive. C'est pourquoi il y a un épaississement soudain entre 2,5 min et 4 min d'oxydation ; l'épaississement est par la suite ralenti, les spinelles de manganèse ralentissant la volatilisation du chrome.

En revanche, on ne peut uniquement créditer les additifs pour la formation de la couche semi-passive car autrement, l'acier austénitique présenterait le même comportement. En effet, le 316L possède environ les mêmes concentrations pour ces additifs. La grande différence réside donc dans la plus grande diffusivité du chrome dans la maille ferritique de l'alliage 441 à haute température. Cette différence avait été mis en évidence sur la **figure 1.6**. Celle-ci ne présente pas les valeurs au-delà de 850 °C mais la tendance pour l'écart de cinétique se veut croissante. Il est donc légitime de considérer un écart de vitesse de diffusion de plusieurs ordres de grandeurs.

Il aurait été possible de penser que la différence de diffusivité puisse également provenir d'une grande différence de taille de grains entre les deux alliages. En effet, la diffusivité étant plus grande aux joints de grains, de plus petits grains augmenterait cette vitesse de diffusion [Pen05]. Cependant il a été montré dans le chapitre 2 **figure 2.1** et **2.2** que la taille moyenne des grains est du même ordre de grandeur : environ 17 µm pour le 316L et 40 µm pour l'acier ferritique. Au contraire, cela suggèrerait qu'à ce sujet, l'acier austénitique devrait être avantagé.

La concentration en chrome est également très importante dans la capacité à réparer la couche d'oxyde de chrome. Cette hypothèse est également écartée comme possible explication car la teneur en chrome est identique dans les deux cas : 18% massique.

C'est donc bien la différence de structure ferritique ou austénitique qui créée cette différence de comportement.

Cette comparaison comportementale a été l'objet de deux conférences (OXI 2014 à Londres et SAM-CONAMET 2014 à Santa Fe) et la publication d'un article sur cette conférence [Bad15a].

3.4 Aciers duplex

Des analyses sur des aciers duplex ont également été testées et permettent de se rendre compte de la différence de comportement entre les aciers ferritiques et austénitiques. En effet, sur les duplex, ces deux structures sont présentes. Un échantillon D-Ox(22%-30min) sur lequel existe en surface deux types de zones bien distinctes est ainsi présenté. Ces zones, que l'on appellera A (oxydation type ferritique) et B (oxydation type austénitique) sont présentés vues du dessus au MEB dans la **figure 3.28** et vues en coupe dans la **figure 3.29**.

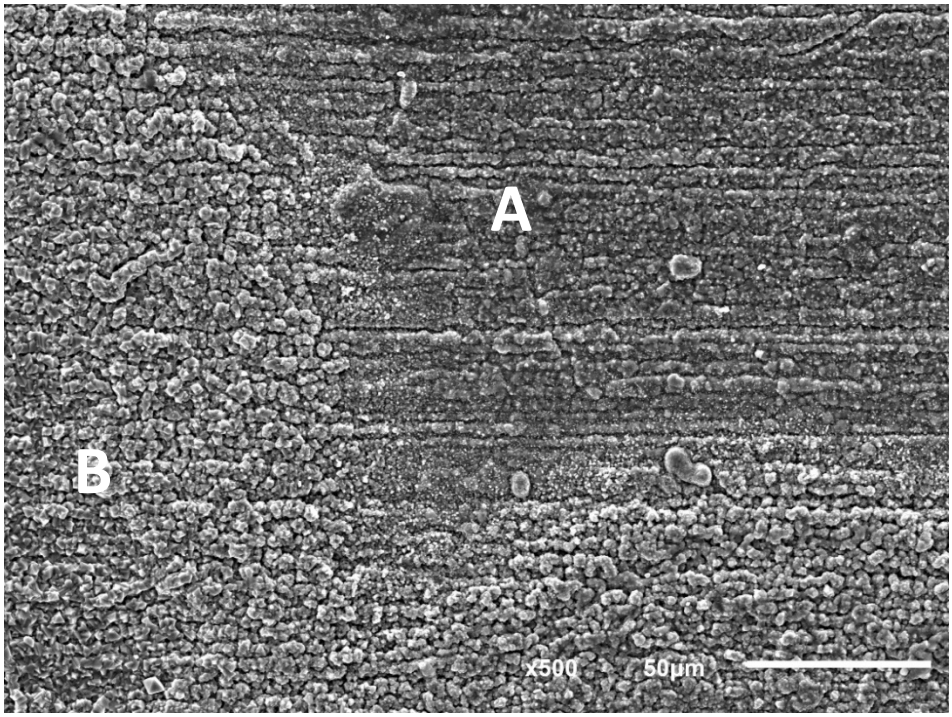


Figure 3.28 : Image MEB – SE. Echantillon D-Ox(22%-30min) vu du dessus.

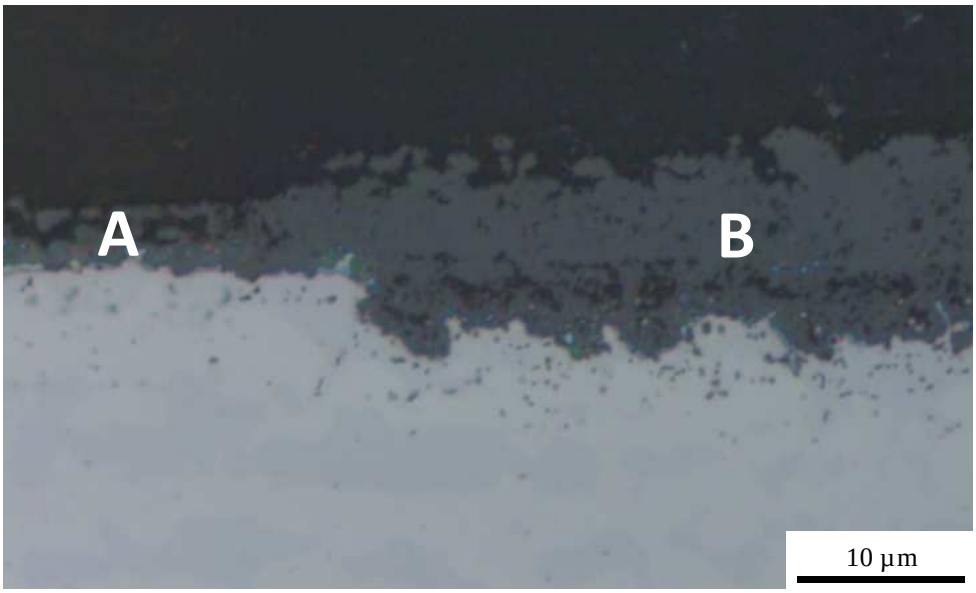


Figure 3.29 : Image MO. Echantillon D-Ox(22%-30min) vue en coupe.

Ces deux zones, A et B, ont été analysées en EDS (**Tableau 3.2**) et en microspectroscopie Raman (**figure 3.30**). On constate que la zone A est riche en chrome et produit un spectre Raman très similaire à la **figure 3.25.a**. C'est-à-dire que l'on retrouve le comportement et le type d'oxyde obtenus sur des aciers ferritiques. De la même façon, sur la zone B, il y a essentiellement de l'oxyde de fer et le spectre est très similaire à celui de la **figure 3.5.a** et est donc constitué majoritairement de wüstite.

Tableau 3.2 : Analyse EDS de la composition en O, Fe et Cr d'un échantillon D-Ox(22%-30min).

	Zone A (% at)	Zone B (% at)
O	58,3	50,4
Fe	9,37	37,9
Cr	30,7	10,1

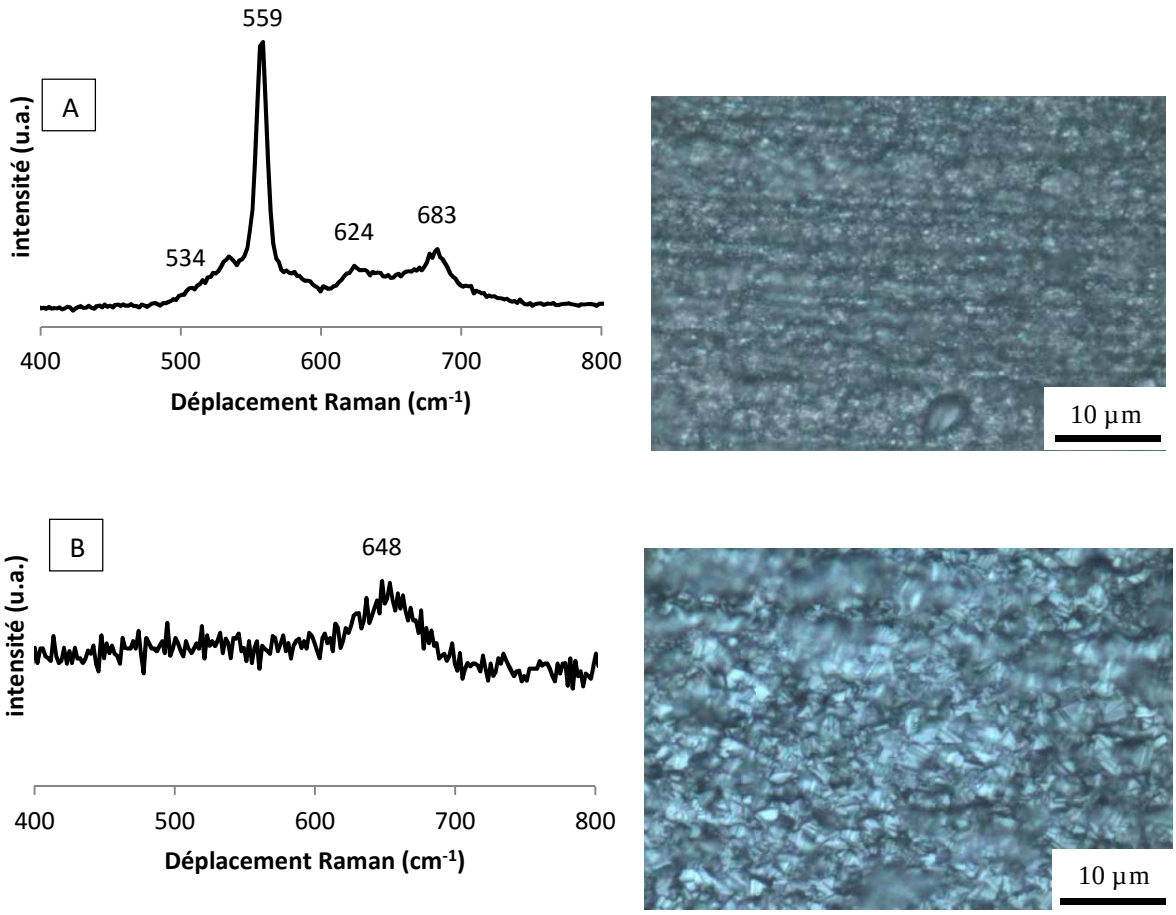


Figure 3.30 : Analyse Raman des zones A et B d'un échantillon D-Ox(22%-30min).

Les aciers duplex se comportent donc à la fois comme les nuances austénitiques et comme les nuances ferritiques selon la structure sous-jacente de la zone exposée à l'oxydation. Ces observations ont déjà été faites par d'autres auteurs [Jep09, Riq04,

Gob06]. Ces surfaces n'étant donc pas homogènes après oxydation, il en résulte une problématique pour la réduction : le temps de réduction adapté pour créer de la porosité diffère en fonction de la zone. En effet, comme nous le verrons dans le chapitre suivant sur l'étape de réduction, ces deux types de couches d'oxydes nécessitent des temps de réduction très différents. Nous n'étudierons donc pas dans le chapitre 4 de tels aciers duplex.

3.5 Synthèse des résultats du chapitre 3

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis d'établir plusieurs points importants pour l'étape d'oxydation. En premier lieu, l'oxydation telle qu'effectuée sur les échantillons austénitiques avec les paramètres d'origines de Linde est de type breakaway. C'est-à-dire que de cette façon, il n'est pas possible d'obtenir un oxyde externe qui ne soit pas uniquement composé d'oxyde de fer. Les oxydes ont été caractérisés en détail et des paramètres ont été déterminés afin d'obtenir de façon répétable une couche d'oxyde contrôlée dont la partie externe est composée de wüstite uniquement. Ceci a été obtenu en particulier par l'emploi de 10% de vapeur d'eau dans l'atmosphère de traitement. Ce point sera utilisé ultérieurement lors de l'étude sur la réduction.

Il a également été possible d'obtenir sur l'acier ferritique des couches semi-passives riches en chrome comme espéré à la suite des recherches bibliographiques. Ces oxydes sont suffisamment épais (plusieurs microns) pour potentiellement abriter une porosité. Une gamme de paramètres nécessaires à une bonne répétabilité d'obtention de ce type d'oxyde a été énoncée, puis une caractérisation complète de ce type de couche a été menée.

Pour chaque type d'oxydation, des schémas récapitulatifs sont proposés. La différence de comportement entre les deux nuances est discutée et repose sur la différence de vitesse de diffusion du chrome dans le volume de l'alliage.

Chapitre 4 : Etape de réduction

Ce chapitre consacré à la réduction est le second pilier de l'étude. Après avoir posé de solides fondations par la connaissance des oxydes, il s'agit désormais de caractériser les pores, de comprendre leur mécanisme de formation et enfin d'établir l'influence des paramètres de réduction sur leurs morphologies.

Comme pour le chapitre précédent, nous allons scinder en deux parties ces travaux. D'un part, nous étudierons les pores obtenus sur les aciers austénitiques, et d'autre part, sur les aciers ferritiques. Il n'y aura pas de partie sur les duplex car, comme vu précédemment, leurs oxydes sont une synthèse des deux autres nuances et n'apportent donc pas d'intérêt scientifique supplémentaire, en plus d'une surface non homogène. En effet, comme nous le verrons par la suite, les traitements de réduction pour les deux nuances varient très sensiblement du point de vue de la durée. Il n'est donc pas possible de traiter efficacement en réduction deux couches d'oxydes aussi différents sur un même échantillon.

Pour chaque nuance, l'étude se focalise dans un premier temps sur l'analyse de la morphologie avant d'étudier la structure et la composition de la matière. A la suite de cela, l'influence des paramètres, en particulier en terme de durée de traitement sera étudiée. Enfin, en regroupant les informations obtenues précédemment et la bibliographie, la compréhension des mécanismes de formation des pores sera discutée.

4.1 Aciers austénitiques

Le cas des aciers austénitiques présente des différences majeures avec la porosité obtenue sur aciers ferritiques. En effet, comme leur étude a commencé au sein de Linde avant la thèse, de nombreuses informations étaient déjà accessibles, telle que l'optimisation (relative) de la durée et de la température de traitement.

4.1.1 Observations générales

La plupart de ces observations ont été effectuées sur des échantillons que nous avons standardisés en termes de morphologie. Ces paramètres de réduction n'ont pas sensiblement varié vis-à-vis des paramètres trouvés par Linde lors de travaux précédant la thèse. C'est à dire généralement 5 min de réduction sous H_2 à 1100 °C. Les paramètres d'oxydation ont été généralement choisis en particulier à la suite des travaux du chapitre 3 pour obtenir uniquement la couche externe de wüstite comme base de travail, c'est-à-dire des A-Ox(10%-5min) afin de respecter une homogénéité des couches d'oxydes préalablement formées.

4.1.1.1 Morphologies

En premier lieu, une vue de surface au MEB (**figure 4.1**) sur un échantillon standardisé A-Ox(10%-5min)-Red(5min) permet de constater la morphologie générale des pores pour des échantillons dont le traitement a produit des pores nettement identifiables. Les pores sont généralement arrondis et proches du micromètre en termes de diamètre. Certains pores s'étirent cependant en longueur sur plusieurs microns. La surface n'est pas totalement homogène et des zones contiennent moins de pores que d'autres. On constate aussi à plus fort grandissement la présence de joints de grains. Les grains observés sont nettement plus petits que les grains de wüstite dont la surface provient. Ils sont donc nouvellement formés par le traitement.

Une vue en coupe (**figure 4.2**) au MEB et en vue optique (**figure 4.3**) viennent compléter la présentation de la morphologie générale des surfaces poreuses austénitiques. Toujours sur le même échantillon, on peut constater l'impact du traitement sur la couche d'oxyde et la profondeur des pores. En premier lieu, la couche externe de wüstite a été dans l'ensemble complètement modifiée, voire semble avoir disparu à certains endroits. Cependant, la porosité ne s'arrête pas à cette couche d'oxyde de fer, mais se poursuit dans la couche d'oxydes spinelles. Il faut bien entendu ne pas confondre les pores avec les zones tachetées, résultant de l'oxydation par croissance interne. Cette observation est plus aisément observable sur l'image MEB-BSE (**figure 4.2**) dans laquelle le contraste est plus important.

Les pores sont toujours micrométriques, comme vu en surface et ne sont observables que dans les plages oxydées.

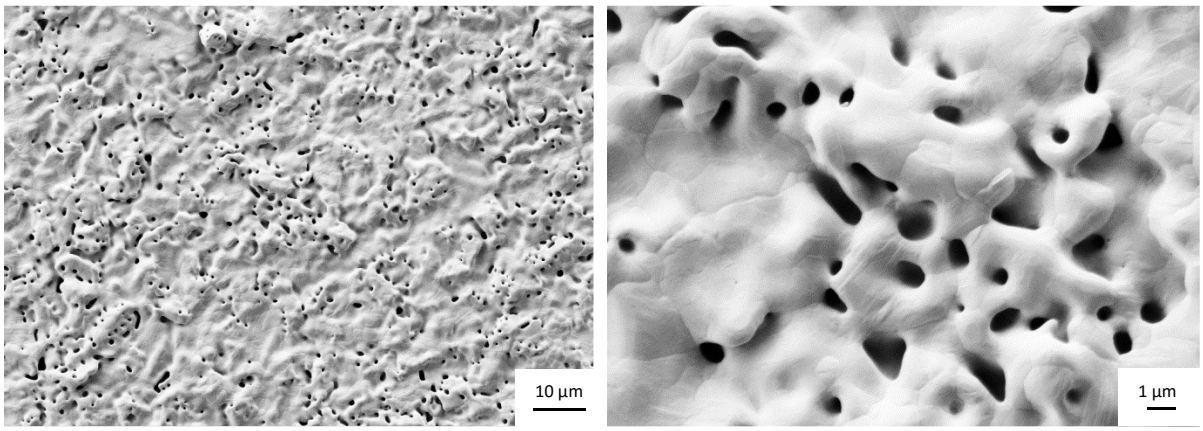


Figure 4.1 : Images MEB (SE) de la surface d'un échantillon A-Ox(10%-5min)-Red(5min) à différents grandissements.

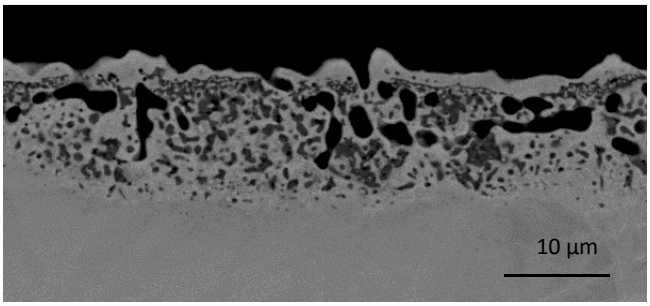


Figure 4.2 : Image MEB (BSE) – coupe d'un échantillon A-Ox(10%-5min)-Red(5min).

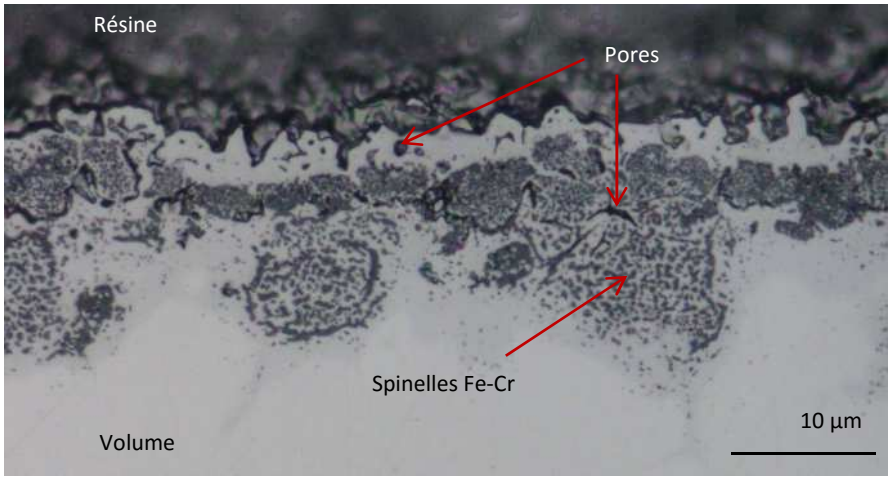


Figure 4.3 : MO – Coupe d'un échantillon A-Ox(10%-5min)-Red(5min).

Ces pores ont ensuite été mesurés par porosité mercure afin d'établir plusieurs valeurs importantes. Le diamètre moyen est la valeur moyenne du diamètre des pores. Sur la courbe de distribution différentielle (**figure 4.4**), on observe un unique diamètre moyen r_c de 1,05 µm, ce qui signifie une seule distribution du diamètre des pores. La courbe, qui suit une répartition gaussienne centrée autour de cette valeur de 1,05 µm, représente le volume de mercure introduit dans la cellule en fonction du diamètre des pores. Le volume maximal correspond donc au diamètre moyen des pores. Le diamètre minimal des pores, également reportée dans le **tableau 4.1**, est de 0,35 µm et le diamètre maximal est de 1,85 µm. Cette distribution reflète fidèlement les observations effectuées précédemment avec les images MEB **figure 4.1**.

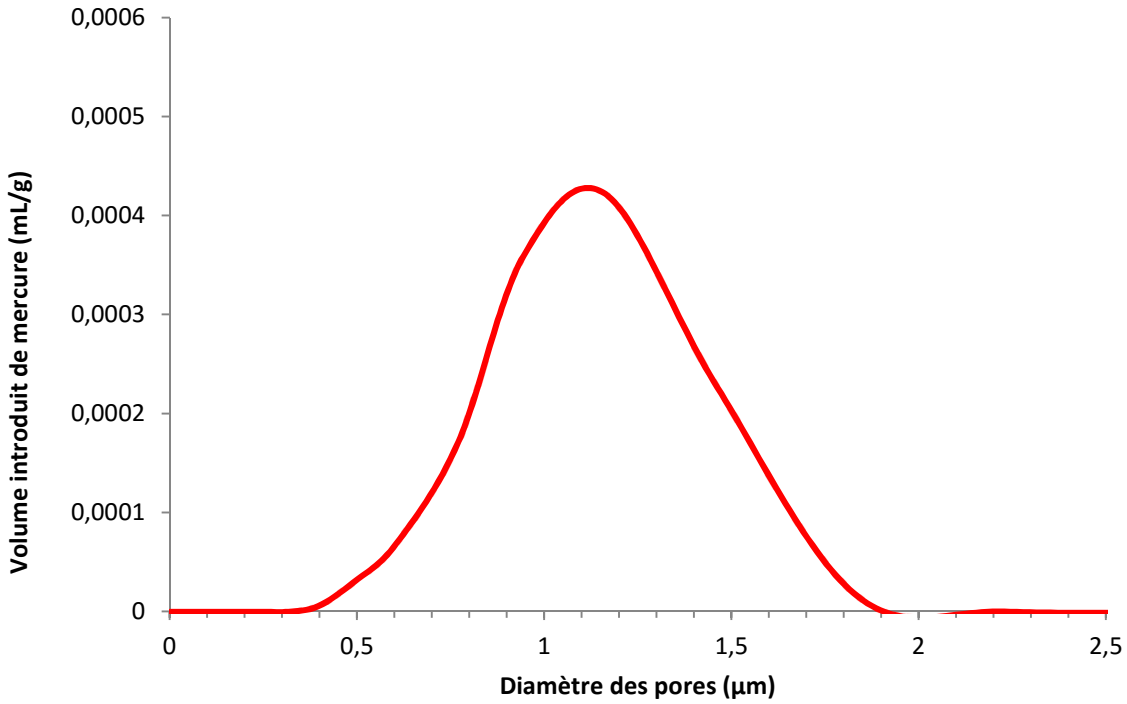


Figure 4.4 : Courbe de distribution différentielle obtenue par porosimétrie mercure sur des échantillons A-Ox(10%-5min)-Red(5min).

Tableau 4.1 : Caractéristiques des pores d'échantillons A-Ox(10%-5min)-Red(5min) données par porosimétrie mercure.

Diamètre moyen (µm)	Diamètre minimal (µm)	Ecart entre le diamètre maximale et minimale (µm)	Volume de porosité totale (%)	Epaisseur de la couche d'oxyde précédente (µm)	Volume de porosité relativement à la couche d'oxyde (%)
1.05	0.35	1.5	0.1	10	5

La porosité mercure permet également de quantifier le volume total de porosité. En effet, en comparant le volume introduit avec le volume théorique, il est possible de quantifier l'absence de matière liée à la porosité. Si les échantillons étaient non-poreux, ils occuperaient un volume théorique calculé grâce à leur masse volumique. Le volume occupé par les échantillons étant différent de ce volume théorique, leur rapport permet de connaître le volume total de porosité ouverte exprimé en pourcentage.

Celui-ci est exprimé dans le **tableau 4.1** et est de 0.1 %. Ce chiffre, à première vue très faible, est en fait cohérent avec les échantillons. Les échantillons font en effet 1 mm d'épaisseur avec une porosité qui ne dépasse pas l'épaisseur de la couche d'oxyde qui est déjà très mince par rapport aux échantillons. Avec une moyenne d'environ 10 µm d'épaisseur, de chaque côté des échantillons, il n'y a donc que 20 µm sur 1000 µm qui puisse prétendre à la porosité soit 2 % du volume. Les échantillons étant coupés en petites plaques, nous faisons l'approximation de ne pas prendre en compte la tranche des échantillons. Le volume de porosité total étant de 0,1 %, il y a donc environ 5 % de porosité dans la couche d'oxyde d'origine. Cependant, il a été possible d'observer qu'avec seulement 5 min de réduction dans la **figure 4.3**, les pores ne dépassent pas 5 µm de profondeur. Cela signifie que dans les zones poreuses, il y a environ 10% de porosité pour ces échantillons sur 5 µm d'épaisseur.

Il aurait été très intéressant de connaître la surface spécifique des échantillons produits. La démarche commune est d'utiliser la technique dite Brunauer–Emmett–Teller (N_2-BET) qui mesure la quantité d'azote adsorbé à la surface des échantillons. Cette technique dispose d'une cellule étroite dans laquelle il n'est pas possible d'introduire de nombreux échantillons. La porosité totale de nos échantillons étant, comme nous avons pu le voir plus tôt, faible par rapport au volume introduit, il n'est pas possible d'être dans la plage de précision de l'appareil. Une autre approche est envisageable. En connaissant le volume de porosité par porosité mercure et la géométrie de la porosité, il est possible de calculer la surface totale et donc remonter à la surface spécifique. Malheureusement, les images vues du dessus et en coupes ne suffisent pas à établir une géométrie précise ni de connaître la connectivité réelle entre les pores.

Echantillons avec décollement

Cette série de résultats, bien qu'effectuée sur des échantillons non-standardisés, est présentée ici pour son fort intérêt d'un point de vue morphologique. En effet, ils résultent de la réduction d'échantillon dont l'oxydation présentait de nombreux décollements partiels des couches d'oxydes de fer, laissant la couche d'oxydes spinelles en contact direct avec l'atmosphère réductrice.

Les trois premières images **figure 4.5** proviennent d'un même échantillon A(1.4301)-Ox(8%-20min)-Red(2.5min). Cet échantillon possède des zones avec et sans décollement. Sans décollement, on distingue une très forte porosité sur une grande épaisseur en comparaison avec l'échantillon standardisé A-Ox(10%-5min)-Red(5min) (**figure 4.1**). L'épaisseur de l'oxyde de fer étant bien plus importante que précédemment, la réduction n'a pas fait disparaître la forme des anciens grains d'oxydes. On peut également supposer que la porosité dépasse ici largement les 10 % pour la zone poreuse. Cependant, ce type d'oxydation n'est pas exploitable car non fiable du point de vue du comportement. Les zones décollées, largement présentes sur l'échantillon et visibles à l'œil nu, présentent une porosité très différente car elles surviennent sur un oxyde totalement différent. Les pores dans ce cas sont de l'ordre de la centaine de nanomètre.

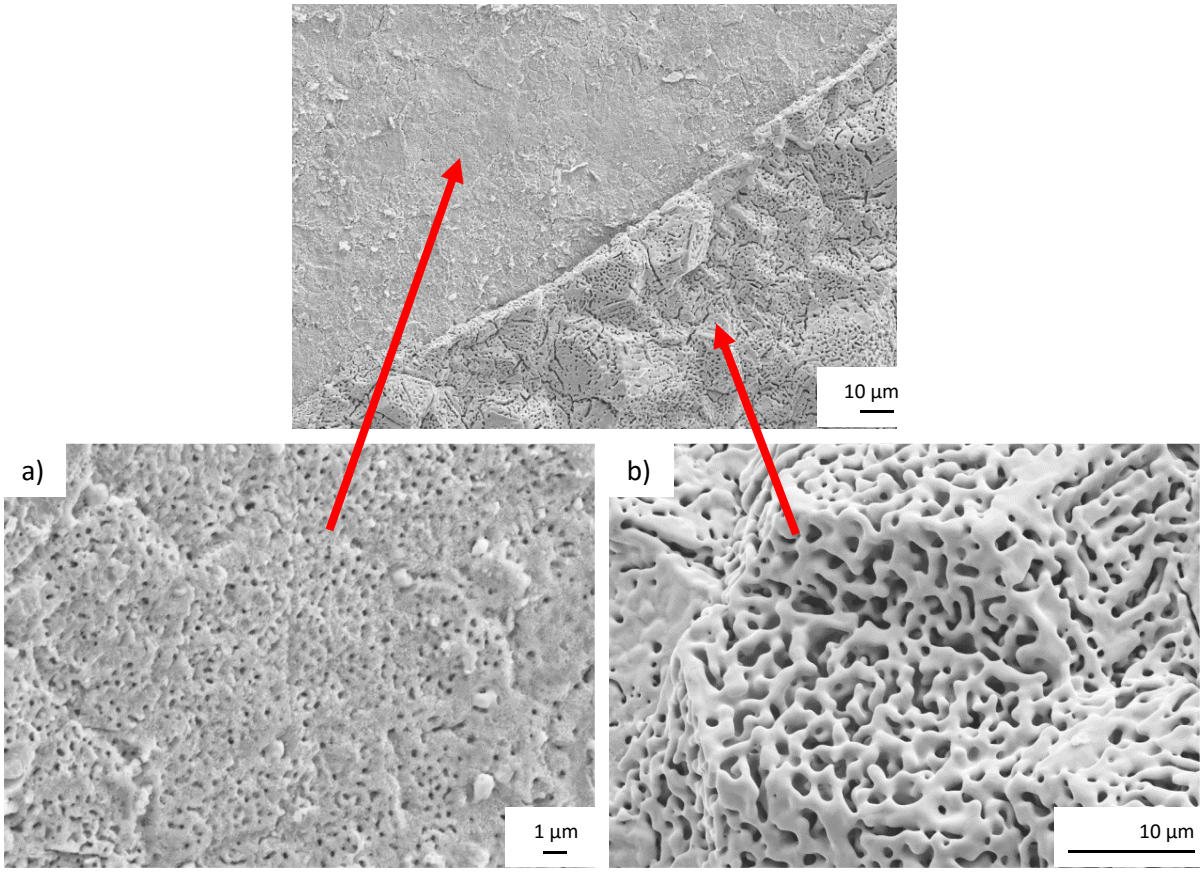


Figure 4.5 : Images MEB en électron secondaire d'un échantillon A(1.4301)-Ox(8%-20min)-Red(2.5min) avec décollement partiel de la couche d'oxyde. a) Avec décollement. b) Sans décollement.

L'échantillon A(1.4301)-Ox(8%-20min)-Red(7min) (**figure 4.6**) présente la même oxydation, mais un temps de réduction de 7 min. On constate qu'aux joints de grain de l'ancien oxyde, la réduction a creusé de large sillon jusqu'à l'oxyde spinelle sous-jacent. C'est donc une zone préférentielle du mécanisme de formation des pores, ce que nous reverrons plus en détail par la suite. La porosité à l'extérieur des grains, notamment sur les faces, est moindre.

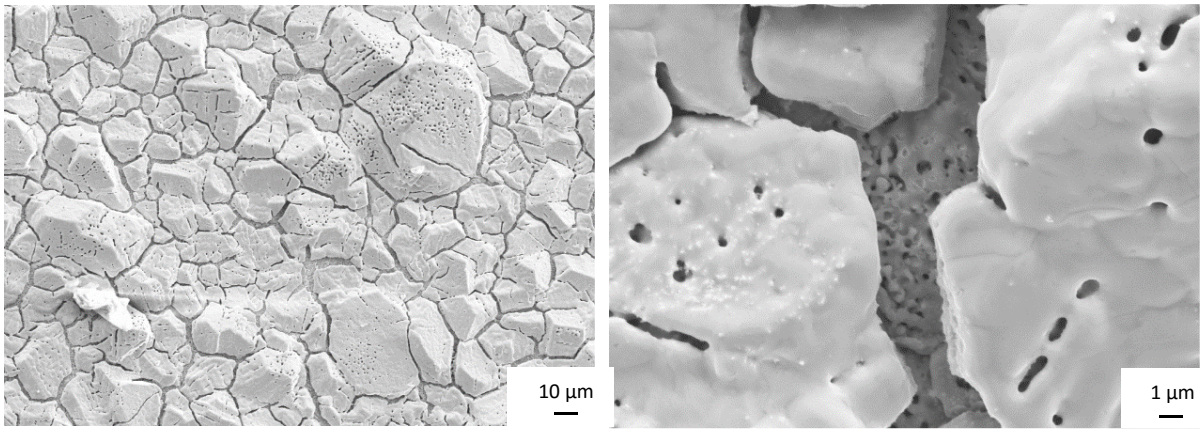


Figure 4.6 : Images MEB en électron secondaire d'un échantillon A(1.4301)-Ox(8%-20min)-Red(7min) avec décollement partiel de la couche d'oxyde.

Le dernier échantillon avec décollements A(1.4301)-Ox(8%-6min)-Red(7min) a la particularité de présenter aux zones décollées deux morphologies distinctes sur la **figure 4.7**. L'une présente des pores de dimension similaire à ceux observés dans l'oxyde de fer, et l'autre, difficile à distinguer car très petite, des pores nanométriques. L'analyse EDS effectuée (voir annexe 1) sur ces surfaces montre que les zones avec grands pores sont plus riches en fer tandis que les zones avec petit pores sont plus riches en chrome. Une explication possible à ce phénomène est un décollement imparfait de l'oxyde de fer, laissant plus ou moins d'oxyde de fer sur les spinelles. Là où ces oxydes de fer se sont mal décollés, les pores ressemblent à ceux vu en surface externe des oxydes de fer. Là où les oxydes de fer se sont bien décollés, seuls les spinelles sont en contact avec le gaz réducteur. Il y a donc un plus fort pourcentage de chrome qui est beaucoup plus difficile à réduire. Un temps de réduction de 5 min n'est donc vraisemblablement pas suffisant pour produire de large pores dans ces zones. Une étude plus approfondie des oxydes précédents ces morphologies avec décollement serait la bienvenue pour mieux comprendre la différence de comportement de la zone spinelle restante. En l'occurrence, pourquoi sur les A(1.4301)-Ox(8%-20min)-Red(2,5min) les pores sont-ils de la centaine de nanomètres et pas sur les A(1.4301)-Ox(8%-6min)-Red(7min). Ces réponses n'ont cependant pas été cherchées car la non-homogénéité à partir de l'étape d'oxydation était éliminatoire du point de vue industriel.

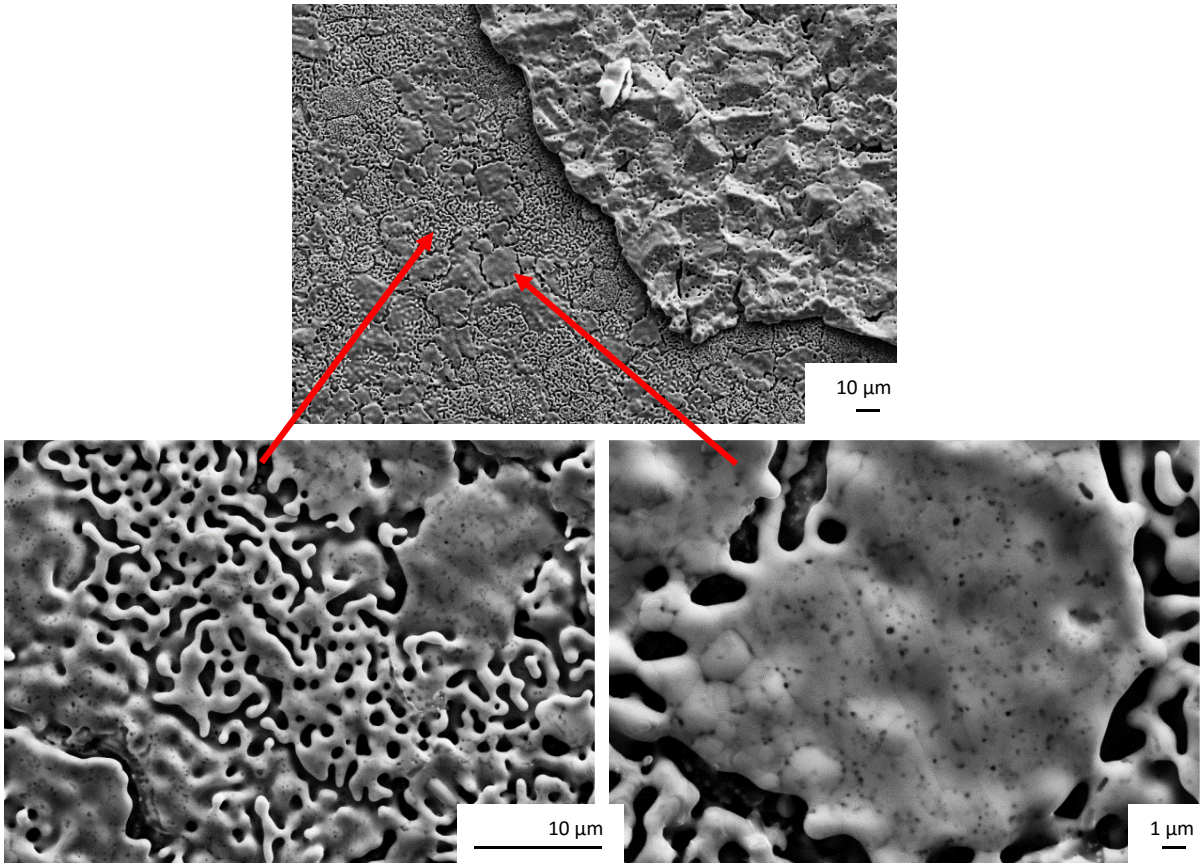


Figure 4.7 : Images MEB en électron secondaire d'un échantillon A(1.4301)-Ox(8%-6min)-Red(7min) avec décollement de la couche d'oxyde.

Deux différences sont toutefois notables. D'une part, le temps d'oxydation est très différent, ce qui a pu engendrer un décollement plus précis des oxydes de fer sur l'échantillon oxydé 20 min. D'autre part, la morphologie des échantillons oxydés 20 min provient d'un morceau de tôle ondulée. Une telle morphologie a pu créer des contraintes pendant la croissance des oxydes de fer contribuant également à un décollement plus précis. Dans les deux cas, cela laisserait plus à nu les spinelles, riches en chrome et donc difficile à réduire, d'où l'apparition de pores de taille inférieure.

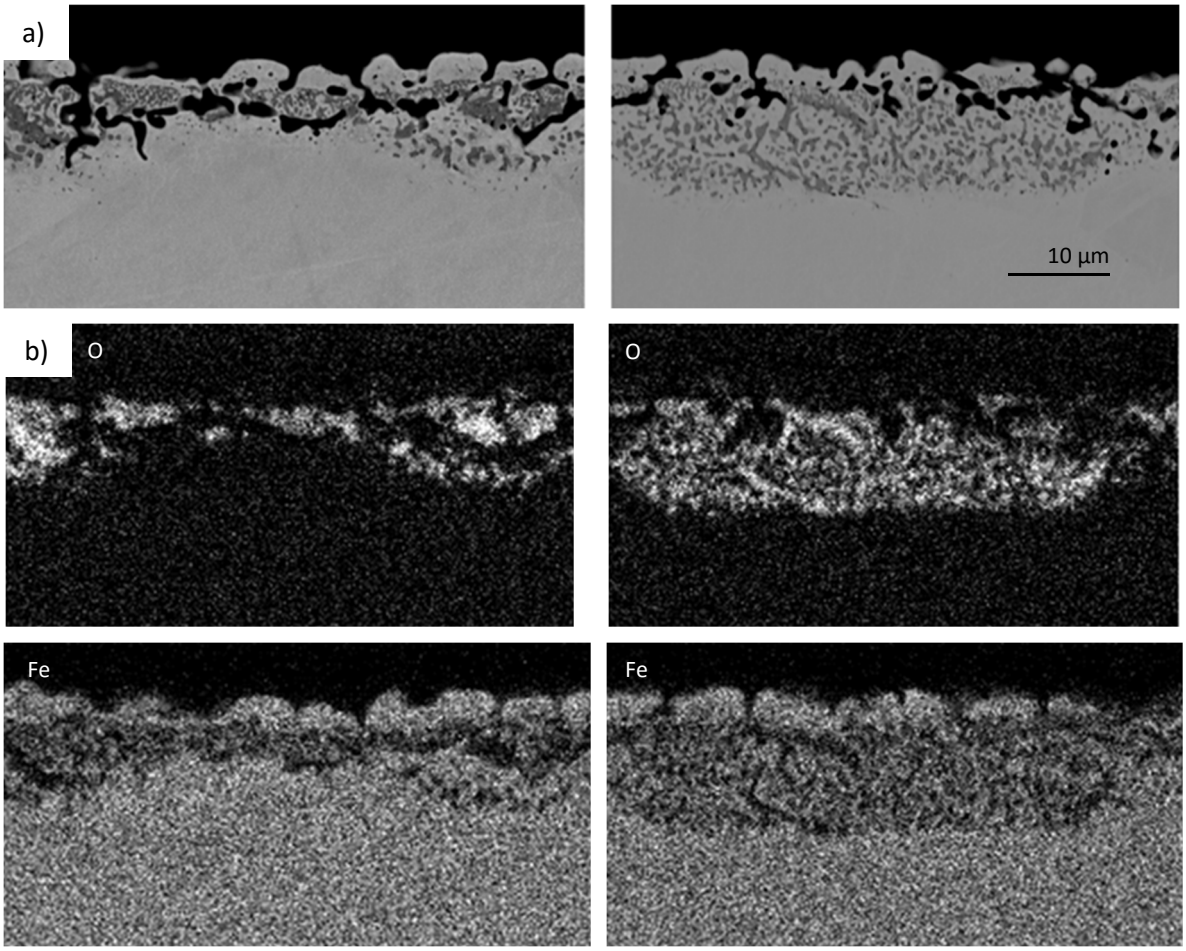
4.1.1.2 Analyse de la matière

Cette deuxième sous-partie des observations générales, à nouveau sur des échantillons standardisés, présente les analyses élémentaires et structurales effectuées.

Comme pour le chapitre précédent sur l'oxydation, lorsqu'il s'agit d'analyser des couches à l'épaisseur variable, l'analyse EDS vu du dessus présente un intérêt limité lié à la poire d'interaction de la technique. Seule une vue en coupe, sur deux zones différentes, est donc présentée ici **figure 4.8** sur un échantillon A-Ox(17%-

10min)-Red(5min) afin d'observer l'évolution élémentaire après réduction et apparition des pores. En particulier, une cartographie plutôt qu'une analyse en chaque point permet de cerner la tendance pour les principaux éléments de la couche d'oxyde, à savoir : l'oxygène, le chrome et le fer. Une image MEB-BSE permet de situer les différentes cartographies élémentaires.

Il est possible dans un premier temps de corréler le chrome et l'oxygène. En effet, ceux-ci sont présents aux mêmes emplacements, à l'exception du chrome contenu dans le volume. C'est tout à fait en accord avec la difficulté du chrome à être réduit en comparaison du fer. Le fer au contraire, hormis celui contenu dans le volume, est le négatif du couple chrome – oxygène. En particulier la couche externe de wüstite réduite ne contient plus que du fer, ce que nous confirmerons par la suite avec d'autres analyses.



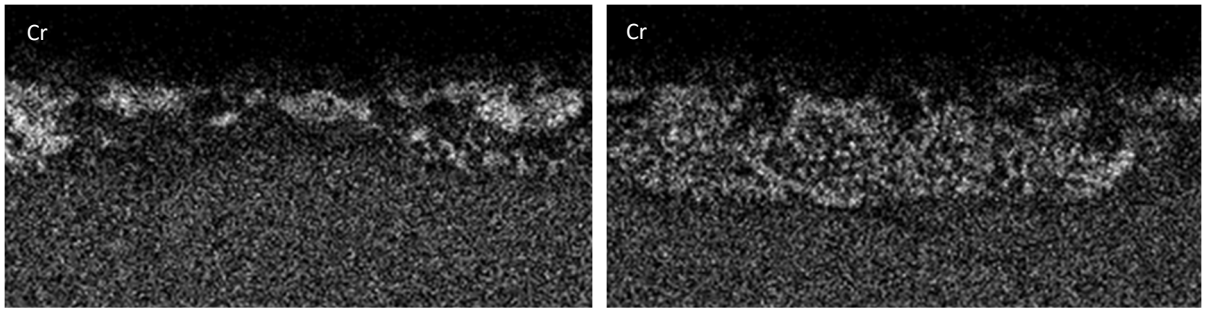


Figure 4.8 : a) Images MEB-BSE de deux zones d'un échantillon A-Ox(17%-10min)-Red(5min) vu en coupe. b) Cartographie EDS en éléments chimiques des zones observées.

Une analyse DRX avec incidence rasante de 0,2 ° a été effectuée à la surface d'un échantillon A-Ox(10%-5min)-Red(5min) afin d'établir la structure de la couche la plus externe des surfaces poreuses. Nous avons vu dans les résultats EDS précédents que le fer, sans oxygène, était le principal élément observable à la surface à la suite de la réduction de la wüstite. Le spectre DRX (**figure 4.9**) confirme cette observation par la seule présence de pics lié au fer α, c'est-à-dire la structure du fer pur à température ambiante : la phase ferritique. Le spectre reflète bien la partie la plus externe de la couche car il y a une absence totale des pics liés aux spinelles non-réduits.

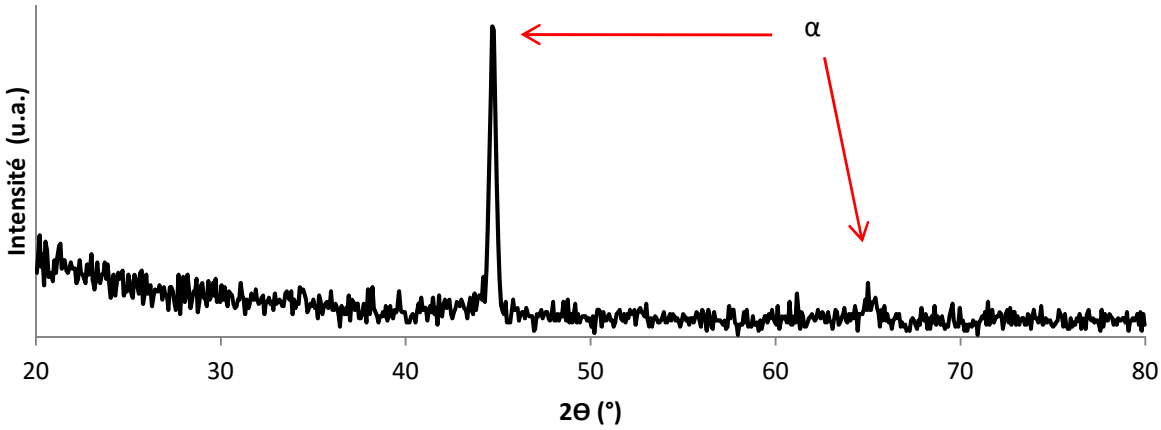


Figure 4.9 : Spectre DRX d'un échantillon A-Ox(10%-5min)-Red(5min) sous incidence rasante de 0.2 °. Présence de la phase α uniquement, caractéristique du fer pur.

Afin d'obtenir des informations sur la diffusion des éléments pendant la formation des pores, un test avec des marqueurs d'or a été effectué. Le protocole expérimental a déjà été abordé dans le chapitre 2. L'idée au cœur de l'expérience est de déposer un film d'or sur l'oxyde avant réduction, afin de suivre le déplacement de l'or après réduction. Ce film est d'une faible épaisseur (environ une centaine de nanomètre) afin de ne pas gêner la réduction. L'or aurait pu par exemple se retrouver à la surface ou entre deux couches en fin de traitements comme vu chez Ledoux et al [Led13]. Les analyses EDS, autant vues du dessus que vues en coupe n'ont pas

permis de retrouver l'or. L'information recherchée a cependant été obtenue via RBS, présenté **figure 4.10** sur l'échantillon A-Ox(17%-10min)-Red(5min). Sur cette figure, on constate non-seulement la présence avérée de l'or, mais également son caractère diffus. En effet, la RBS présente un signal de réponse en fonction de la profondeur mais aussi de la masse de l'élément. A l'emplacement de l'or, le signal n'est pas plat, mais ne présente pas non plus de pic. Si un pic était apparu à l'emplacement de l'or, sa présence aurait signifié une concentration de l'or à une localisation précise, telle qu'entre deux couches. A cette température élevée, l'or a donc diffusé depuis la surface dans le fer nouvellement formé, sans rester localisé, ni à la surface, ni à l'interface en mouvement entre le fer et la couche d'oxyde en cours de réduction. Ceci explique la non-détection par les autres techniques d'analyses, étant donné sa concentration faible et non-localisée.

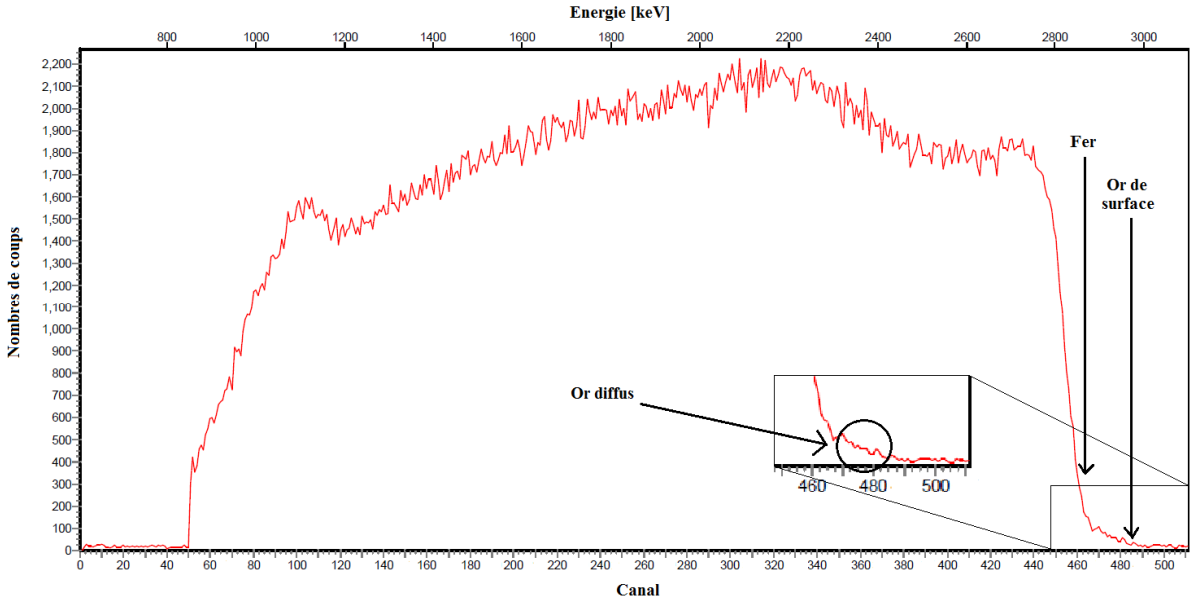


Figure 4.10 : Courbes RBS d'un échantillon A-Ox(17%-10min)-Red(5min) après diffusion de marqueurs d'or.

Nous avons vu que la couche de wüstite était entièrement réduite en fer métallique et que le chrome était encore essentiellement lié à l'oxygène. Afin d'établir l'état de la couche d'oxydes spinelles, nous allons utiliser la microspectroscopie Raman. En connaissant déjà les pics envisageables depuis le chapitre 3 sur l'oxydation, il est possible de connaître les oxydes en présence en fonction de la profondeur. Avant cela, un spectre a été effectué sur un échantillon A-Ox(10%-5min)-Red(30min) en bordure des pores **figure 4.11**. L'absence de pics signifie que seul un état métallique s'y trouve.

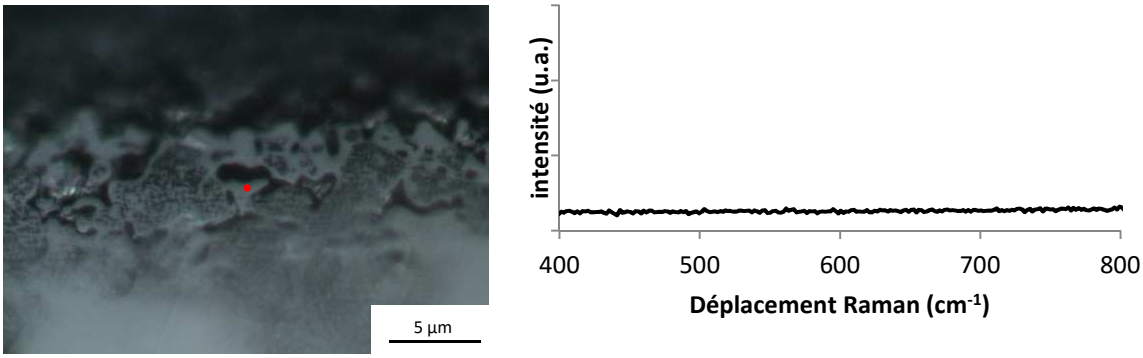


Figure 4.11 : Spectres Raman de la zone spinelle d'un échantillon A-Ox(10%-5min)-Red(30min). Composition de la paroi des pores.

Ensuite, sur le même échantillon, trois spectres ont été relevés en des points de plus en plus profonds dans la couche, mais toujours bien distincts des pores **figure 4.12**. On constate plusieurs informations. Avant réduction, dans cette couche ne résidait qu'un seul pic lié aux spinelles autour de 684 cm^{-1} comme vu dans le chapitre précédent. Ce pic correspond visuellement aux tâches sombres de la zone spinelle. Les taches blanches, pour rappel, sont représentatives du volume dans lequel l'oxyde a crû. Sur les trois spectres, le pic à 684 cm^{-1} est bien présent. Les spinelles sont donc toujours présents.

En revanche, l'intensité du pic croît à mesure de l'éloignement avec la surface. A mesure que l'on s'enfonce dans la couche, on remonte dans le temps de la réduction. A la limite du volume, la réaction vient de commencer. Un autre pic majeur fait son apparition à 552 cm^{-1}. Ce pic correspond, comme vu au chapitre précédent, au Cr_2O_3. Tous les autres pics en présence sont des pics dérivés du même oxyde ou de la solution solide $(Cr,Fe)_2O_3$. Cela signifie qu'il y a une décomposition progressive, à mesure que la réduction avance, de $(Fe,Cr)_3O_4$ en $(Cr,Fe)_2O_3$ puis Cr_2O_3 et Fe. Le fer, très facilement réduit dans ces conditions de traitement, est donc dissocié de sa matrice spinelle pour venir diffuser et former les murs des pores. Le chrome, au contraire, solidement lié à l'oxygène, se restructure : d'abord en solution solide $(Cr,Fe)_2O_3$, puis en Cr_2O_3 pur.

Des tests similaires ont été réalisés sur un échantillon A-Ox(17%-30min)-Red(9h) **figure 4.13**. La zone spinelle est très épaisse, et le temps de réduction est beaucoup plus long. Ces résultats permettent de voir la tendance à long terme. Les différents spectres viennent confirmer les hypothèses précédentes. A la nuance près que l'essentiel des zones oxydées ne contient presque plus que du Cr_2O_3 pur et que les parois des pores se sont largement épaissies. Il faut atteindre la limite très profonde de la zone spinelle avec le volume pour retrouver la présence commune des spinelles et du Cr_2O_3 en formation.

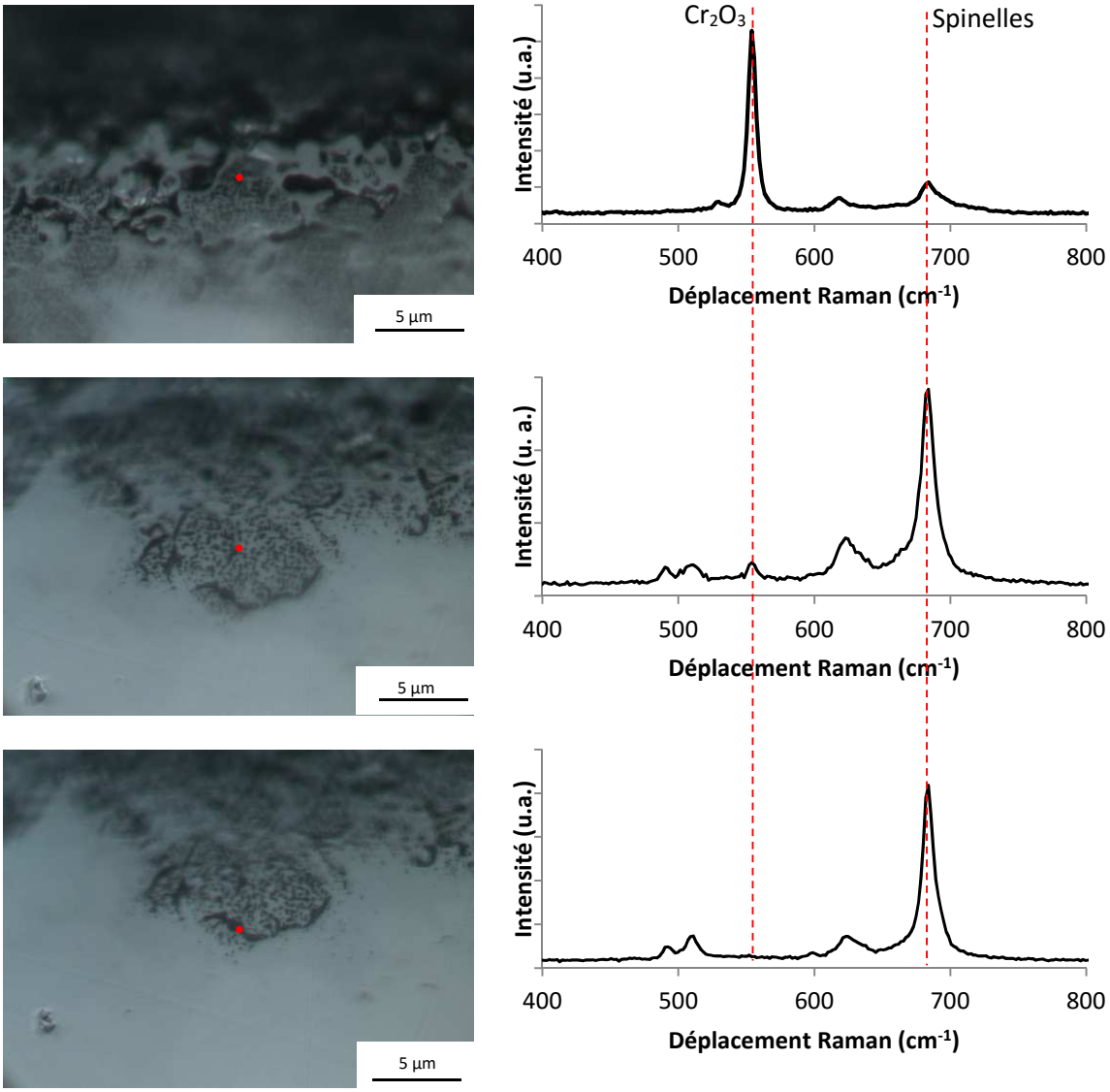


Figure 4.12 : Spectres Raman de la zone spinelle d'un échantillon A-Ox(10%-5min)-Red(30min). Evolution de la composition avec la profondeur.

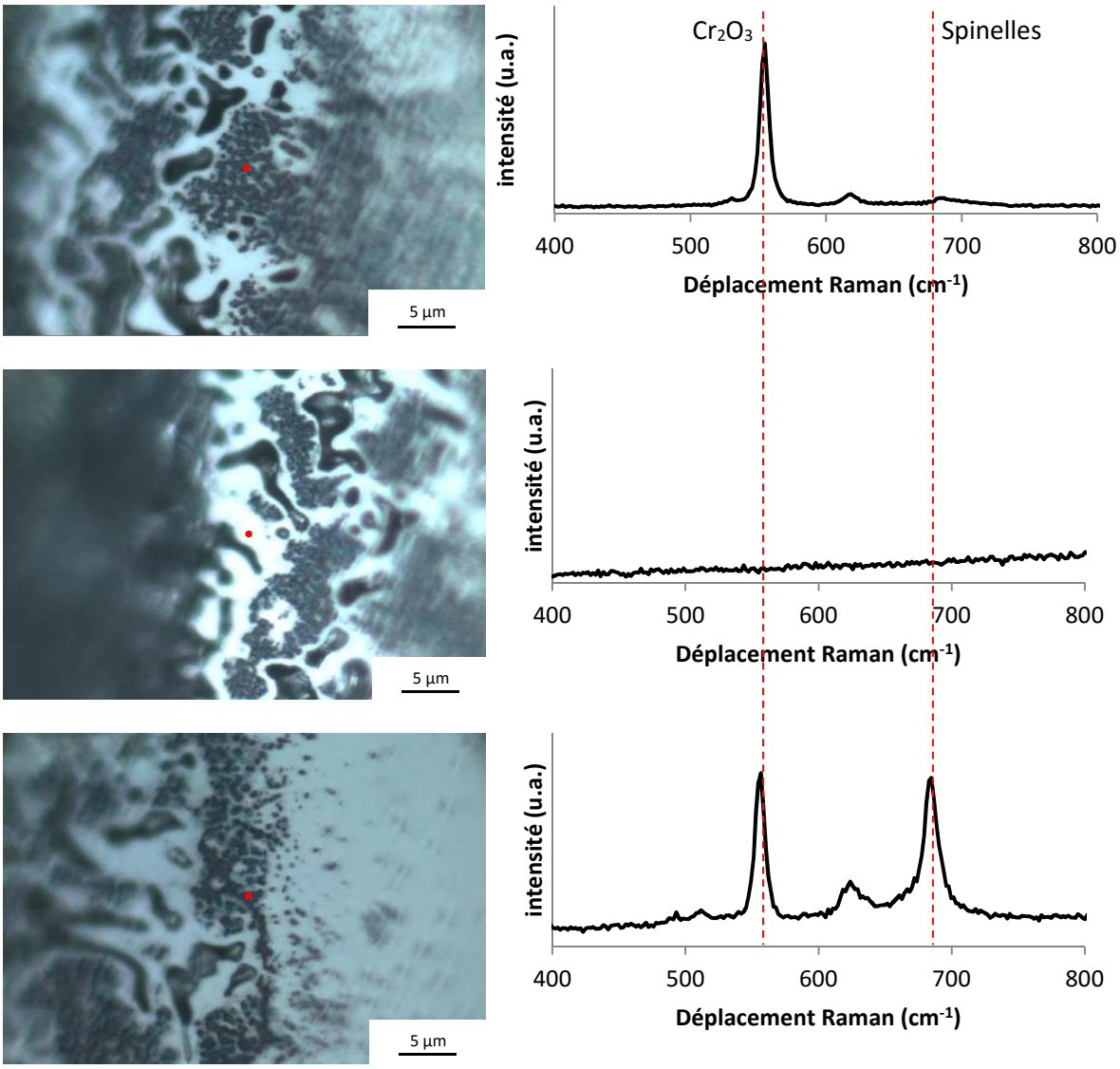


Figure 4.13 : Spectres Raman de la zone spinelle d'un échantillon A-Ox(17%-30min)-Red(9h).

4.1.2 Influence du temps

Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans le processus de formation des pores, étudier l'évolution de la surface au cours de la réduction, en particulier aux premiers instants, est primordial. En prenant une base constante d'échantillons A-Ox(10%-5min) avec des cristaux de wüstite à leur surface, nous avons appliqué différents temps de réduction, de 5 s à 30 min. Le procédé utilisé, appelé « temps courts », a été décrit dans le chapitre 2. Cette étude de l'influence du temps a fait l'objet d'une publication dans Metallurgical and Materials Transactions B [Bad16].

Le cœur de cette étude sur l'influence du temps est une série d'images MEB en électrons secondaires. Avant toute réduction (**figure 4.14**), les cristaux d'oxyde wüstite sont bien discernables, y compris les marches parcourant les facettes des cristaux.

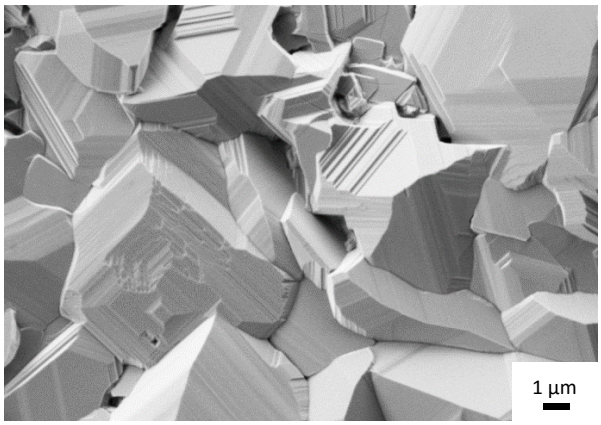


Figure 4.14 : Surface avant réduction. Cristaux de wüstite.

Sur l'image **figure 4.15**, on constate dès 5 s de réduction l'apparition de pores longitudinaux et très fins, nanométriques. Ce début de porosité n'est cependant pas homogène et certaines facettes ne sont presque pas encore affectées. Il faut noter que, comme expliqué dans le chapitre 2, le temps exact d'exposition est supérieur au temps indiqué car la mise en place de l'échantillon dans la zone de traitement puis son retrait ne sont pas instantanés. Il faut compter quelques secondes de plus d'exposition à la réduction.

Figure 4.15 : Surface après 5 s de réduction.

Au bout de 10 s d'exposition (**figure 4.16**), les pores se généralisent à tous les cristaux. Il reste cependant de larges hétérogénéités selon les localisations. Un plus fort grandissement permet d'ailleurs de constater ce phénomène. L'orientation des grains joue donc un rôle important dans la facilité de la wüstite à former des pores. Certaines faces sont parsemées de très petits pores, d'autres sont à peine exposées au phénomène et enfin certaines présentent des pores plus gros ou allongés. En outre, sur les joints de grains, dont la concentration en défaut est importante, les plus gros pores apparaissent, au point parfois en surface de séparer les anciens grains d'oxydes les uns des autres.

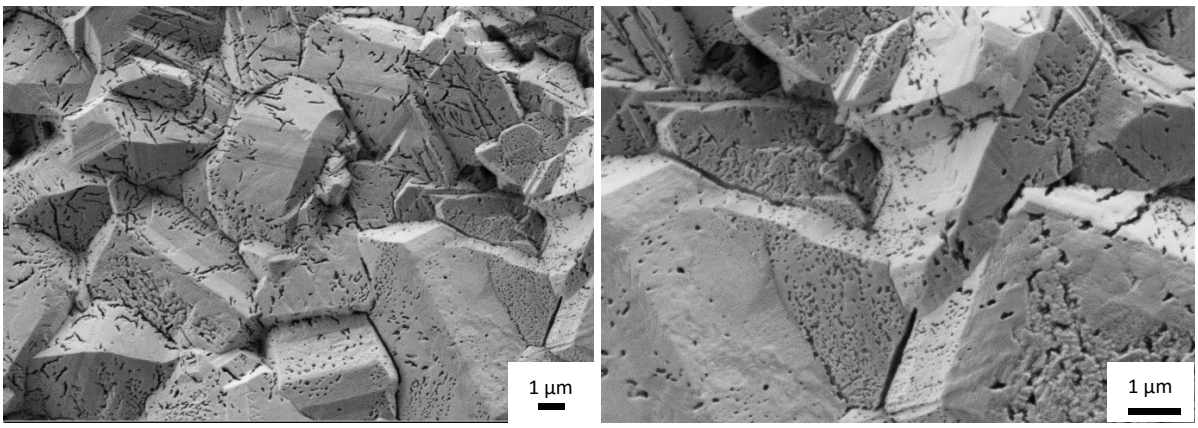


Figure 4.16 : Surface après 10 s de réduction.

Après 15 s (**figure 4.17**), le phénomène continue dans la même direction, en homogénéisant les pores. Ceux-ci coalescent pour à la fois s'élargir et diminuer en nombre.

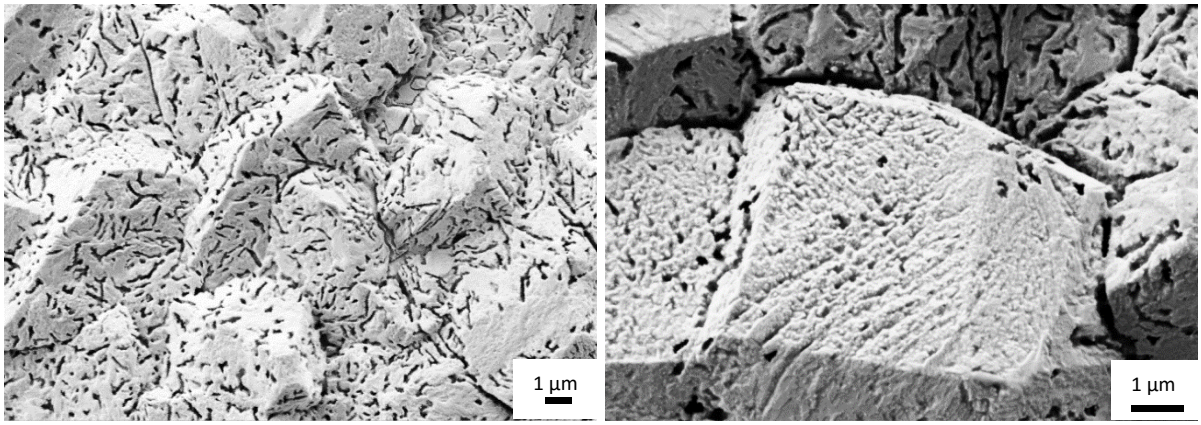


Figure 4.17 : Surface après 15 s de réduction.

Une première étape est franchie au bout de 30 s de réduction (**figure 4.18**). En effet, cette durée est la charnière entre les premiers stades, vus au paragraphe précédent, et la morphologie finale, vu dans l'étude morphologique (section 4.1.1.1) sur l'échantillon standardisé réduit 5 min. Cette étape est la dernière avant la disparition de la forme d'origine des cristaux de wüstite. Ce phénomène est particulièrement observable dans la zone encerclée en rouge dans laquelle on voit l'arrondissement et l'aplanissement des arêtes des anciens cristaux. Dans la continuité de l'étape précédente, les pores sont de plus en plus larges, de moins en moins nombreux et de moins en moins longs. Un autre phénomène d'intérêt est l'apparition de nodules en surface, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Nous nous repencherons ultérieurement (section 4.1.4) sur ce phénomène à l'aide de résultats complémentaires.

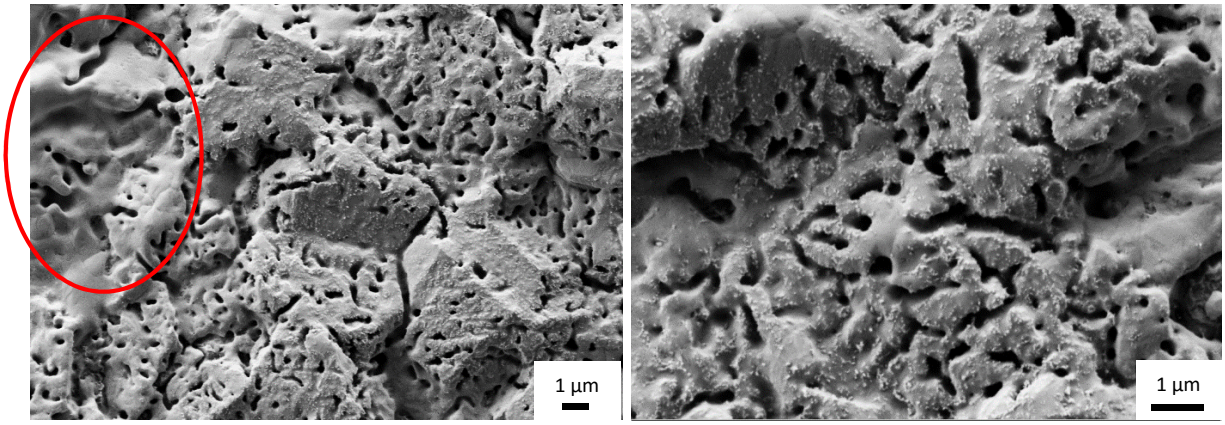


Figure 4.18 : Surface après 30 s de réduction.

A partir de 45 s de réduction (**figure 4.19**), et ce encore pour 1 min de réduction (**figure 4.20**), la surface de transition vue précédemment laisse totalement la place à la surface finale. Les anciens cristaux d'oxyde ne sont plus du tout visibles. Les pores allongés en surface ont disparu et sont maintenant quasi circulaires et micrométriques. Enfin, les nodules disparaissent progressivement.

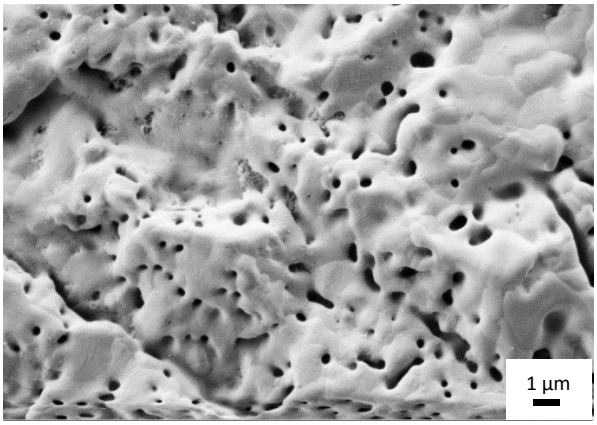


Figure 4.19 : Surface après 45 s de réduction.

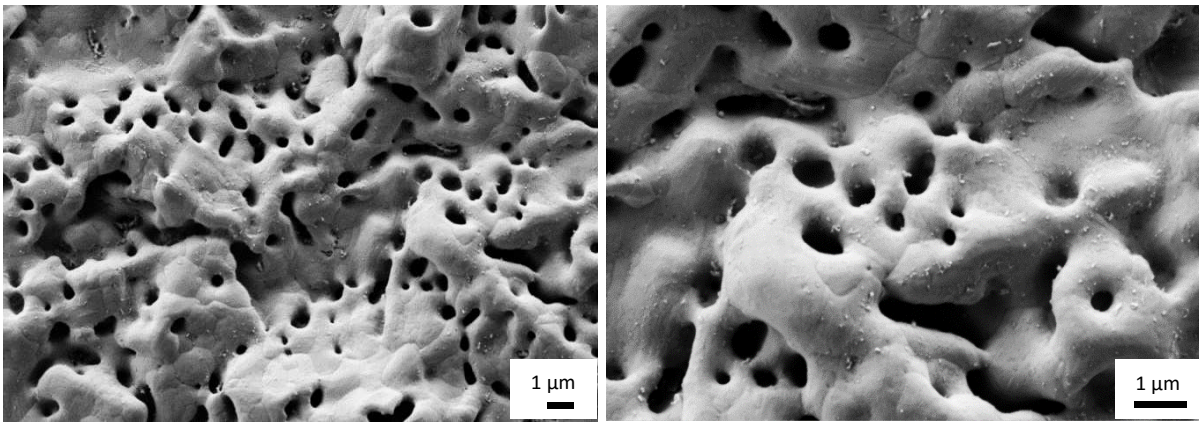


Figure 4.20 : Surface après 1 min de réduction.

La morphologie finale est obtenue à partir d'environ 2 min (**figure 4.21**). De ce temps de réduction jusqu'à 30 min (**figure 4.23**), la physionomie générale n'est pas modifiée. Il y a cependant une évolution progressive liée aux forces thermodynamiques et de diffusions à ces températures. La surface poreuse voit ainsi se perpétuer la tendance de raréfaction des pores et d'élargissement de leur taille. La forme circulaire est donc définitive. Les conditions thermodynamiques font également apparaître des marches à la surface des nouveaux grains de fer.

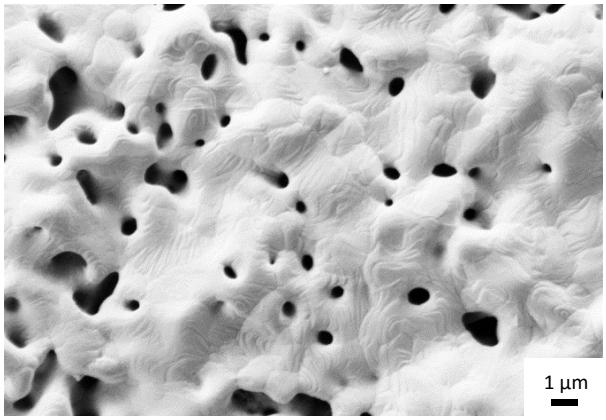


Figure 4.21 : Surface après 2 min de réduction.

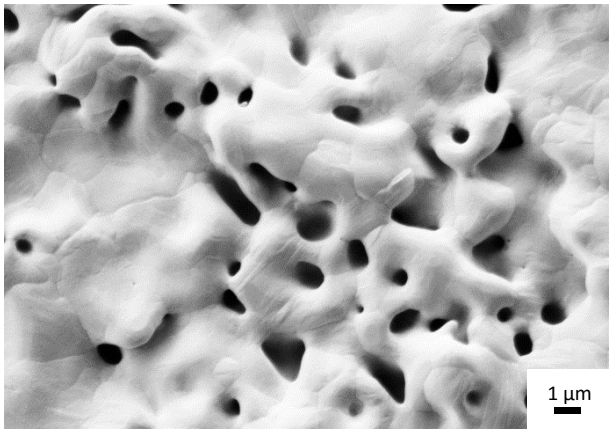


Figure 4.22 : Surface après 5 min de réduction.

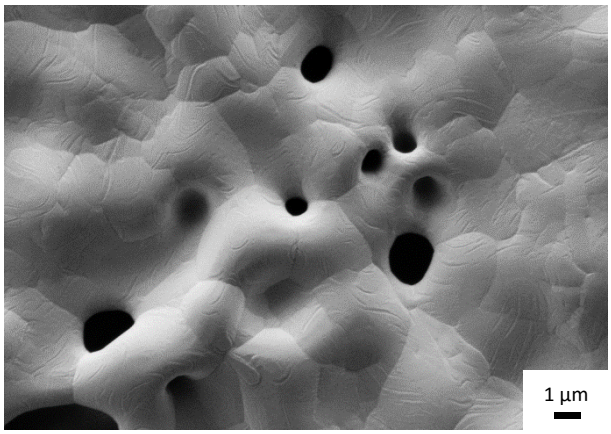


Figure 4.23 : Surface après 30 min de réduction.

Afin de mieux percevoir l'influence du temps sur la couche d'oxyde sur toute son épaisseur, une étude de l'évolution de la morphologie vue en coupe au microscope optique a été réalisée afin de corréler les observations vues précédemment. Ces images sont présentées **figure 4.24**. Toutes les durées n'ont pas été observés car

avec la définition du microscope optique, il n'est pas possible de différencier des temps de réduction trop similaires.

Tout d'abord, l'oxyde d'origine est présenté avant réduction. Cette image permet de situer les oxydes en présence, en particulier la wüstite et les spinelles.

Pour représenter la première étape, l'échantillon réduit 10 s a été choisi. On observe une réduction partielle de la couche de wüstite. En gris foncé, la wüstite n'est pas réduite. En gris plus clair moucheté, vers la surface, le fer métallique se forme. Les résultats DRX correspondants seront présentés ultérieurement **figure 4.25** afin de confirmer cette observation.

Pour 30 s de réduction, la totalité de la zone wüstite est gris clair moucheté et est donc probablement réduite. La réduction de la wüstite se fait donc très rapidement. La zone d'oxydes spinelles n'est cependant pas encore affectée.

Après 5 min, on constate la totale disparition des anciens cristaux de wüstite. Ils sont remplacés par une couche fortement aplanie de fer métallique. En dessous, la zone de wüstite voit des pores croître jusqu'à environ 5 µm de profondeur.

Enfin, après 30 min, une large part des oxydes spinelles est sujette à la présence de pores. Cependant, aux zones à l'écart des pores, malgré une nature différente de l'oxyde (comme vu lors des résultats Raman **figure 4.12**) l'allure générale de cette zone n'a pas changé.

Une analyse par diffraction des rayons X sous incidence rasante a été entreprise sur des échantillons à différents temps de réduction **figure 4.25**. L'objectif de cette étude est d'observer la transition entre wüstite et métal.

Sur le premier diffractogramme, seuls deux pics se distinguent. Ils correspondent précisément à la wüstite pure. Cette couche faisant 1 à 5 µm (voir **figure 4.24**), il est normal sous cette incidence de ne pas observer la couche d'oxydes spinelles sous-jacente.

Au bout de seulement 5 s de réduction, on observe deux changements. Le premier vient de la wüstite. Le pic à 61° a presque disparu tandis que des pics font leur apparition en particulier à 35,7 °. Ces changements sont très probablement liés à la modification de la géométrie du réseau cristallin. En effet, la wüstite $Fe_{1-y}O$ étant non-stœchiométrique, la première étape de la réduction consiste en le prélèvement en oxygène à la surface. Ceci modifie l'équilibre de l'oxyde en faisant tendre le y vers 0. La structure se modifie et renvoie donc un signal différent en DRX. L'autre nouveauté est l'apparition d'un pic de fer α à 44 °. En seulement 5 s de réduction, en surface, on a donc à la fois modifié la wüstite et commencé à former du fer métallique.

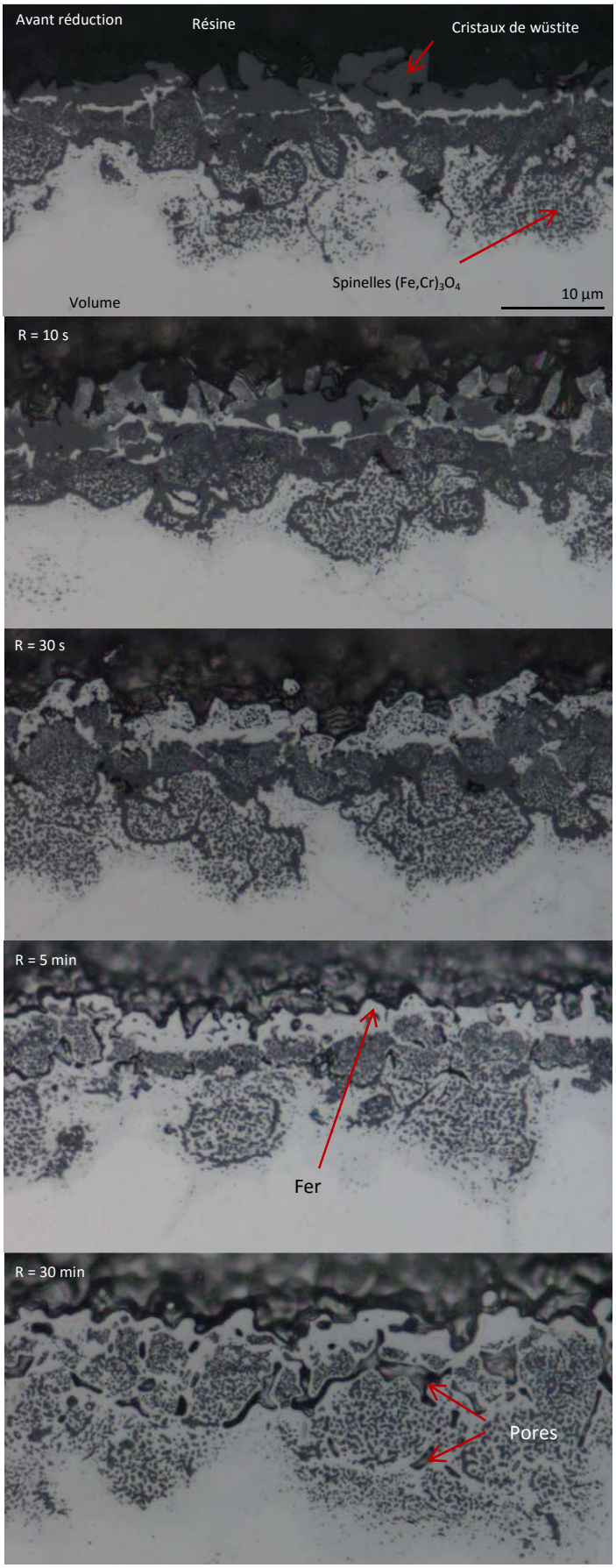


Figure 4.24 : MO. Coupe d'échantillons A-Ox(10%-5min) après différents temps de réduction.

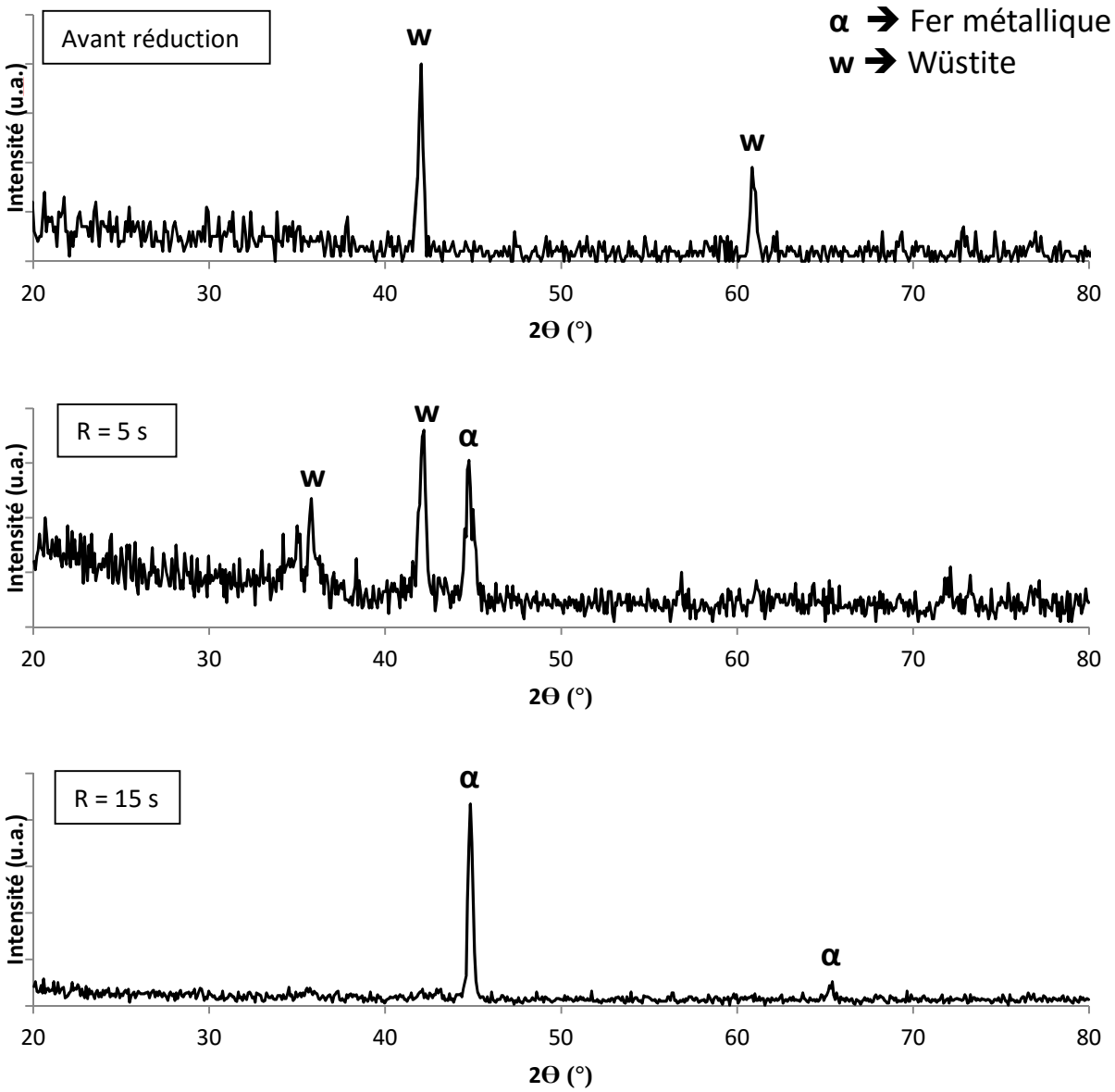


Figure 4.25 : Diffractogrammes X sous incidence rasante de 0.2 ° d'échantillons A-Ox(10%-5min) après 0, 5 et 15 s de réduction.

Le dernier diffractogramme présenté correspond à un échantillon réduit 15 s. Pour cet angle d'incidence et à partir de cette durée, tous les spectres sont identiques. Il ne reste plus en surface que le fer α et ses pics à environ 45 ° et 65 °. La wüstite a complètement disparu.

Ces résultats sont à corréler aux images MEB et aux vues optiques en coupe vues précédemment. Pour les images MEB, cela veut dire que dès les premiers signes morphologiques de création des pores au bout de 5 s, la surface est structurellement déjà modifiée. Pour les images optiques, nous avions vu qu'au

bout de 10 s, une certaine épaisseur était déjà blanchie (i.e. à l'état métallique) et qu'au bout de 30 s, toute la couche était réduite. Cette observation est donc confirmée au bout de seulement 15 s.

4.1.3 Influence de la température

Le four à bande utilisé pour les différents traitements thermiques ne pouvant dépasser les 1100 °C, la seule possibilité afin de tester l'influence de la température est d'abaisser la température. Une série d'images MEB en électrons secondaires pour différents temps de réduction allant de 5 s à 1 h, sur la même base d'oxyde A-Ox(10%-5min), a été effectuée cette fois sur des échantillons soumis à une atmosphère réductrice de composition identique mais à 900 °C.

Nous avons vu dans la section 1.2.2 que dans la littérature, la cinétique de réaction augmente avec la température. Nous avons également vu qu'aux alentours de 900°C, il existe un ralentissement anormal de la cinétique dû au changement de phase α – γ du fer nouvellement formé. Par rapport aux observations faites à 1100 °C vues précédemment en section 4.1.2, il existe donc potentiellement un double effet ralentissant la réaction. De plus, la température diminuant est supposée faire décroître le diamètre des pores.

Les observations pour des temps inférieurs à 15 s sont parfaitement similaires aux échantillons non réduits comme on peut le constater sur la **figure 4.26**. Les premiers signes de réduction s'observent donc à partir de 15 s **figure 4.27**. Pour cette durée, la réduction est à un stade encore moins avancé que l'échantillon 5 s à 1100 °C. Seules certaines zones des facettes semblent présenter un début de piqûres à leur surface.

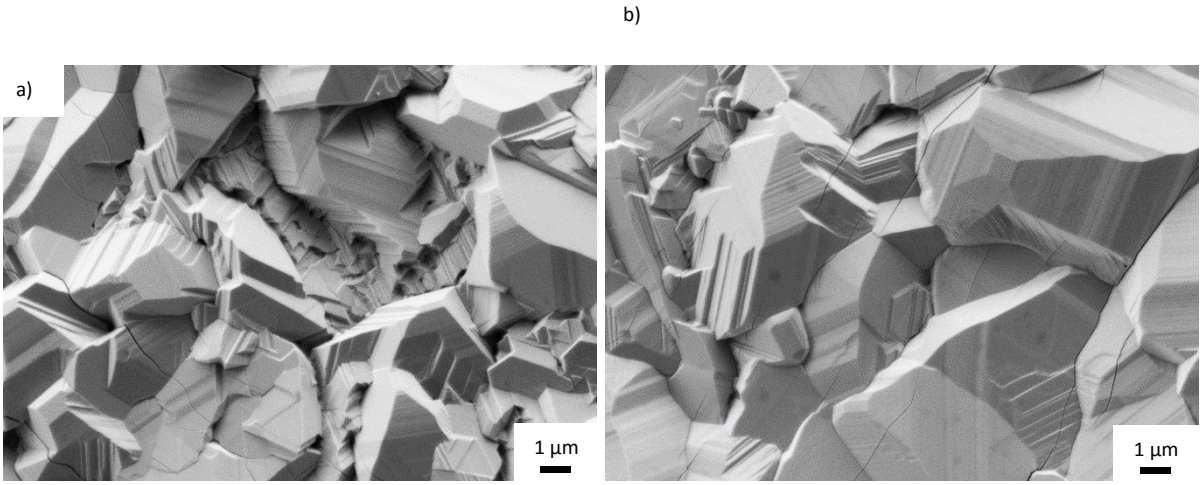


Figure 4.26 : Surface après a) 5 s de réduction à 900 °C. b) 10 s de réduction.

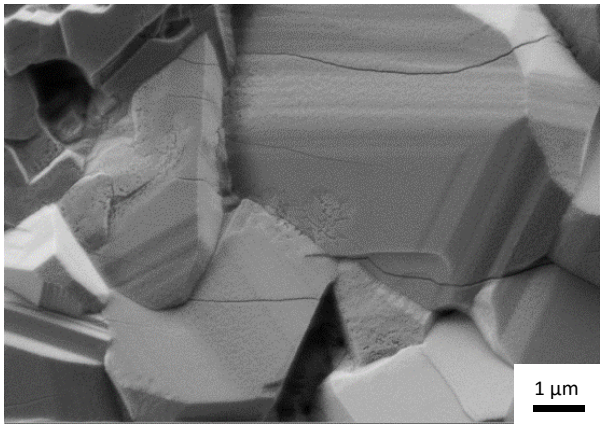


Figure 4.27 : Surface après 15 s de réduction à 900 °C.

Après 30 s (**figure 4.28**) et jusqu'à 1 min (**figure 4.29**), les échantillons présentent respectivement le même genre de morphologie que les échantillons 10 s et 15 s à 1100 °C.

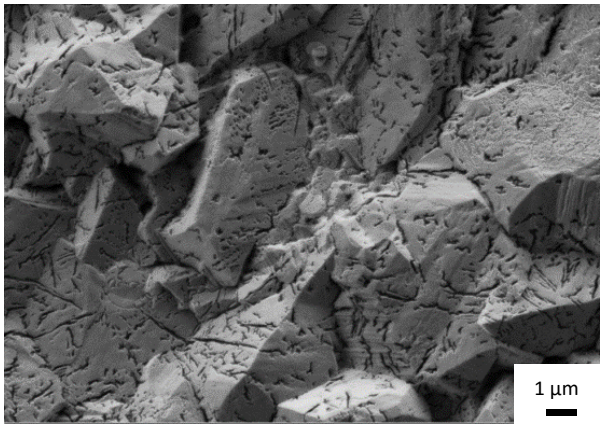


Figure 4.28 : Surface après 30 s de réduction à 900 °C.

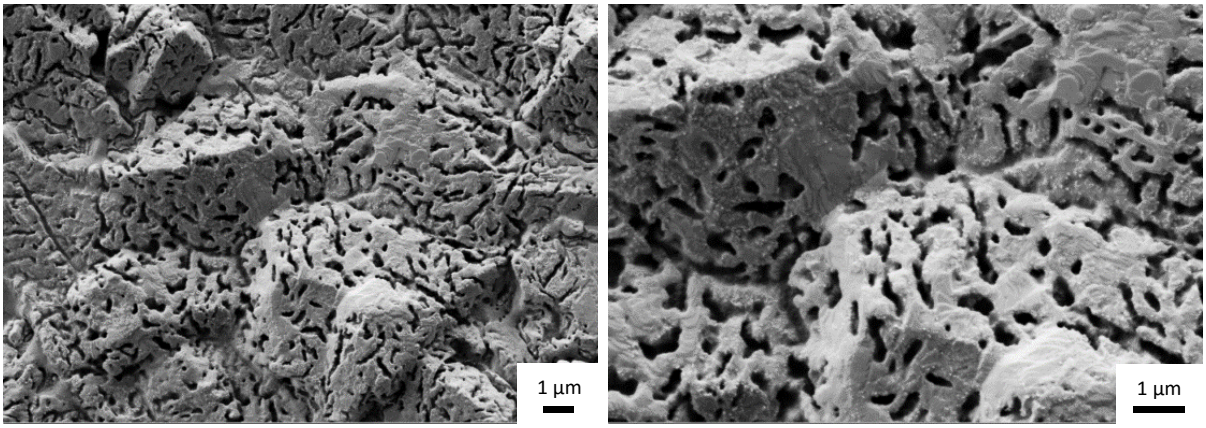


Figure 4.29 : Surface après 1 min de réduction à 900 °C.

La morphologie de l'échantillon 30 s à 1100°C est cette fois-ci retrouvée entre 2 min (**figure 4.30**) et 10 min (**figure 4.32**) à 900 °C. En particulier l'apparition des nodules, qui cette fois est persistante dans la durée.

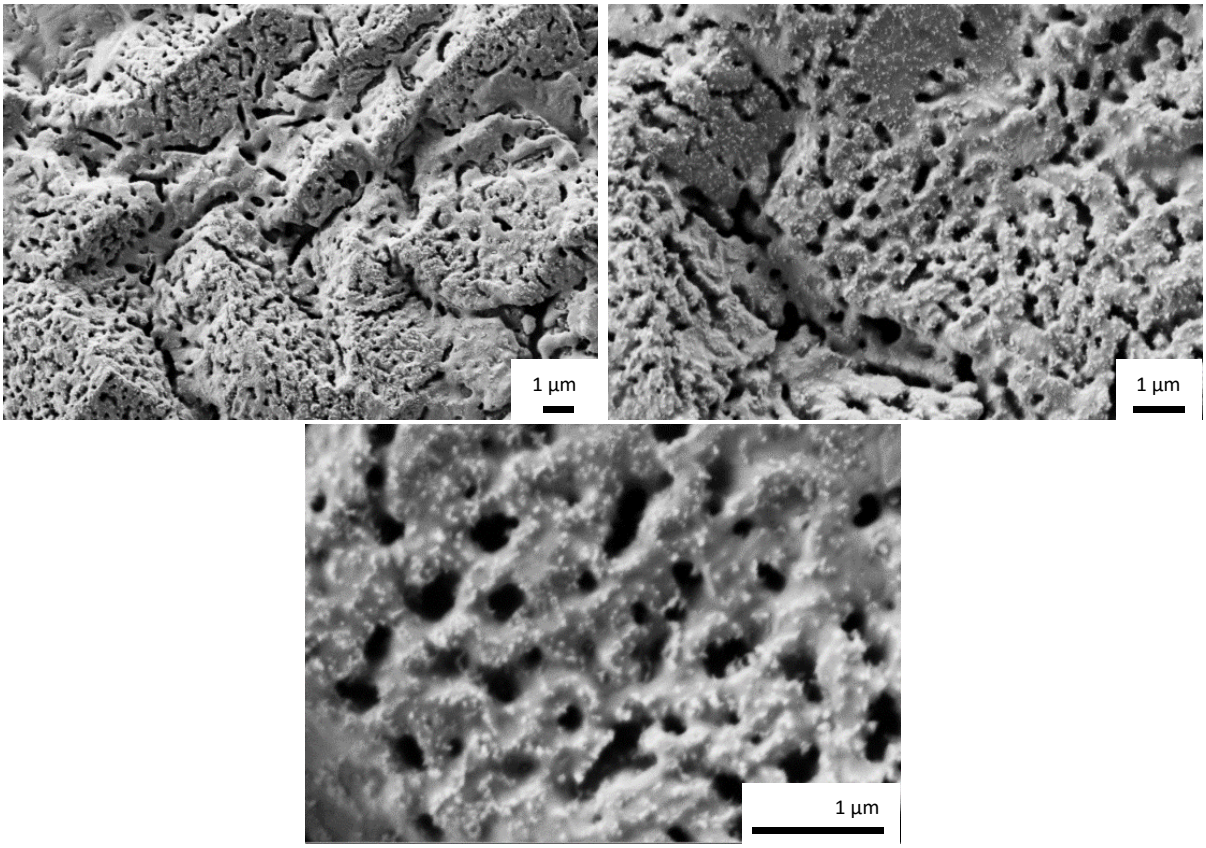


Figure 4.30 : Surface après 2 min de réduction à 900 °C.

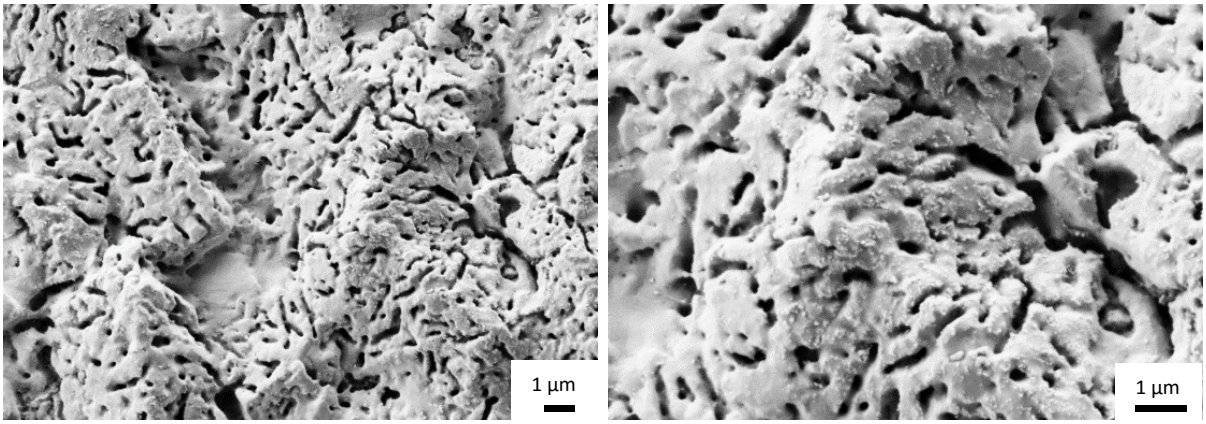


Figure 4.31 : Surface après 5 min de réduction à 900 °C.

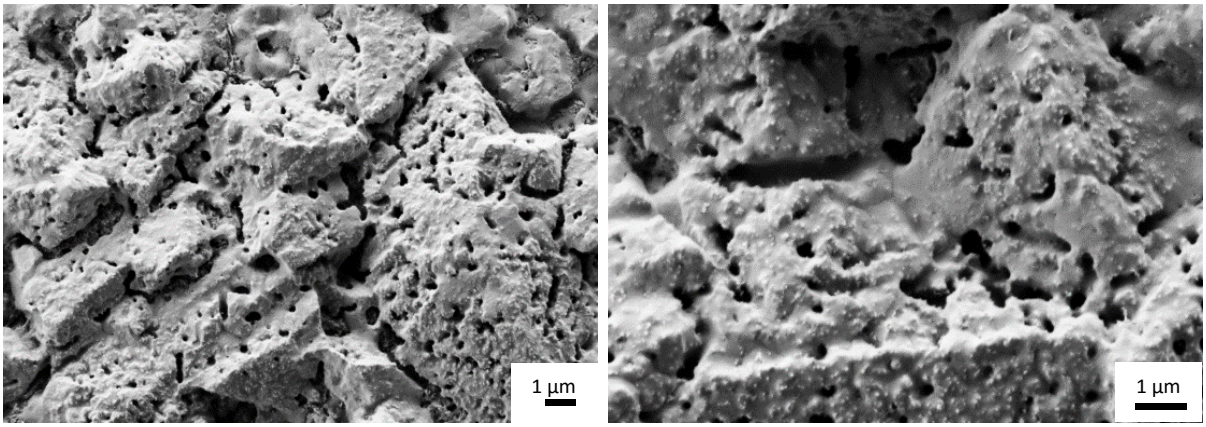


Figure 4.32 : Surface après 10 min de réduction à 900 °C.

Il faut donc attendre ici un temps supérieur à 10 min de réduction à 900 °C pour dépasser cette étape clé. Il s'en suit pour 30 min (**figure 4.33**) et 1h (**figure 4.34**) l'évolution observée après 1 min à 1100 °C : disparition des nodules, disparition des arêtes de l'ancienne wüstite, arrondissement et élargissement des pores, apparition de marches.

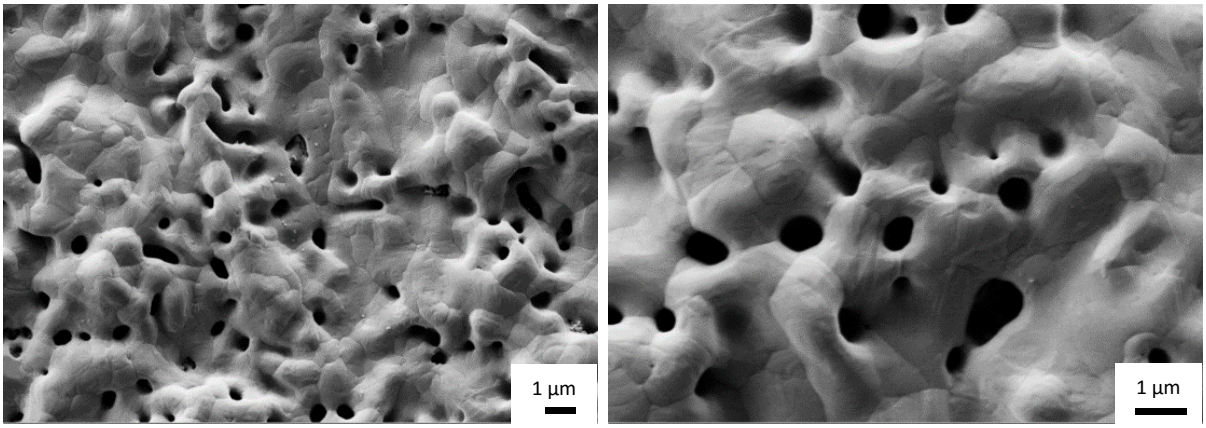


Figure 4.33 : Surface après 30min de réduction à 900 °C.

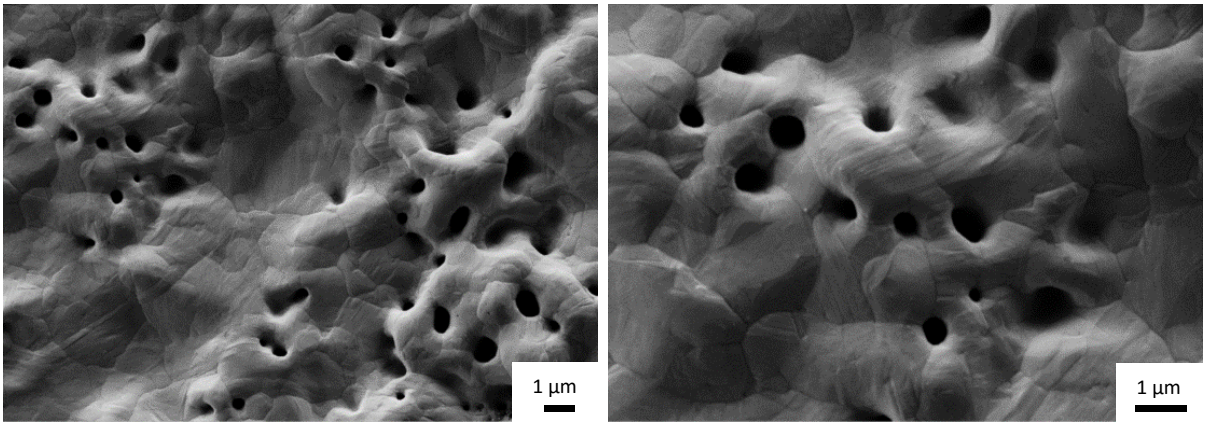


Figure 4.34 : Surface après 1 h de réduction à 900 °C.

Bien que l'exercice soit imprécis, et nécessiterait une méthode plus rigoureuse, il est possible de regrouper les morphologies similaires entre les deux températures et comparer ainsi la cinétique de réaction de la réduction. Ces équivalences sont présentées dans le **tableau 4.2**.

On peut dans un premier temps constater que pour les étapes observées à 1100 °C, il y a un équivalent à 900 °C. La différence de température n'engendre donc pas une différence de mécanisme de formation des pores. Cela peut signifier que les observations dans la littérature présentant le diamètre des pores comme lié à la température (voir section 1.2.2) dépendent en fait de l'avancement moindre d'une même réaction.

Dans un second temps, on constate qu'il existe deux échelles de différence cinétique. En effet, le comportement aux premiers stades de formation des pores n'est ralenti que de 3 à 4 fois par l'abaissement en température. En revanche, à partir et au-delà de la formation des nodules, soit 30 s à 1100 °C, l'évolution est 10 à 20 fois plus lente. Nous avons vu sur les résultats DRX lors de l'influence du temps (**figure 4.25**) qu'après 15 s à 1100 °C, l'essentiel de la wüstite externe était déjà réduite. Il est donc probable que le mécanisme de réduction de la wüstite, c'est-à-dire la transformation de $Fe_{1-y}O$ en FeO puis en Fe, soit moins influencée par la température que la diffusion du fer une fois la morphologie finale installée (2 min à 1100 °C).

D'un point de vue industriel, la baisse de température induit le ralentissement d'un phénomène en apparence identique. Il pourrait être cependant envisageable de déterminer si, selon la morphologie voulue, il est préférable en terme de coût d'abaisser la température et de prolonger la durée ou l'inverse.

Tableau 4.2 : Equivalence temps / température en terme de morphologie.

900°C	1100°C	Multiplicateur
15 s	5 s	3
30 s	10 s	3
1 min	15 s	4
5-10 min	30 s	10-20
30 min	1-2 min	15-30
1 h	2-5 min	12-30

4.1.4 Compréhension du phénomène

L'un des objectifs majeurs de ces travaux est la compréhension des mécanismes transformant les couches d'oxydes en surfaces poreuses. En s'aidant des résultats présentés, il est possible de dresser un portrait en trois étapes des phénomènes observés et des mécanismes qui donnent lieu aux morphologies constatées.

- Etape 1

La première étape est celle que nous observons pour des temps inférieurs à 30 s pour 1100 °C et pour des temps inférieurs à 2 min à 900 °C. Celle-ci consiste principalement, comme proposé par la littérature, en la réduction des oxydes non-stœchiométriques et donc de la wüstite en fer. En effet, après l'étape d'oxydation, nous avons obtenu de façon reproductible des cristaux de wüstite en surface et l'impact d'un substrat différent (des oxydes spinelles puis de l'acier inoxydable dans le cas de ce travail) semble nul.

Les différentes observations effectuées corroborent la mise en place d'instabilités et la formation couplée de pores et de fer métallique telle que proposée par Hayes (section 1.2.3). En effet, nous avons observé la formation simultanée de pores grâce aux images MEB (**figure 4.15** à **4.17**) et de fer métallique grâce aux résultats DRX (**figures 4.25**). Par ailleurs, on observe également un accroissement du nombre d'instabilités, et donc de pores, aux zones riches en défauts tels que les joints de grains (**figure 4.16**). Ce qui conforte la base du mécanisme de formation des pores. Enfin, les conditions atmosphériques (1100 °C, H_2 pur) correspondent également comme le suggère la **figure 1.18**.

L'observation de surfaces poreuses par Linde quel que soit l'oxyde de fer externe (**figure 4.5.b** par exemple) résulte donc du même phénomène ayant eu lieu après la rapide transformation de l'oxyde de fer (hématite ou magnétite) en wüstite, puis en fer. En effet, en condition de breakaway, il y a nécessairement de l'oxyde de fer en surface externe (en cas de non-décollement), et donc quel qu'il soit, le procédé est toujours fonctionnel.

- Etape 2

La seconde étape est celle observée pour 30 s de réduction à 1100 °C, ou pour 2 à 10 min de réduction à 900 °C. Elle consiste en l'apparition de nodules de façon transitoire, le changement de morphologie des cristaux de wüstite, la diminution du nombre de pores et la transformation de leur forme.

Les pores longs et fins formés pendant l'étape 1 s'arrondissent et grossissent pour réduire en nombre du fait des phénomènes de diffusion superficielle et en volume

mises en jeu à cette température. Ceux-ci vont également arrondir les arêtes des anciens cristaux de wüstite.

L'apparition des nodules n'est pas évidente à expliquer. Deux propositions seront faites à la suite des résultats qui vont suivre. Les nodules ne peuvent être constitués que de deux éléments : soit ils sont constitués de wüstite non-réduite, soit ce sont de petites formations de fer. Il s'agit donc de déterminer quelle est la bonne réponse, puis de proposer une explication à leur présence.

Pour commencer, il est possible de rappeler les résultats DRX pour les temps courts. Nous avons vu qu'en surface, seul subsistait le fer α après 15 s de réduction (**figure 4.25**). Les nodules apparaissant au bout de 30 s, ce premier indice tend à prouver que ces nodules sont constitués de fer. Cependant, s'ils sont rares en surface, peut-être leur structure est-elle masquée par le bruit du signal.

Une comparaison SE/BSE a alors été faite **figure 4.35**. Sur une même zone, à très fort grandissement, deux détecteurs ont été utilisés. L'un détecte les électrons secondaires, qui donnent des informations sur la topographie, tandis que l'autre détecte les électrons rétrodiffusés, qui donnent des informations sur la masse des éléments chimiques. Plus les éléments sont lourds, plus ils sont clairs. En l'occurrence, le fer étant beaucoup plus lourd que l'oxygène, s'il est comparé à de la wüstite, mélange quasi égal en fer et oxygène, il apparaîtrait plus clair. Sur l'image BSE, hormis un effet de topographie, les nodules sont de même couleur que leur substrat. Cela signifie qu'ils sont de constitution similaire. Or les résultats DRX ont montré que le substrat était constitué de fer uniquement. On peut en conclure que les nodules sont de petites formations de fer.

Deux scénarii sont possibles pour expliquer leur présence. Dans un premier cas, il s'agit de la réduction tardive des dernières petites zones de wüstite. Dans un second cas, ils ont été réduits en même temps que leur substrat, mais finissent par se distinguer en étant les derniers petits grains à être absorbés dans les gros grains de fer sous-jacents en pleine croissance.

Cette dernière théorie semble la plus probable au regard de la **figure 4.36**. On peut y voir différents nodules à très fort grandissement grâce au détecteur In-Lens. Différentes tailles de nodules sont visibles avec les plus gros ressemblant à des gouttes étalées. Il semble donc que les plus petits nodules, comme en bas à droite, se réunissent pour former de plus grand nodules avant d'eux-mêmes se faire absorber par le substrat. C'est ce qui semble être mis en évidence dans l'image en bas à gauche.

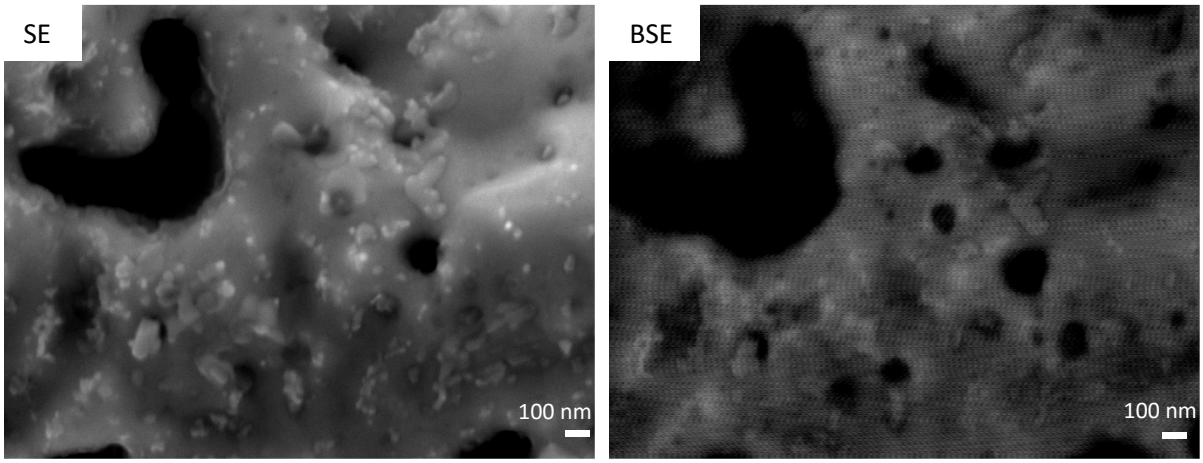


Figure 4.35 : Images MEB d'un échantillon A-Ox(10%-5min)-Red(30s) en électron secondaire (SE) et en électron rétrodiffusé (BSE).

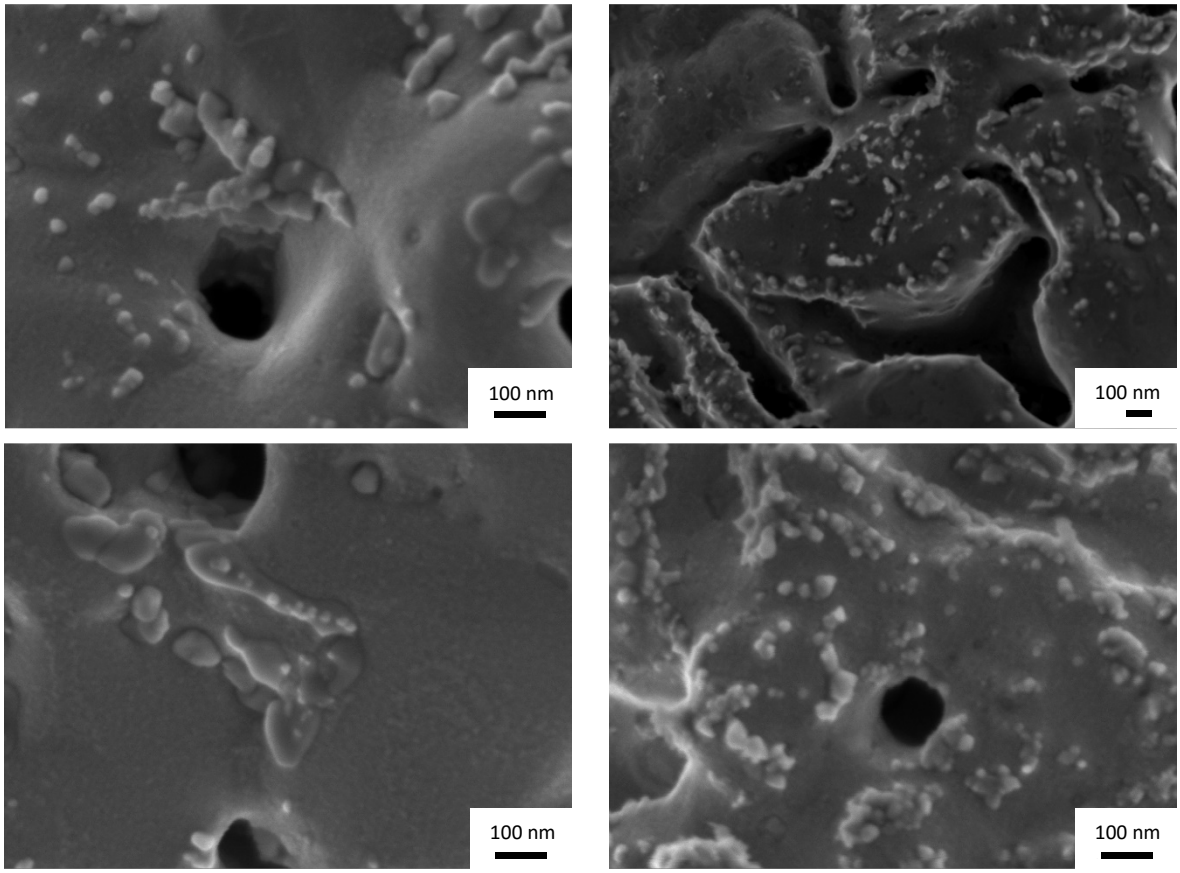


Figure 4.36 : Images MEB à très fort grandissement en mode In-Lens d'un échantillon A-Ox(10%-5min)-Red(30s).

- Etape 3

La dernière étape est celle qui engendre la morphologie finale observée. Elle découle de la continuité des évènements précédents. Elle consiste en l'apparition des joints de grains du fer métallique nouvellement formé, en la disparition progressive des nodules et de la progressive réduction des oxydes spinelles. Elle s'opère dès 1 à 2 min à 1100 °C et dès 30 min à 900 °C. Les phénomènes de diffusion continuent de réduire le nombre de pores et d'accroître leur diamètre moyen. Les nodules disparaissent au profit des grains de fer grossissant, comme expliqué dans l'étape 2. La couche de wüstite étant réduite, la couche de spinelle commence donc aussi à être réduite tout en formant des pores.

D'après Hayes [Hay11], la réduction d'oxydes comprenant plusieurs éléments peut générer de nouveaux oxydes. C'est en effet l'observation que nous avons mise en évidence lors des résultats Raman section 4.1.1.2 dans lesquels les oxydes spinelles $(Fe,Cr)_3O_4$ se dissocient en fer métallique le long des parois des pores et en Cr_2O_3 au niveau des zones non-poreuses. Les résultats Raman ont également montré que pour effectuer cette dissociation en intégralité, il faut des temps supérieurs à l'heure de traitement. Cet effet est probablement dû au fait que la couche dense de fer formée à la surface des pores agit comme une barrière de diffusion à la suite de la réduction. Cet effet ressemble donc à celui proposé par Hayes lorsque la réduction de la wüstite forme une couche de fer dense et bloque ainsi la suite de la réaction (section 1.2.3 morphologie dense non-poreuse).

Cette dissociation engendrant aussi de la porosité est très similaire à celle observée par Kameoka et al. [Kam10] dans la **figure 4.37** lors de la réduction de spinelles $CuFe_2O_4$. Ceux-ci réduisent cependant en priorité le cuivre plutôt que le fer. En effet, l'équilibre du couple du cuivre et de son oxyde a une enthalpie libre de formation plus faible en valeur absolue que les différents couples du fer dans le diagramme d'Ellingham-Richardson (**figure 1.1**) pour la température de réduction utilisé de 360 °C. Il est donc l'élément le plus facile des deux à réduire, ce qui explique le comportement inverse à celui des spinelles Fe-Cr.

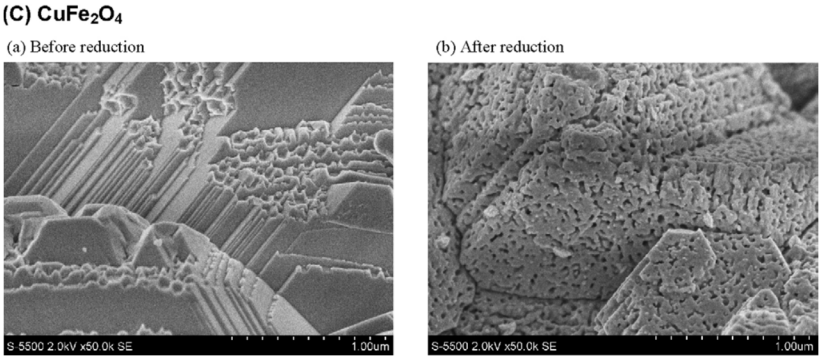


Figure 4.37 [Kam10] : Images MEB de $CuFe_2O_4$ (C): (a) avant et (b) après réduction sous H_2 à 633 °K (360 °C).

4.2 Aciers ferritiques

L'étude de la réduction sur les aciers ferritiques a commencé tardivement au cours de la thèse, après qu'une couche d'oxyde d'une épaisseur suffisante soit maîtrisée sur ces aciers. Pour parvenir à une morphologie standardisée, l'étude sur l'influence du temps est donc arrivée chronologiquement avant. Cependant, par symétrie au sous-chapitre sur les aciers austénitiques, les observations générales seront à nouveau présentées en amont. Aucune influence de la température ne sera exposée car le chrome ne peut pas se réduire sous hydrogène à une température inférieure à 1000°C, et même à 1100°C, la cinétique reste lente.

4.2.1 Observations générales

Les observations générales ont été effectuées sur des échantillons standardisés afin de présenter la porosité la plus importante possible. Ces paramètres standard ont été obtenus à la suite de l'étude sur l'influence du temps qui sera présentée ultérieurement. En effet, les paramètres requis étaient inconnus jusqu'alors car non-étudiés ni par Linde, ni dans la littérature. Nous avons vu dans la section 3.2.1 que quels que soient les paramètres d'oxydation utilisés sur les aciers ferritiques, au-delà de 5 min, les oxydes générés sont toujours identiques, sinon d'une épaisseur légèrement plus grande à mesure que le temps ou le pourcentage en vapeur d'eau augmente. Les légères variations de paramètres d'oxydation sont donc négligeables par la suite quant à la nature des oxydes.

4.2.1.1 Morphologies

L'étude morphologique des pores sur aciers ferritiques repose majoritairement sur les vues du dessus au MEB et en coupe pour observer la morphologie obtenue. Ces vues en coupes ont été réalisées via trois méthodes différentes : au microscope optique, au MEB et au MEB-FEG sur une cryofracture.

La morphologie vue du dessus au MEB est présenté **figure 4.38** pour un échantillon standardisé F-Ox(10%-30min)-Red(3h). Trois heures correspondent donc au temps requis pour réduire et obtenir une porosité satisfaisante sur ces oxydes riches en chrome. Les pores ne ressemblent en rien à ceux obtenus sur les aciers austénitiques, mise-à-part une échelle relativement similaire de l'ordre du micromètre. Les pores ont ainsi l'air d'avoir « éclaté ». Nous garderons cette appellation par la suite, tout d'abord faute de nom officiel provenant de la littérature, et d'autre part, car comme nous le verrons, tous les indices mènent à la conclusion que leur mécanisme de formation se fait par des éclatements successifs. Un tel mécanisme ressemblent à l'un de ceux proposés par Hayes sur la

wüstite comme nous avons pu le voir en section 1.2.3 qu'il nomme en anglais « burst » soit « éclatement ».

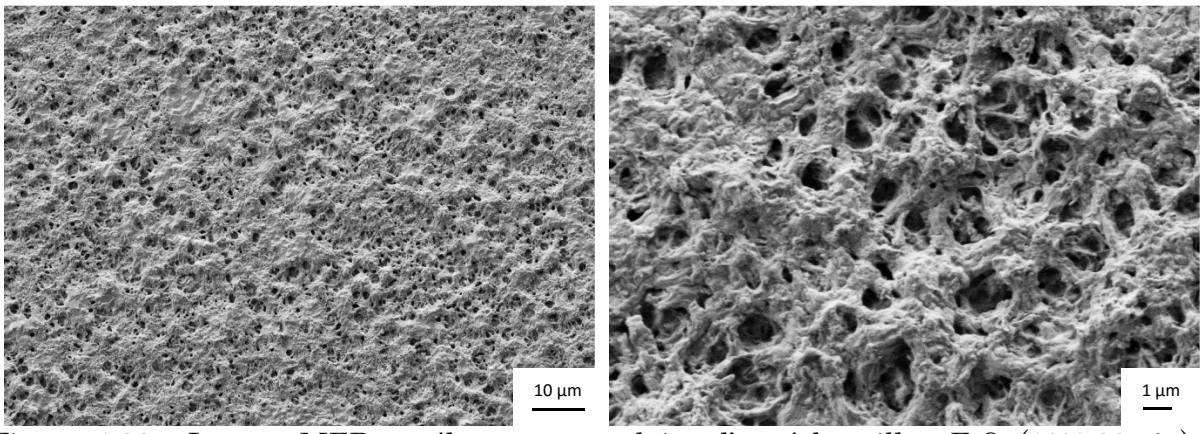


Figure 4.38 : Images MEB en électron secondaire d'un échantillon F-Ox(10%-30min)-Red(3h) à différents grandissements.

La première vue en coupe est une image optique **figure 4.39**. On constate que la porosité ne dépasse que rarement les pores observables en vue du dessus. La couche poreuse fait donc environ 2 µm d'épaisseur. Une autre vue, MEB cette fois-ci, est présenté **figure 4.40**. La différence de morphologie entre les deux images (**figure 4.39** et **4.40**) ne vient pas de la différence de paramètres d'oxydation, mais de la répétabilité limitée de ce procédé de réduction. En effet, l'oxyde d'origine est quasi identique en termes d'épaisseur et de composition, mais l'aspect final est légèrement différent. Ainsi, si on observe ici aussi des pores sur environ 2 µm, la surface externe semble plus lisse. Enfin, la dernière vue présentée, **figure 4.41**, est une vue MEB-FEG effectuée sur un échantillon fracturé par cryofracture. L'intérêt d'une telle méthode est de présenter une zone proche de la surface non éventuellement dégradée par le polissage des coupes. Cette image met bien en évidence la limite en profondeur de la porosité, mais également sa non-homogénéité en surface. On constate que dans tous les cas, l'ancienne démarcation de l'ancien oxyde, qui pour rappel faisait environ 5 µm d'épaisseur, n'est plus visible.

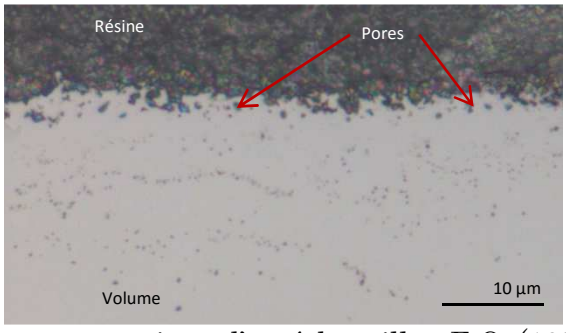


Figure 4.39 : Image microscope optique d'un échantillon F-Ox(10%-30min)-Red(3h) vu en coupe.

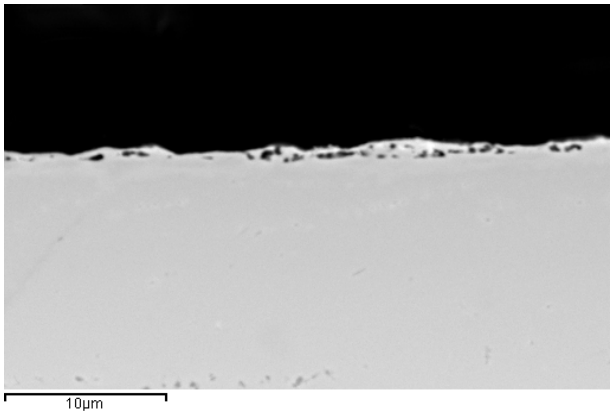


Figure 4.40 : Image MEB en électron rétrodiffusé d'un échantillon F-Ox(22%-20min)-Red(3h) vu en coupe.

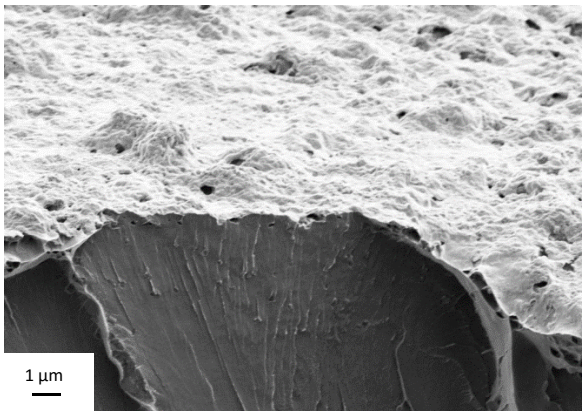


Figure 4.41 : Image MEB en électron secondaire d'un échantillon F-Ox(22%-20min)-Red(3h) vu en coupe après cryofracture.

La cryofracture aurait été très intéressante sur les échantillons austénitiques. Malheureusement, l'acier austénitique présente un comportement tout à fait différent de l'acier ferritique lorsqu'il est soumis à une très basse température. Il ne devient pas cassant et reste ductile, rendant impossible l'observation des couches poreuses sur wüstite par cryofracture. Ces observations avaient été faites par Hayes et al. [Mat90] car effectuées sur de la wüstite pure. Or dans notre étude nous devons tenir compte du substrat.

Après avoir observé visuellement la morphologie des pores sur les aciers ferritiques, une étude par porosité mercure a été menée afin d'établir de façon quantitative les données relatives à ce type de pores. Cette technique permet l'obtention de la courbe de distribution différentielle, présenté **figure 4.42** et de diverses données reportées dans le **tableau 4.3**. Ces données, comparées à celles obtenues sur les aciers austénitiques, ont fait l'objet d'une publication dans Materials and Design [Bad15b]. La courbe présente trois pics distincts correspondant à la distribution des pores. Il existe donc trois diamètres moyen r_c. C'est-à-dire que les pores peuvent être regroupés en trois familles distinctes : des

petits pores de r_c moyen égal à 0,55 µm, des pores moyens de r_c moyen égal à 1 µm et enfin de grands pores de r_c moyen égal à 3,85 µm. Plus une distribution de pore est étroite, plus cette famille de pore est homogène en diamètre. Par exemple, la famille de r_c égal à 0.55 ne varie que très peu en terme de diamètre (largeur de distribution de 0,35 µm) alors que la famille de pore de r_c égal à 3,85 µm varie fortement (largeur de distribution de 2,4 µm). L'aire sous la courbe permet de connaître le volume relatif, entre eux, qu'occupent les différentes familles de pores. L'aire sous la courbe des petits pores est très faible, cela signifie qu'ils représentent une très faible proportion du volume poreux. En revanche les pores moyens et surtout grands ont une plus grande aire sous la courbe et sont donc plus représentatifs des principaux pores en présence. On peut également noter qu'en comparaison de la courbe observée sur les aciers austénitiques (**figure 4.4**), ici les courbes ne sont pas gaussiennes et présentes une asymétrie. Nous verrons plus tard dans la compréhension des mécanismes de formation de ce type de pores qu'il s'agit d'un indice à prendre en compte. Au-delà de 7 µm, la courbe diminue progressivement et n'est pas présentée.

Le volume de porosité total des échantillons ferritiques est de 0,04 %. De la même façon que pour les aciers austénitiques, cette valeur est faible et nécessite d'être mis en perspective vis-à-vis du volume des échantillons et de l'épaisseur des oxydes précédents. En effet les oxydes qui ont servi à produire ces surfaces poreuses étaient d'une épaisseur de 5 µm, sur chaque face des échantillons. Cela représente 0,04 % de porosité total sur 1 % de volume d'oxyde initial sur le total, soit 4 % de porosité relativement à l'oxyde initial. Pour aller plus loin, on a constaté sur les vues en coupe que l'oxyde d'origine avait été intégralement réduit. Et cette porosité ne dépasse pas les 2 µm d'épaisseur. Le volume de porosité en comparaison à la couche réellement poreuse est donc cette fois-ci de 10 % sur 2 µm d'épaisseur.

Tableau 4.3 : Caractéristiques des pores d'échantillons F-Ox(10%-30min)-Red(3h) données par porosimétrie mercure.

Diamètre moyen (µm)	Diamètre minimal (µm)	Ecart entre le diamètre maximal et minimal (µm)	Volume de porosité totale (%)	Epaisseur de la couche d'oxyde précédente (µm)	Volume de porosité relativement à la couche d'oxyde (%)
0.55	0.25	0.35			
1	0.6	1.5	0.04	5	4
3.85	2.1	2.4			

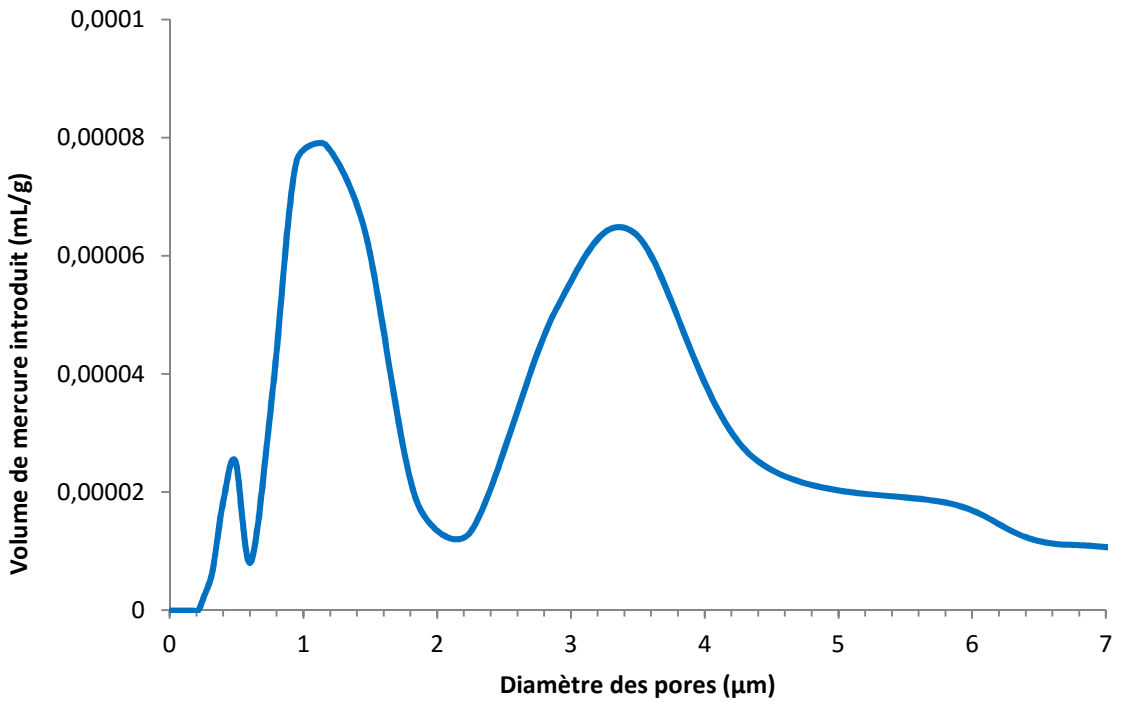


Figure 4.42 : Courbe de distribution différentielle obtenue par porosimétrie mercure sur un échantillon F-Ox(10%-30min)-Red(3h).

4.2.1.2 Analyse de la matière

Dans cette sous-partie, nous nous attacherons à analyser la composition et la structure des échantillons ferritiques poreux.

En premier lieu, une évaluation de la composition de la couche a été effectuée par EDS vue du dessus et vue en coupe. Vue du dessus **(figure 4.43)**, la composition d'un échantillon F-Ox(17%-30min)-Red(3h) est donnée dans le **tableau 4.4**. Les valeurs en % atomiques représentent l'analyse du point de l'image MEB correspondante. Les principaux éléments sont le chrome et le fer. La proportion de ces deux éléments est très proche de la composition de l'alliage d'origine. En effet, l'acier ferritique 441 est composé de 18 % de chrome et de traces d'additifs (**tableau 2.2**). Cela signifie que le long temps de réduction (3 h) a permis aux éléments de diffuser pour se rapprocher de la composition du volume. Les différences de composition vis-à-vis du volume peuvent être expliquées par la composition de l'oxyde d'origine, expliquant le léger surcroît de silicium, manganèse et chrome (voir **figure 3.26** pour un rappel de la composition de l'oxyde précédent). Le traitement thermique n'a donc pas juste réduit l'échantillon, mais également permis au fer de diffuser. Il est à noter que cette analyse a été effectuée en divers point de l'image présentée et ne varie presque pas, que ce soit au fond des pores ou sur les zones plus élevées comme celle présentée. La composition est donc homogène dans la zone poreuse.

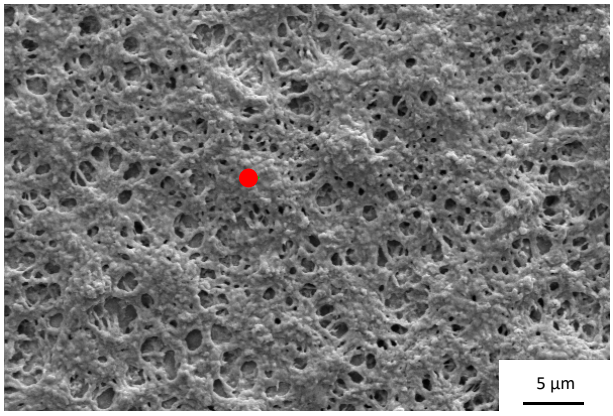


Figure 4.43 : Image MEB en électron secondaire d'un échantillon F-Ox(17%-30min)-Red(3h).

Elément	% atomique
Fe	78.8
Cr	19.5
Si	1.1
Mn	0.5
Nb	0.1

Tableau 4.4 : Analyse EDS ponctuelle correspondante.

L'EDS analyse un volume de matière, ce qui peut mêler dans une analyse des couches dont l'épaisseur est inférieure à la taille de la poire d'analyse. Pour vérifier que les données précédentes ne soient pas biaisées par ce phénomène, une cartographie d'une coupe a été effectuée sur un échantillon F-Ox(22%-20min)-Red(3h) **figure 4.44**. Le constat est similaire à l'analyse vue du dessus. Il n'y a aucune distinction entre le volume et la couche poreuse.

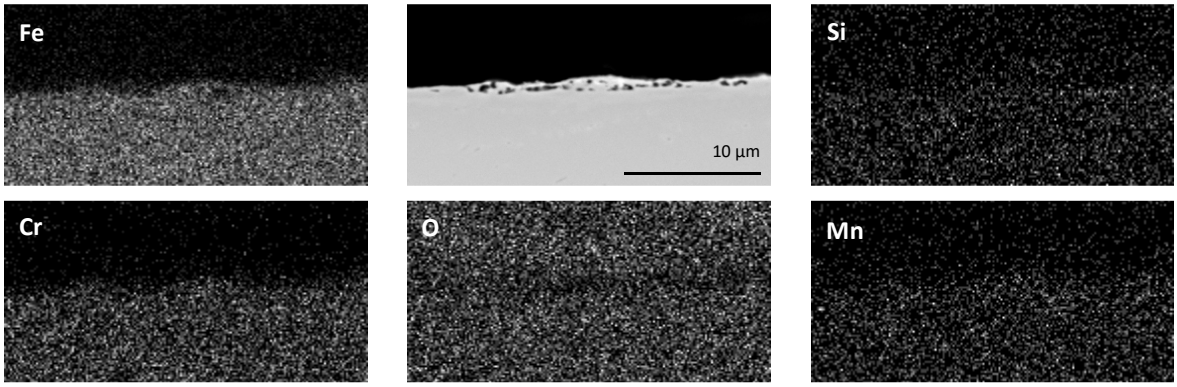


Figure 4.44 : Cartographie EDS d'un échantillon F-Ox(22%-20min)-Red(3h).

Nous savons dorénavant que la composition de la couche est celle du volume. Il reste à déterminer si la structure est également celle du volume. Pour ce faire, une analyse DRX sous incidence rasante de 0.4 ° a été effectuée **figure 4.45**. Deux pics majeurs s'imposent nettement à 44,7 ° et à 65,7 °. A quelques dixièmes de degrés près, ce sont les mêmes pics que ceux vus sur la wüstite réduite (**figure 4.9**). Il s'agit de la phase ferritique α, la même que celle du volume. La petite différence de position peut s'expliquer par la présence du chrome qui peut modifier légèrement les dimensions de la maille cubique centrée par rapport au fer pur. Un petit pic à 42,7 ° est également anormalement présent. Il peut provenir de zones d'oxydes non-entièrement réduites. En effet, il peut correspondre à la structure spinelle car

comme nous le verrons dans la section suivante (4.2.2), il existe parfois des hétérogénéités de réduction.

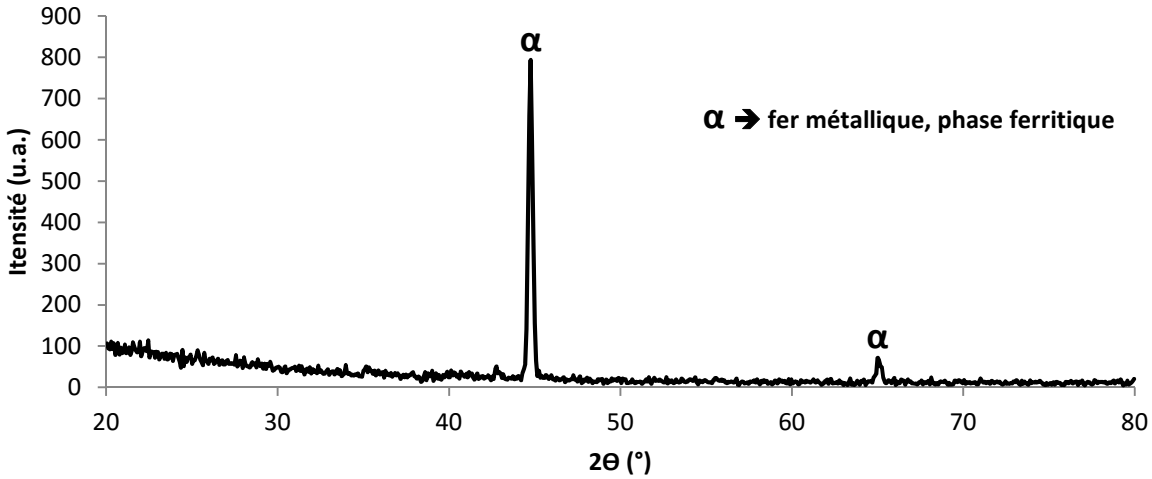


Figure 4.45 : Spectre DRX d'un échantillon F-Ox(17%-30min)-Red(3h) sous incidence rasante de 0.4 °.

4.2.2 Influence du temps

La réduction d'oxyde sur les échantillons d'acier ferritique était inconnue avant la thèse. En cherchant une alternative à la formation d'oxyde de type « breakaway », des oxydes riches en chrome ont été observés sur plusieurs microns sur des aciers ferritiques. Une fois le contrôle de ces couches d'oxydes obtenues (voir chapitre 3), il était alors impossible de prédire le comportement à la réduction de ces couches, sinon une cinétique de réaction beaucoup plus lente due au chrome. Cette inconnue explique d'ailleurs l'absence d'une partie bibliographique à ce sujet. De nombreux et infructueux tests ont donc été obtenus sur des temps inférieurs à l'heure. Seuls des temps supérieurs à l'heure ont donc finalement permis l'obtention de la morphologie présentée dans la section sur la morphologie. Une série de tests a donc été effectuée pour des temps allant de 1 h à 9 h, et ce, sur plusieurs échantillons afin de vérifier la répétabilité du procédé. Quatre oxydes ont été choisis : F-Ox(17%-20min), F-Ox(17%-30min), F-Ox(22%-20min), F-Ox(22%-30min). Ces oxydes sont vraisemblablement très similaires d'après l'étude sur l'oxydation des aciers ferritiques (section 3.2). Plutôt que de présenter toutes les images MEB effectuées, un tableau récapitulatif et des images choisies pour illustrer cette étude sont présentés.

Tout d'abord, le **tableau 4.5** présente l'ensemble des échantillons observés avec pour chacun une couleur attribuée en fonction de la qualité de la porosité. Une couleur bleue a été attribuée à une porosité très homogène telle que celle présentée dans l'étude morphologique. Une couleur rouge a été attribuée à un échantillon

dont la surface ne présente que quelques pores disséminés, tels que dans la **figure 4.46**. De nombreux commentaires sont à tirer de cette étude.

Tableau 4.5 : Tableau récapitulatif de l'influence du temps et de la répétabilité des traitements.

Paramètres d'oxydation \ Temps de réduction		1h	3h	6h	9h
F-Ox(17%-30min)	Ech. 1				
	Ech. 2				
	Ech. 3				
	Ech. 4				
F-Ox(17%-20min)	Ech. 1				
	Ech. 2				
	Ech. 3				
	Ech. 4				
F-Ox(22%-30min)	Ech. 1				
	Ech. 2				
	Ech. 3				
	Ech. 4				
F-Ox(22%-20min)	Ech. 1				
	Ech. 2				
	Ech. 3				
	Ech. 4				

Pores nombreux

Pores rares

Tout d'abord, la répétabilité de cette étude. En effet, on constate de nombreuses disparités au sein d'échantillons présentant les mêmes caractéristiques. Le meilleur exemple est la série d'échantillon F-Ox(17%-30min)-Red(6h). Sur cette série de 4 échantillons, 3 sont très peu poreux tandis que le quatrième présente une porosité homogène. Le contraste entre ces deux surfaces est présenté **figure 4.46** avec les images respectives des deux morphologies observées. Le procédé est donc délicat et sa reproductibilité non encore maîtrisée. La plupart des séries d'échantillons présentent des variations qui peuvent être attribuées à plusieurs facteurs. Le principal facteur suggéré est la convection à l'intérieur du four. En effet, le four à bande utilisé ne peut être réglé pour une durée de traitement supérieur à 60 min. Pour effectuer des temps plus longs, les échantillons sont avancés rapidement au centre de la zone de traitement thermique puis la bande est arrêtée. Les échantillons sont donc ensuite soumis au flux de gaz réducteur sans être positionnés rigoureusement au même endroit. La convection autour des

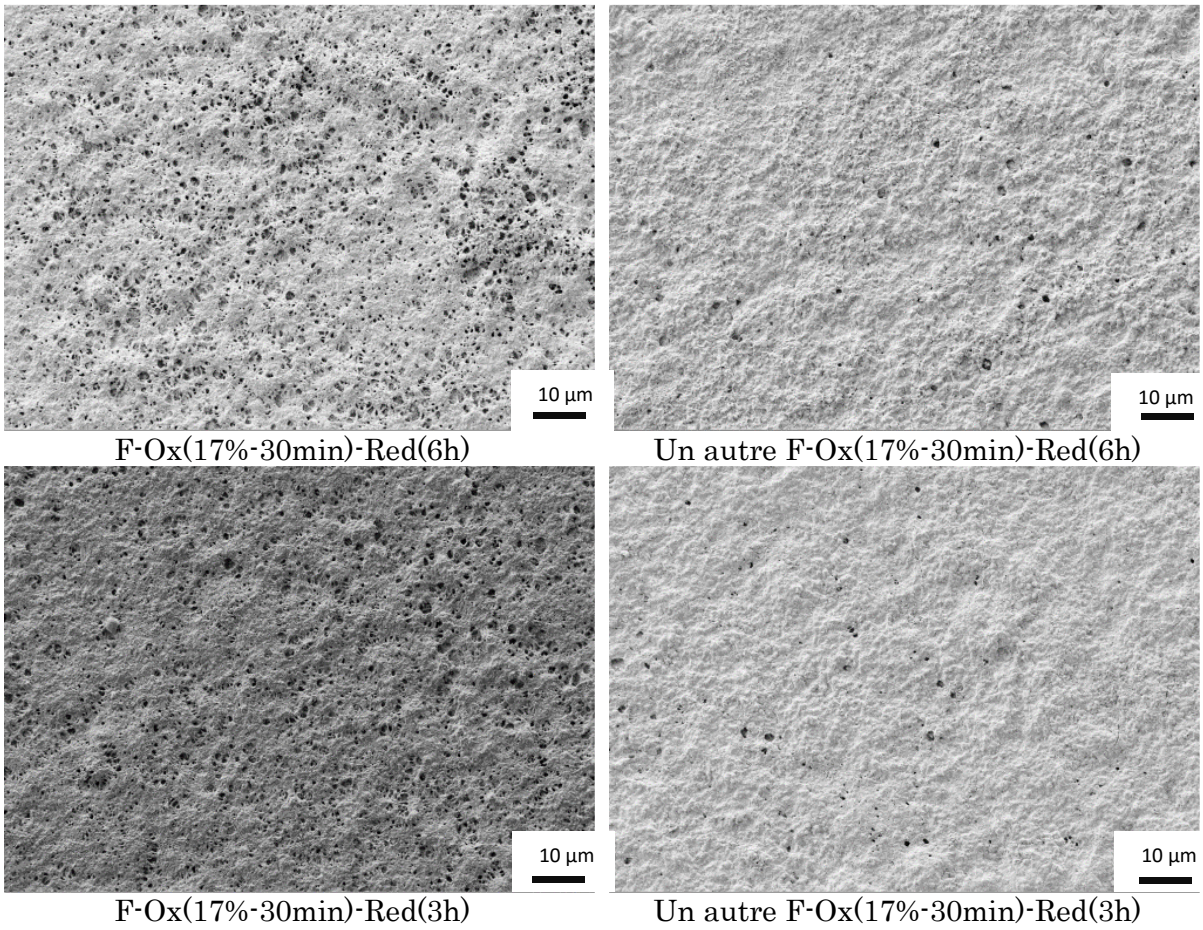
échantillons est donc vraisemblablement sujette à variation. L'autre point important est l'oxyde préalablement formé.

Les quatre paramètres d'oxydation utilisés ici ont le même mécanisme de formation. Ils devraient être approximativement similaire en terme d'épaisseur et de composition. Il se peut cependant que de faibles variations, au sein même d'une série de paramètres équivalents, jouent un rôle notable. Un peu plus de chrome ou de manganèse en surface par exemple pourrait impacter de façon importante la cinétique du procédé. Nous verrons dans la prochaine partie (section 4.2.3) sur la compréhension du phénomène que de telles incertitudes ne sont pas étonnantes. Un autre exemple de non-répétabilité est donné dans la **figure 4.46** sur deux échantillons F-Ox(17%-30min)-Red(3h). Ils ont eux aussi subi un traitement théoriquement identique et il en résulte pourtant deux qualités de porosité très différentes.

Lors de cette étude, trois séries d'échantillons n'ont cependant pas du tout données des résultats attendus. Elles sont représentées par des cases blanches. Ces échantillons ne sont donc pas pris en compte car relèvent plus probablement de l'erreur humaine. Les échantillons en sortie n'étant tout simplement pas réduits et donc identiques à leurs homologues non traités.

La moyenne des échantillons provenant des oxydes F-Ox(22%-20min) est la meilleure. Cependant, en conclure que ce paramètre d'oxydation présente un réel avantage est impossible. En effet, d'après l'étude sur l'oxydation, il n'est pas sensé exister de différences particulières avec les autres oxydes. Ensuite, même sur cet oxyde on peut observer des échantillons peu poreux (F-Ox(22%-20min)-Red(9h) par exemple) pour des temps de réduction où d'autres oxydes ont parfois présenté une porosité conséquente. Il est donc plus rigoureux de penser qu'il s'agit d'une coïncidence. La meilleure série d'échantillon est la F-Ox(22%-20min)-Red(3h). Mais ici aussi, il faut se garder d'y voir un résultat vraiment répétable.

Une étude de vues en coupes, corrélée aux résultats précédents, va nous permettre de confirmer la durée de 3h de réduction comme optimale pour ce type de couches d'oxydes. Pour ce faire, une image MEB BSE accompagnée des cartographies EDS en oxygène, manganèse, chrome et fer est présentée pour chacune des durées de réduction : 1 h, 3 h, et 9 h. L'échantillon réduit 6h, étant presque identique à l'échantillon 9h, n'est pas présenté.



F-Ox(17%-30min)-Red(6h) Un autre F-Ox(17%-30min)-Red(6h)

F-Ox(17%-30min)-Red(3h) Un autre F-Ox(17%-30min)-Red(3h)

Figure 4.46 : Images MEB en électron secondaire de divers échantillons d'aciers ferritiques réduits. Comparaison pour des paramètres identiques : problème de répétabilité.

Pour 1 h de réduction (**figure 4.47**), on constate qu'il y a encore des zones où la couche d'oxyde n'est pas réduite aux emplacements où l'oxygène est présent. Aux mêmes emplacements, la concentration en manganèse et en chrome y est également supérieure. Il s'agit donc bien de l'ancienne couche d'oxyde. La présence du chrome, présent dans le volume, est plus difficile à évaluer mais on remarquera tout de même une légère augmentation d'intensité à ces emplacements non réduits. Le fer, hormis dans le volume, est présent aux endroits complémentaires des emplacements d'oxydes. Il a donc diffusé pendant le traitement. Plus particulièrement, il en existe une proportion non négligeable et de façon homogène en surface. En effet, même au-dessus des zones non réduites, le fer est bien présent. C'est également bien visible dans l'image en électrons rétrodiffusés où le fer, plus lourds que l'oxyde, apparaît en blanc. Par ailleurs, sur cette image, on se rend compte que les zones où il y a des pores sont les zones entièrement réduites. Il existe donc, selon l'épaisseur de la couche d'oxydes, des zones pour lesquelles 1 h de traitement est suffisant pour voir naître les pores, d'où la présence d'échantillons à la porosité importante dans le **tableau 4.5**.

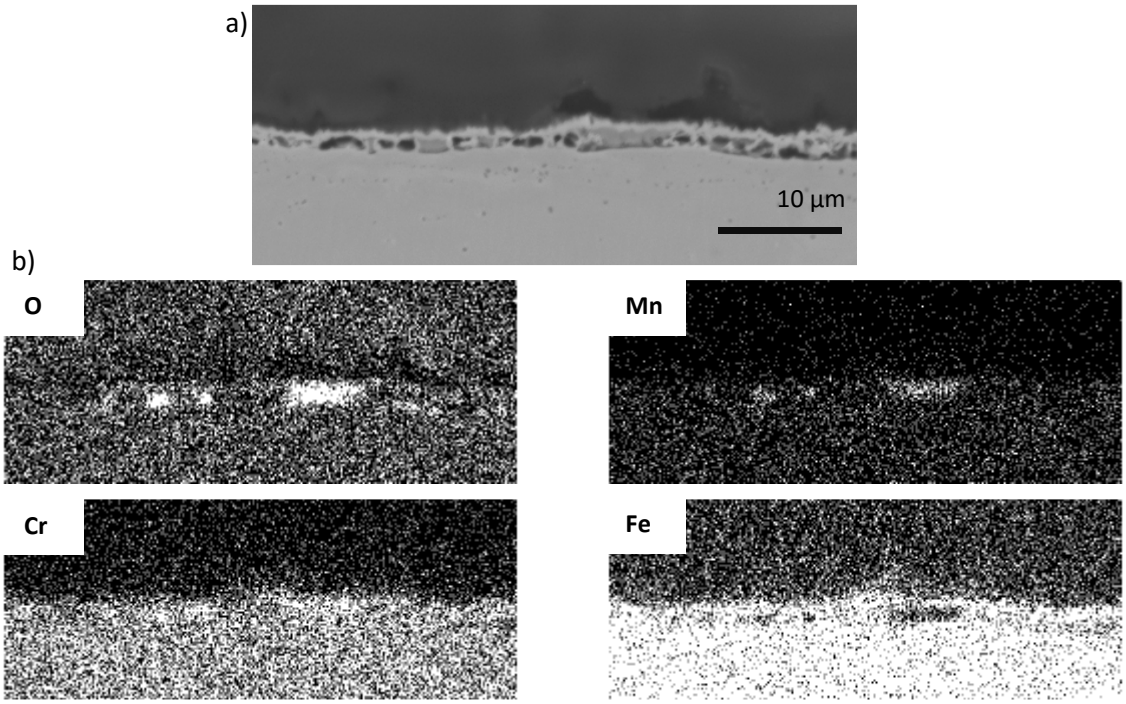


Figure 4.47 : a) Image MEB-BSE. Coupe d'un échantillon F-Ox(17%-30min)-Red(1h). b) Cartographie EDS correspondante.

Au bout de 3 h de réduction (**figure 4.48**), les couches sont de façon générale entièrement réduites. Comme vu plus tôt dans ce chapitre lors de l'analyse des échantillons de références (**figure 4.44**), il n'y a presque pas de différences entre la zone poreuse et le volume. La réaction semble donc terminée et la porosité bien présente.

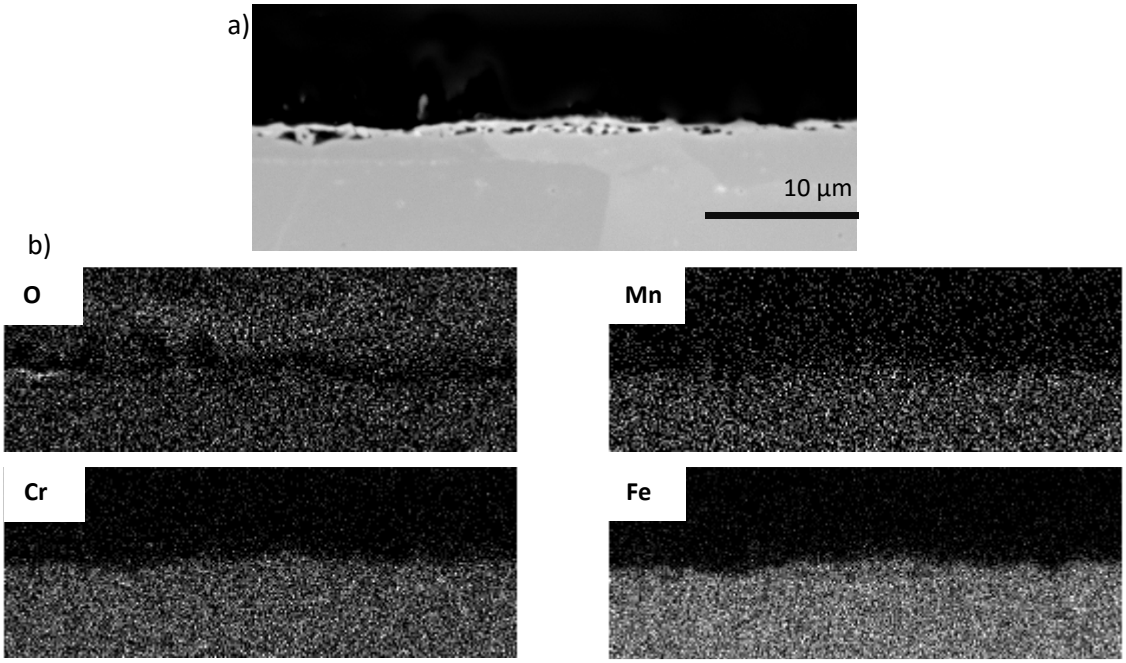


Figure 4.48 : a) Image MEB-BSE. Coupe d'un échantillon F-Ox(22%-20min)-Red(3h). b) Cartographie EDS correspondante.

Au bout de 9 h (**figure 4.49**), la surface semble s'être fortement détériorée. En effet, la surface ne semble plus poreuse sur une certaine épaisseur. Il semblerait que l'activité thermodynamique prolongée dégrade donc la surface, expliquant les résultats souvent médiocres pour les temps longs dans le **tableau 4.5**.

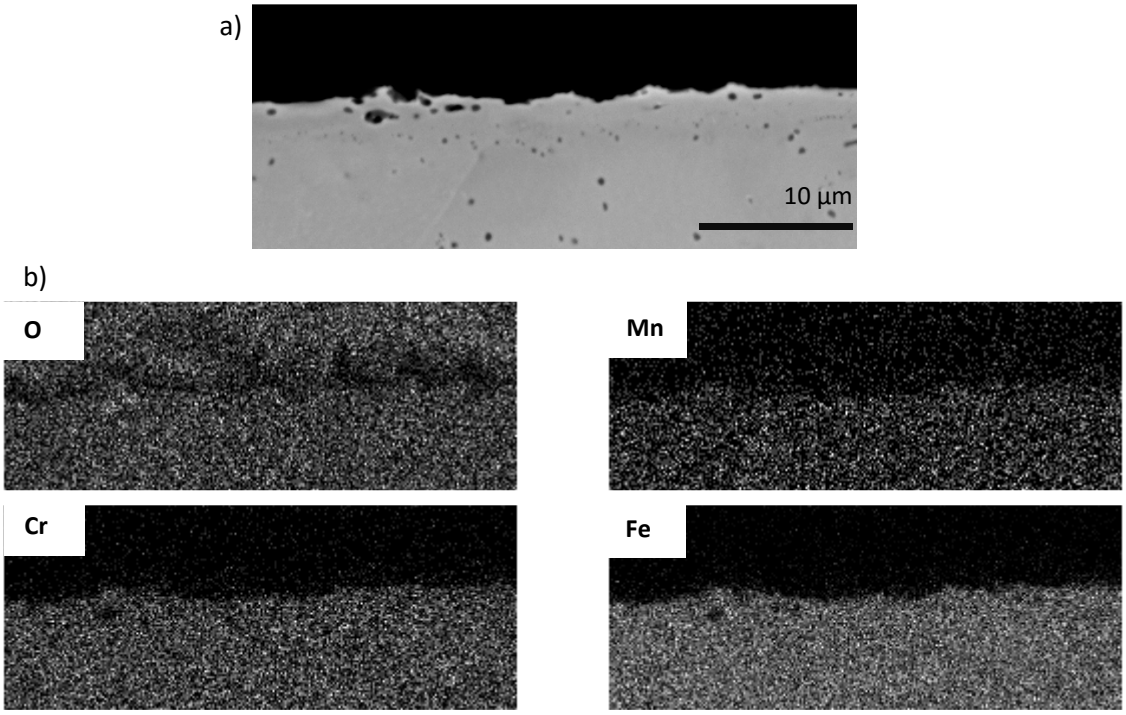


Figure 4.49 : a) Image MEB-BSE. Coupe d'un échantillon F-Ox(22%-20min)-Red(9h). b) Cartographie EDS correspondante.

De façon générale, 3 h de réduction semble un temps de traitement optimal pour à la fois réduire entièrement la couche d'oxyde et ne pas dégrader la surface obtenue par une exposition trop prolongée.

A titre informatif, deux images sont présentées **figure 4.50**. Dans la première image a), on voit la vue en coupe d'un autre échantillon réduit 9 h où la porosité semble formée de grandes poches sous la surface. Cette porosité semble vraisemblablement inaccessible, comme si la surface n'avait pas « éclaté » pour la faire apparaître vue du dessus. La surface extérieure semble d'ailleurs relativement lisse. Dans la deuxième image b), un échantillon pourtant réduit 3 h n'est pas entièrement réduit. En effet il semble que l'oxyde qui n'était pas homogène présente une zone plus épaisse qui n'a pas eu le temps d'être réduite. Sur la même image, sur les zones où l'oxyde était moins épais, la surface poreuse semble fortement dégradée. Ceci rappelle une fois de plus la difficulté à obtenir un procédé répétable.

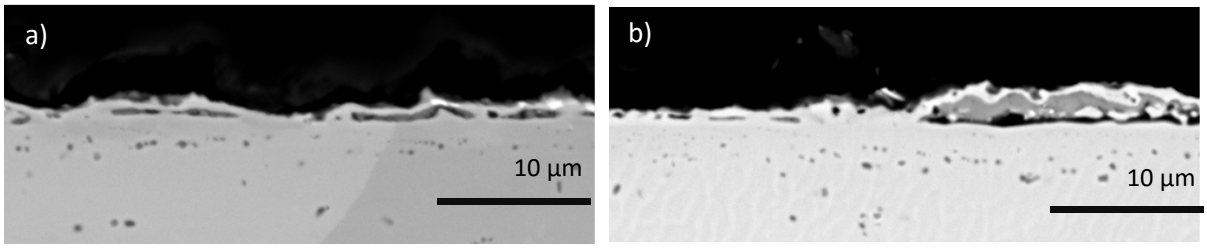
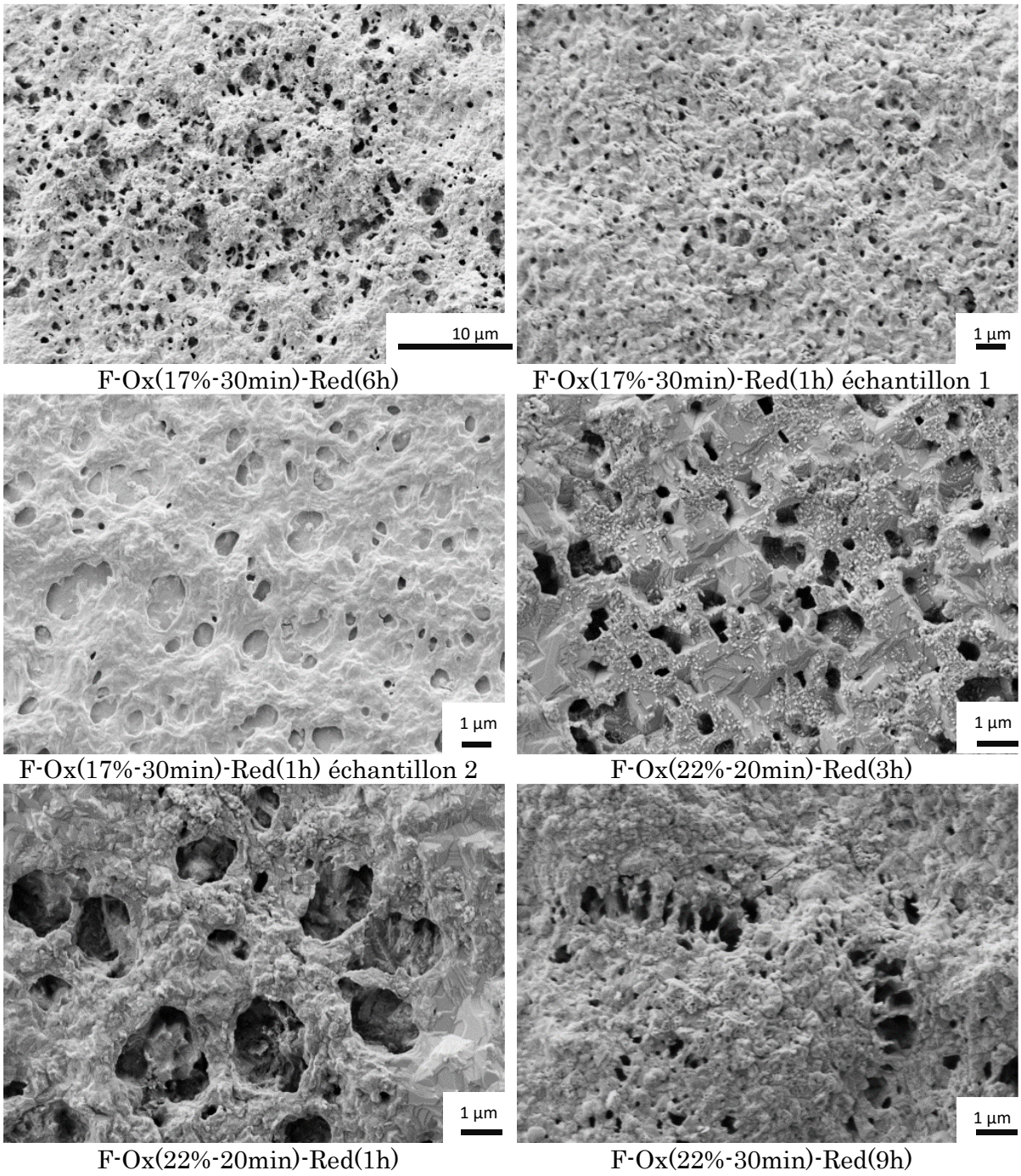


Figure 4.50 : Images MEB-BSE de deux échantillons. a) F-Ox(22%-30min)-Red(9h). b) F-Ox(22%-30min)-Red(3h).

Au-delà de la difficulté à reproduire une porosité satisfaisante, un autre élément intéressant est la variété des morphologies obtenues durant cette étude. En effet, si elles reposent toutes sur un aspect « éclaté », des différences notables sont souvent observables. La morphologie la plus standard observée est celle de la **figure 4.38**. Mais d'autres échantillons plus exotiques sont présentés **figure 4.51**. Dans cette figure, il faut prêter attention à l'échelle des images qui ne sont pas toutes identiques. L'échantillon F-Ox(17%-30min)-Red(6h) présente des pores aux parois parfois très fines. La structure semble « fragile » mais également pourvue d'une grande surface spécifique. L'échantillon 1 F-Ox(17%-30min)-Red(1h) montre une surface poreuse homogène pourvue uniquement de pores de dimension inférieure au micron. Un autre échantillon (noté 2) avec exactement les mêmes paramètres de traitement présente quant à lui des pores espacés et peu profonds. La notion d' « éclatement » est ici bien mise en évidence. L'échantillon F-Ox(22%-20min)-Red(3h) présente des formes géométriques, plus typiques d'un phénomène de cristallisation , ainsi que des nodules. Cette morphologie est difficile à expliquer. Une piste pourrait être une évolution particulière de la structure lié à une variation de l'atmosphère (problème de point de rosée ? présence d'un peu d'eau ?). L'échantillon F-Ox(22%-20min)-Red(1h) présente une morphologie très proche de celle standardisée. Un fort grandissement permet cependant de mieux observer la géométrie de ces pores. Enfin, le F-Ox(22%-30min)-Red(9h) présente des pores alignés. Il y a donc ici une des zones préférentielles le long desquelles la porosité s'est formée.



F-Ox(17%-30min)-Red(6h)

F-Ox(17%-30min)-Red(1h) échantillon 1

F-Ox(17%-30min)-Red(1h) échantillon 2

F-Ox(22%-20min)-Red(3h)

F-Ox(22%-20min)-Red(1h)

F-Ox(22%-30min)-Red(9h)

Figure 4.51 : Images MEB en électron secondaire de divers échantillons ferritiques réduits. Observation de la variété des morphologies après réduction d'oxydes similaires.

4.2.3 Compréhension du phénomène

Contrairement à la porosité sur des oxydes de fer pur, la porosité créée sur les oxydes formés sur les aciers ferritiques n'a pas été étudiée dans la littérature. Cette constatation est loin d'être étonnante dans la mesure où cette couche d'oxyde est complexe et éloignée des problématiques de réduction de minerai. La réduction par hydrogène de l'oxyde de chrome, qui est ce qui se rapproche le plus de ce cas, a quant à elle été étudiée [Chu79]. Cependant, ce phénomène, très lent même au-dessus de 1000°C, ne génère pas de porosité. En effet, l'oxyde de chrome étant fortement stœchiométrique, l'ensemble des mécanismes présentés sur la wüstite et donc sur les aciers austénitiques ne s'applique pas. Cette constatation peut d'ailleurs être corrélée à la grande différence de morphologie, probablement due à un mécanisme de formation totalement différent. En s'aidant des différentes analyses effectuées précédemment, et de la littérature sur des cas pourtant différents, il est possible de proposer un mécanisme de formation de ces pores « éclatés ».

Dans un premier temps, il est possible de différencier les deux types de morphologie par comparaison de leurs courbes de distribution différentielle par porosimétrie mercure. La courbe gaussienne vue sur les aciers austénitiques reflète un mécanisme continu régi par la thermodynamique. Au contraire, la courbe très asymétrique des pics sur l'acier ferritique devrait être représentative d'un mécanisme plus chaotique. Ce mécanisme semble également être plus incertain, comme le montre la faible régularité de la porosité observée.

La solution réside vraisemblablement dans la **figure 4.47**. Cette figure, qui présente la surface vue en coupe après 1 h de réduction, accompagnée de sa cartographie EDS décrit un aspect intermédiaire avant l'état final. Cette image a donc été prise au cours du processus de formation des pores. Ceux-ci sont présents, vue en coupe, dans les zones où l'oxyde d'origine n'est plus présent mais réduit. Ils ne semblent d'ailleurs pas ouverts en surface mais sous-jacents à la couche de fer diffusé. En effet, cette couche de fer a diffusé avant la réduction de l'oxyde puisqu'elle est également présente là où l'oxyde n'est pas réduit. La réduction de la couche d'oxyde résulte donc d'un long processus, sous-jacent à une couche de fer en surface préalablement formée. L'hydrogène diffusant à travers la couche de fer vient donc réagir avec la chromine, la réduisant, en formant au passage des bulles d'H_2O. Ces bulles vont par la suite « éclater » et créer les pores en surfaces. Les conditions mécaniques de rupture ou non de ces poches de gaz ne sont pas connues mais sont probablement la cause de l'irrégularité du phénomène observé. Pour exemple la **figure 4.50**, pour 9 h de réduction montre de grandes poches poreuses sous la surface. Les conditions de rupture de la couche superficielle n'ont donc probablement pas été rencontrées, bien que la surface soit bien réduite.

Bien que le mécanisme est normalement adapté aux oxydes de fer, celui proposée par Hayes **figure 1.14** « dense avec éclatement » semble ainsi très similaire.

La différence majeure réside ici dans la composition finale des pores, qui une fois éclatés, viennent progressivement retrouver la composition et la structure du volume, et donc probablement sa résistance à la corrosion.

4.3 Synthèse des résultats du chapitre 4

L'étude de la réduction des oxydes de type breakaway, survenant sur les aciers inoxydables, a permis de répondre à l'une des problématiques majeures posées dans le cadre de cette thèse. Les mécanismes de formation des pores, apparaissant sur de la wüstite, ont pu être déterminés en corrélation avec la littérature existante sur la réduction du minerai de fer vue dans le chapitre bibliographique. Ils reposent sur la non-stœchiométrie de la wüstite. Une étude de la morphologie, étape par étape, pour la première fois, dès les temps les plus courts a été réalisée, qui renseigne de façon capitale sur les mécanismes mis en jeu. Il est apparu trois étapes majeures qui ont été décrites plus en détails :

1) la formation de pores nanométriques simultanément à la formation du fer métallique

2) l'apparition de nodules faisant office d'étape de transition vers la morphologie finale

3) l'obtention de la morphologie finale avec pores micrométriques. Les oxydes spinelles sous-jacents deviennent également poreux en se dissociant en fer métallique et en oxyde de chrome.

La réduction des oxydes de type semi-passifs a donné des résultats encourageants. Bien qu'aucune littérature n'ait pu servir de support à cette étude et que leur formation n'ait donc été aucunement garantie, il a été possible d'obtenir des pores. Leur morphologie est cependant très différente de celle obtenue sur les aciers austénitiques. La richesse en chrome des oxydes d'origine implique un temps de traitement de l'ordre de plusieurs heures. Un mécanisme de formation a été proposé, reposant sur l'éclatement de bulles de gaz à l'interface alliage-oxyde.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse portant sur l'étude d'un procédé de création de surfaces poreuses sur des aciers inoxydables par réduction de couches d'oxydes sous dihydrogène à haute température, se sont consacrés à l'exploration d'un procédé mal compris. Les objectifs, visant principalement à mieux comprendre les différents mécanismes de formation des pores et l'influence des paramètres sur ces mécanismes, ont pour la plupart été remplis.

La caractérisation complète des oxydes en présence sur les aciers austénitiques dans le procédé tel qu'employé par Linde a d'abord été menée. Cette caractérisation a permis de rendre compte du mécanisme de formation de ces oxydes : le phénomène de breakaway. Ce type de mécanisme est incompatible avec une présence de chrome dans la couche d'oxyde la plus externe. De ce fait, il n'est pas possible après réduction de maintenir des propriétés de protection à la corrosion. Des travaux ont été mené dans ce but à la suite de recherches bibliographiques sur l'oxydation des aciers inoxydables ferritiques. Une couche d'oxyde comprenant du chrome, dont le mécanisme de formation est différent, a pu être obtenue. Cette couche dite « semi-passive » a également fait l'objet d'une caractérisation complète. L'influence de divers paramètres tels que la quantité de vapeur d'eau ou le temps d'oxydation a aussi été étudiée, pour les deux nuances austénitique et ferritique.

L'étude de la réduction, et donc de l'apparition des pores, a été effectuée sur chacune des nuances. Sur les aciers austénitiques, l'oxyde externe étant composé de wüstite, les morphologies obtenues ont été mises en corrélation avec les travaux de la littérature sur la réduction du minerai de fer. Grâce à une étude de la morphologie pour différents temps et température de réduction il a été possible de reconstituer le scénario de formation de ce type de pores jusqu'aux morphologies finales observées. La couche d'oxyde de type spinelle, sous-jacente à la wüstite, accueille également des pores pour les temps les plus longs. Dans le cas des aciers ferritiques, des paramètres ont été obtenus conduisant à former une porosité à la morphologie très différente de celle rencontrée sur les aciers austénitiques. La proportion de chrome dans la couche semi-passive induit un mécanisme totalement différent de celui mis en évidence sur l'acier austénitique. Aucune littérature sur le sujet n'ayant été trouvée, un mécanisme a été proposé. Il consiste en l'éclatement de bulles se formant à l'interface entre l'oxyde et le volume. Ce scénario serait à l'origine de la mauvaise répétabilité pour obtenir des surfaces poreuses homogènes.

Les sujets abordés dans ce manuscrit étant vastes, de nombreuses perspectives de travaux futures sont envisageables.

D'un point de vue académique sur la compréhension et la maîtrise de ces phénomènes, un contrôle précis des morphologies sur les aciers austénitiques est accessible, notamment afin d'obtenir la plus grande surface spécifique possible ou d'ajuster la taille des pores. Dès l'oxydation, des ajustements peuvent être faits afin d'optimiser ainsi l'épaisseur des couches d'oxydes. Vaut-il mieux créer des oxydes les plus épais possible et former de larges pores, y compris dans les spinelles ou vaut-il mieux des pores beaucoup plus fins tels qu'observés pour les temps de réduction inférieurs à 30 s ? Ces questions dépendent directement de l'application visée.

Pour les aciers ferritiques, de nombreux éléments restent à étudier. Le point le plus important demeure la répétabilité, qui se doit d'être améliorée par une meilleure compréhension de l'influence des paramètres sur ces morphologies. Est-il possible d'améliorer le volume de porosité ? ou le mécanisme par éclatement des bulles est-il limitant ? Des tests en interne chez Linde ont cependant montré une absence encourageante de corrosion après immersion en bains salés sur les échantillons réduits 3h. Des observations similaires ont cependant été faites sur des échantillons austénitiques également réduits 3h. Un temps de réduction très long permettrait-il donc peut-être une diffusion du chrome suffisante dans la surface poreuse, même sur les aciers austénitiques ? Cette question reste à être élucidée. Si cette confirmation était faite, il resterait cependant un problème vis-à-vis du coût : un four sous hydrogène à 1100 °C est coûteux et le procédé se doit d'être viable industriellement.

Nous avons pu voir que les oxydes spinelles étaient à même de former des pores par le traitement de réduction. Des observations semblables existent également dans la littérature sur des oxydes non-stœchiométriques de nickel et cuivre notamment. Notre travail suggère que les mécanismes de formation de porosité sur ces matériaux sont proches de ceux observés sur l'acier austénitique. C'est donc un large champ d'investigation qui s'offre à Linde : étudier les métaux et alliages permettant d'effectuer un traitement similaire, maîtriser les paramètres pour chacun d'entre eux, explorer les applications qui en découlent, etc.

D'un point de vue industriel, de nombreux tests sont nécessaires afin d'exploiter ces nouvelles surfaces. Pour exemple, des tests d'efficacités des surfaces obtenues sur les aciers austénitiques pour les échanges thermiques ont été menées au laboratoire TTK (thermodynamiques techniques) de l'université de Kassel, en Allemagne, au moyen d'expériences d'ébullition en milieu non-aqueux. Les premiers résultats délivrés présentent des améliorations de transfert thermique de plusieurs dizaines de pourcents, mais restent à être confirmés par la suite.

Références

[Ast02] H.Asteman, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, *Oxidation of 310 steel in H_2O/O_2 mixtures at 600 °C: the effect of water-vapour-enhanced chromium evaporation*, Corrosion Science 44 (2002) 2635–2649

[Atk81] A. Atkinson, J.W. Gardner, *The diffusion of Fe3+ in amorphous SiO2 and the protective properties of SiO_2 layers*, Corrosion Science 21, n°1 (1981) 49–58

[Bad14] V. Badin, E. Diamanti, P. Forêt, E. Darque-Ceretti, *Characterization of oxide scales formed on ferritic stainless steel 441 at 1,100 °C under water vapor*, Oxidation of Metals 82 (2014) 347–357

[Bad15a] V. Badin, E. Diamanti, P. Forêt, E. Darque-Ceretti, *Water vapor oxidation of ferritic 441 and austenitic 316L stainless steels at 1100 °C for short duration*, Procedia Materials Science 9 (2015) 48–53

[Bad15b] V. Badin, E. Diamanti, P. Forêt, M. Horgnies, E. Darque-Ceretti, *Design of stainless steel porous surfaces by oxide reduction with hydrogen*, Materials and Design 86 (2015) 765-770

[Bad16] V. Badin, E. Diamanti, P. Forêt, E. Darque-Ceretti, *Early steps of pore formation during stainless steel oxides reduction with hydrogen at 1373 K (1100 °C)*, Metallurgical and Materials Transactions B (publié en ligne le 27 janvier 2016, DOI: 10.1007/s11663-016-0585-1)

[Bel09] L. Bellot-Gurlet, D. Neff, S. Réguer, J. Monnier, M. Saheb, P.Dillmann, *Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media*, Journal of Nano Research 8 (2009) 147-156

[Bie11] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W.M. Lau, A. R. Gerson, R. St.C. *Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides Cr, Mn, Fe, Co and Ni*, Applied Surface Science 257 (2011) 2717-2730

[Bra12] M. P. Brady, J. R. Keiser, K. L. More, M. Fayek, L. R. Walker, R. A. Peascoe-Meisner, L. M. Anovitz, D. J. Wesolowski, D. R. Cole, *Comparison of short-term oxidation behavior of model and commercial chromia-forming ferritic stainless steels in dry and wet air*, Oxidation of Metals 78 (2012) 1-16

[Cao12] G. Cao, V. Firouzdor, K. Sridharan, M. Anderson, T.R. Allen, *Corrosion of austenitic alloys in high temperature supercritical carbon dioxide,* Corrosion Science 60 (2012) 246–255

[Cha90] H. Chaudanson, *Influence de la pression de vapeur d'eau sur les premiers stades d'oxydation d'alliages fer-chrome et fer-chrome nickel à 1200°C*, Thèse, Université de Paris-Sud (1990)

[Chu79] W. F. Chu, A. Rahmel, *The kinetics of the reduction of chromium oxide by hydrogen*, Metallurgical Transactions B 10 (1979) 401-407

[Da 98] M. Da Cunha Belo, M. Walls, N.E. Hakiki, J. Corset, E. Picquenard, G. Sagon, D. Noel, *Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type pwr environment*, Corrosion Science 40 n° 2/3 (1998) 447-463

[Dev05] O. Devisme, *Contribution à l'étude de la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène: mécanisme et cinétique de la réaction*. Mémoire présenté en vue d'obtenir le diplôme d'ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers (2005)

[Dum13] L. F. Dumée, L. He, B. Lin, F.-M. Allioux, J.-B. Lemoine, L. Velleman, F. She, M. C. Duke, J. D. Orbell, G. Erskine, P. Hodgson, S. Gray, L. Kong, *The fabrication and surface functionalization of porous metal frameworks – a review*, Journal of Materials Chemistry A 48 (2013) 15185-15206

[Ell44] H. Ellingham, *The physical chemistry of process metallurgy*, Journal of the Society of Chemical Industries 63 (1944) 125-133

[Ess07] E. Essuman, G.H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, L. Singheisera and W.J. Quadakkers, *Enhanced internal oxidation as trigger for breakaway oxidation of Fe–Cr alloys in gases containing water vapour*, Scripta Materialia 57 (2007) 845–848

[Ess08] E. Essuman, G.H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, W.J. Quadakkers, *The effect of water vapor on selective oxidation of Fe-Cr alloys*, Oxidation of Metals 69, n° 3-4 (2008) 143-162

[Gab72] I. Gaballah, P. Bert, L. C. Dufour and C. Gleitzer, *Kinetics of the reduction of wustite by hydrogen and carbon monoxide + hydrogen mixtures. Observation of trichites*, Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie 69, n° 7-8 (1972) 523-30

[Gal05] A. Galerie, S. Henry, Y. Wouters, M. Mermoux, J-P. Petit, L. Antoni, *Mechanisms of chromia scale failure during the course of 15-18Cr ferritic stainless steel oxidation in water vapour*, Materials at High Temperatures 22, n° 1-2 (2005) 105-112

[Ghe12] T. Gheno, D. Monceau, D. J. Young, *Mechanism of breakaway oxidation of Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys in dry and wet carbon dioxide*, Corrosion Science 64 (2012) 222–233

[Gob06] C. Gobert, A. D'Alfonso, F. Delaunois, C. Dumortier, *Oxydation à haute température des aciers inoxydables. Effet de l'état de surface sur le comportement à l'oxydation*, Materiaux (2006) 13-17

[Gon08] S. Gonzales, L. Combarmond, M.T. Tran, Y. Wouters, A. Galerie, *Short Term Oxidation of Stainless Steels During Final Annealing*, Materials Science Forum 595-598 (2008) 601-610

[Ham07] J. Hammer,S. Laney, R. Jackson, K. Coyne, F. Pettit, G. Meier, *The oxidation of ferritic stainless steels in simulated solid-oxide fuel-cell atmospheres*, Oxidation of Metals 67, n° 1-2 (2007) 1-38

[Han05] A. N. Hansson, M. A. J. Somers, *Influence of the oxidation environment on scale morphology and oxidation rate of Fe–22Cr*, Materials at High Temperature 22, n° 3-4 (2005) 223-229

[Han10] A. N. Hansson, K. Pantleon, F. B. Grumsen, M. A. J. Somers, *Microstructure Evolution During Steam Oxidation of a Nb Stabilized Austenitic Stainless Steel,* Oxidation of Metals 73 (2010) 289–309

[Hay10] P. C. Hayes, *Stability criteria for product microstructures formed on gaseous reduction of solid metal oxides*, Metallurgical and Materials Transactions B 41 (2010) 19-34

[Hay11] P. C. Hayes, *Analysis of product morphologies and reaction mechanisms on gaseous reduction of iron oxides*, Steel Research International 82 (2011) 480-493

[Hid09a] T. Hidayat, M. A. Rhamdhani, E. Jak, P. C. Hayes, *Investigation of nickel product structures developed during the gaseous reduction of solid nickel oxide*, Metallurgical and Materials Transactions B 40 (2009) 462–473

[Hid09b] T. Hidayat, M. A. Rhamdhani, E. Jak, P. C. Hayes, *On the Relationships between the Kinetics and Mechanisms of Gaseous Hydrogen Reduction of Solid Nickel Oxide*, Metallurgical and Materials Transactions B 40 (2009) 474–489

[Hol09] G.R. Holcomb, D.E. Alman, *The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni–Cr alloys*, Scripta Materialia 54 (2006) 1821–1825

[Hor14] M. Horgnies, S. Gutiérrez-González, A. Rodríguez b, V. Calderón, *Effects of the use of polyamide powder wastes on the microstructure and macroscopic properties of masonry mortars*, Cement & Concrete Composites 52 (2014) 64–72

[Hul11] E. Hulstein, *Process Parameters for Creation of Porous Stainless Steel Surfaces*, Master Thesis (2011) Stockholm, Sweden

[Iss12a] J. Issartel, S. Martoia, F. Charlot, V. Parry, G. Parry, R. Estevez, Y. Wouters, *High temperature behavior of the metal/oxide interface of ferritic stainless steels*, Corrosion Science 59 (2012) 148-156

[Iss12b] J. Issartel, *Comportement des aciers inoxydables ferritiques stabilisés lors des étapes de recuit et décapage*, Thèse, Université de Grenoble (2012)

[Jep09] M.A.E. Jepson, R.L. Higginson, *The influence of microstructure on the oxidation of duplex stainless steels in simulated propane combustion products at 1000 °C*, Corrosion Science 51 (2009) 588–594

[Kam10] S. Kameoka, T. Tanabe, A. P. Tsai, *Self-assembled porous nano-composite with high catalytic performance by reduction of tetragonal spinel $CuFe_2O_4$*, Applied Catalysis A: General 375 (2010) 163–171

[Kov13] Y. Kovan, *Porous Surface for Stainless Steels: Optimization of Cr-rich Surface Structure and Composition using Controlled Atmosphere and High Temperature Treatment*, Master Thesis, University of Augsburg (2013)

[Kug03] W. Kugler, *X-ray diffraction analysis in the forensic science: the last resort in many criminal cases*, Advances in X-ray Analysis, Volume 46 (2003) 1-16

[Lac90] P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, *Les aciers inoxydables*, Les éditions de Physique, Les Ulis (1990)

[Led13] X. Ledoux, S. Mathieu, M. Vilasi, Y. Wouters, P. Del-Gallo, M. Wagner, *Oxide growth characterization during short-time oxidation of a commercially available chromia-forming alloy (HR-120) in air at 1050 °C*, Oxidation of Metals 80 (2013) 25-35

[Mac04] A. Machet, *Etude des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température*, Thèse, UPMC Paris VI (2004)

[Mat01] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Itoh, H. Sakagami, N. Takahashi, *Effect of reduction temperature on the transformation of MoO_3 to MoO_x with a large surface area*, Microporous and Mesoporous Materials 42 (2001) 337-344

[Mat90] S. P. Matthew, T. R. Cho, P. C. Hayes, *Mechanisms of porous iron growth on wüstite and magnetite during gaseous reduction*, Metallurgical Transactions B 21 (1990) 733-741

[Mes12] T. J. Mesquita, *Aciers inoxydables et corrosion localisée: le role du molybdène*, Thèse, INP Grenoble (2012)

[Moo98] I.-J. Moon, C.-H. Rhee, D.-J. Min, *Reduction of hematite compacts by H_2-CO gas mixtures*, Steel research 69 (1998) 302-306

[Mou83] M. Moukassi, P. Steinmetz, B. Dupre and C. Gleitzer, *A study on the mechanism of reduction with hydrogen of pure wustite single crystals*, Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy, 14B (1983) 125-32

[Nef03] *D. Neff, Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols.* Thèse, UTC (2003)

[Ngu13] T. D. Nguyen, J. Zhang, D. J. Young, *Effects of cerium and manganese on corrosion of Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys in Ar–20CO_2 gas at 818 °C*, Corrosion Science 76 (2013) 231-242

[Nic79] R. Nicolle, A. Rist, *The mechanism of whisker growth in the reduction of wüstite*. Metallurgical Transactions B, 10 (1979) 429-438

[Oth09] N.K. Othman, N. Othman, J. Zhang, D.J. Young, *Effects of water vapour on isothermal oxidation of chromia-forming alloys in Ar-O_2 and Ar-H_2 atmosphere*, Corrosion Science 51 (2009) 3039–3049

[Pan13] E. P. A. Panzou-Pepe, *The study of chromium mobility during the two steps process of porous surface production*, master thesis, Ecole européenne d'ingénieurs en génie des matériaux, Linde (2013)

[Pen05] X. Peng, J. Yan, Y. Zhou, F. Wang, *Effect of grain refinement on the resistance of 304 stainless steel to breakaway oxidation in wet air*, Acta Materialia 53 (2005) 5079–5088

[Per04] R. Peraldi, B. A. Pint, *Effect of Cr and Ni Contents on the Oxidation Behavior of Ferritic and Austenitic Model Alloys in Air with Water Vapor*, Oxidation of Metals 61, n° 5-6 (2004) 463-483

[Pra96] S. Prakash, *Reduction and sintering of fluxed iron ore pellets: a comprehensive review*, The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, January/February (1996) 3-16

[Ran11] A. Ranzani Da Costa, *La reduction du minerai de fer par l'hydrogène: étude cinétique, phénomène de collage et modélisation*, Thèse, INP Lorraine (2011)

[Ran13] A. Ranzani da Costa, D. Wagner, F. Patisson, *Modelling a new, low CO_2 emissions, hydrogen steelmaking process*, Journal of Cleaner Production 46 (2013) 27-35

[Riq04] Y. Riquier, H. Zhang, *L'oxydation à haute température des aciers inoxydables austéno-ferritiques*, La Revue de Métallurgie-CIT, Octobre (2004)

[Rod13] A. Rodríguez, S. Gutiérrez-González, M. Horgnies, V. Calderón, *Design and properties of plaster mortars manufactured with ladle furnace slag*, Materials and Design 52 (2013) 987-994

[Sae12] I. Saeki, Y. Sugiyama, S. Hayashi, A. Yamauchi, T. Doi, Y. Nishiyama, S. Kyo, S. Suzuki, M. Sato, S. Fujimoto, *In situ X-ray diffraction of surface oxide on type 430 stainless steel in breakaway condition using synchrotron radiation*, Corrosion Science 55 (2012) 219–225

[Sae96] I. Saeki, H. Konno, R. Furuichi, *The initial oxidation of type 430 stainless steel in O_2-H_2O-N_2 atmospheres at 1273 k*, Corrosion Science, 38, n° 1 (1996) 19-31

[Sau08] S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, *The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review*, Progress in Materials Science 53 (2008) 775-837

[Sca94] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut and O. Zahraa, *Cinétique et catalyse*, Lavoisier (1994)

[SIM] M. Mayer (1997-1998) - SIMNRA ©, v5.0, Max-Planck-Institut für Metallphysik, www.rzg.mpg.de/~mam/

[site1] http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/ellingham_tool_p1.php

[site2] http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html

[St.J82] D. H. St John, P. C. Hayes, *Microstructural features produced by the reduction of wüstite in hydrogen/water gas mixtures*, Metallurgical Transactions B 13 (1982) 117-124

[St.J84a] D. H. St John, S. P. Matthew and P. C. Hayes, *The breakdown of dense iron layers on wüstite in CO/CO_2 and H_2/H_2O systems*, Metallurgical Transactions B 15 (1984) 701-708

[St.J84b] D.H. St. John, S. R Matthew, and P. C. Hayes, *Establishment of product morphology during the initial stages of wüstite reduction*, Metallurgical Transactions B 15 (1984) 709-717

[Str13] A. Strodahs, *Creation of porous surfaces on copper and Nimonic 75 alloy*, internal report, Linde (2013)

[Ted71] C. S. Tedmon, Jr., D. A. Vermilyea, and J. H. Rosolowski, *Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel*, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 192-202

[Tur71a] E. T. Turkdogan, J. V. Vinters, *Gaseous reduction of iron oxides: 1. reduction of hematite in hydrogen*, Metallurgical Transactions 2 (1971) 3175-3188

[Tur71b] E. T. Turkdogan, R. G. Olsson and J. V. Vinters, *Gaseous reduction of iron oxides.2: pore characteristics of iron reduced from hematite in hydrogen*, Metallurgical Transactions 2 (1971) 3189-3196

[Tur72] E. T. Turkdogan, J. V. Vinters, *Gaseous reduction of iron oxides.3: reduction-oxidation of porous and dense iron oxides and iron*, Metallurgical Transactions 3 (1972) 1561-1574

[Var11] D. Varshney, A. Yogi, *Structural and transport properties of stoichiometric Mn^{2+}-doped magnetite:$Fe_{3-x}Mn_xO_4$*, Materials Chemistry and Physics 128 (2011) 489–494

[Ves08] A. Vesel, M. Mozetic, A. Drenik, N. Hauptman, M. Balat-Pichelin, *High temperature oxidation of stainless steel AISI316L in air plasma*, Applied Surface Science 255 (2008) 1759–1765

[Von71] L. Von Bogdandy, H.-J. Engell, *The reduction of iron ores*, Springer-Verlag (1971)

[Wag08] D. Wagner, *Etude expérimentale et modélisation de la réduction du minerai de fer par l'hydrogène*, Thèse, INP Lorraine (2008)

[Wag52] C. Wagner, *Mechanism of the reduction of oxides and sulfides to metals*, Journal of Metals (1952) 214-216

[Wag79] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Mullenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, USA (1979)

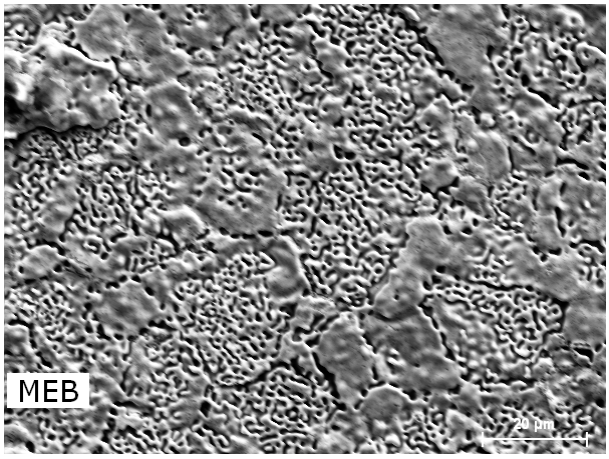
[Was21] E. Washburn, *The dynamics of capillary flow*. The Physical Review 17 (3) (1921) 273–283

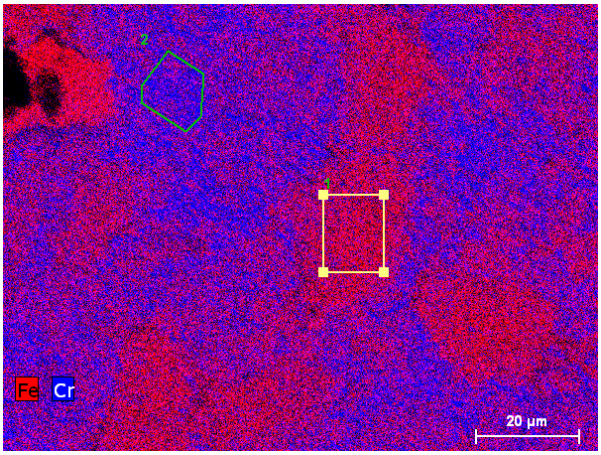
[Wei09] D.B. Wei, J.X. Huang, A.W. Zhang, Z.Y. Jiang, A.K. Tieu, X. Shi, S.H. Jiao, X.Y. Qu, *Study on the oxidation of stainless steels 304 and 304L in humid air and the friction during hot rollin,* Wear 267 (2009) 1741-1745

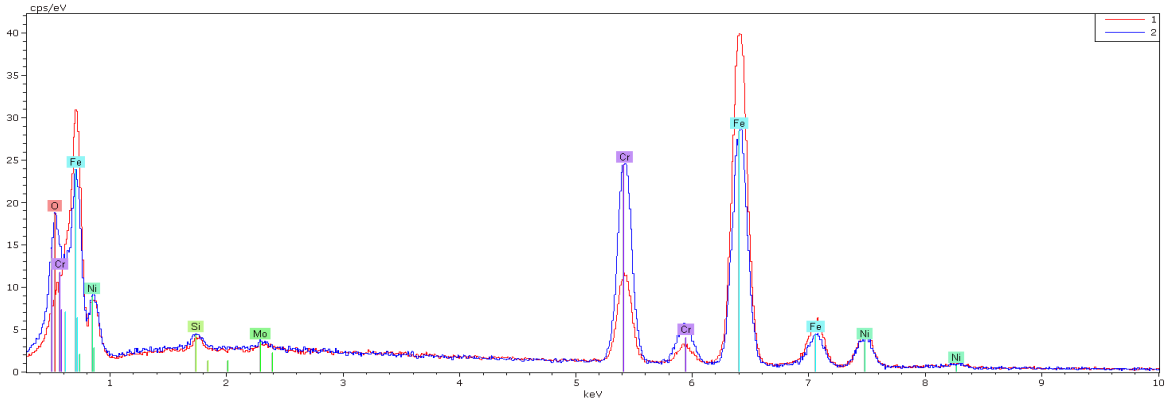
[Wri55] D. J. Wright, *Hysteresis of the angle of contact of mercury against steel*, Proceedings of the Physical Society B 68 (1955) 297-303

[Yam03] A. Yamauchi, K. Kurokawa, H. Takahashi, *Evaporation of Cr_2O_3 in Atmospheres Containing H2O*, Oxidation of metals 59 (2003) 717-727

Annexe 1







Echantillon A(1.4301)-Ox(8%-6min)-Red(7min). Cartographie en fer et chrome. Spectres EDS superposés. Zone 1 en rouge et zone 2 en bleu.

Pourcentage atomique	O	Cr	Mo	Si	Ni	Fe
Zone 1	2.6	10.7	0.3	1.0	12.0	73.4
Zone 2	10.6	26.7	0.4	1.2	9.9	51.2

Analyse EDS de deux zones caractéristiques du même échantillon A(1.4301)-Ox(8%-6min)-Red(7min).

Résumé

Un procédé de création de surfaces poreuses sur deux aciers inoxydables respectivement austénitique et ferritique a été étudié. Ce procédé est en deux étapes. Une couche d'oxyde, dont l'épaisseur et la composition sont contrôlées, est d'abord générée par de la vapeur d'eau à 1100 °C. Puis cette couche est ensuite réduite par du dihydrogène à haute température. Ces travaux ont pour objectifs de mieux comprendre les mécanismes de formation des pores ainsi que l'influence des divers paramètres de réaction, tant pour l'oxydation que pour la réduction.

Une caractérisation complète des couches d'oxydes a été d'abord réalisée. Le principal paramètre influent est la structure de l'alliage, austénitique ou ferritique. Par la suite, les surfaces poreuses ont été étudiées afin d'établir, étape par étape, les mécanismes mises en jeu.

Il a été établi que la non-stœchiométrie des oxydes de fer préalablement formés sur l'acier austénitique est à l'origine de la formation des pores sur la surface de cet acier.

Un nouveau type de porosité a pu être obtenu par la formation préalable de couches d'oxydes riches en chrome formées sur l'acier ferritique. Les morphologies ainsi que les mécanismes sont ici totalement différents. Un processus de formation des pores spécifique a été proposé.

Mots Clés

Aciers inoxydables, oxydation, réduction, porosité, surfaces, hydrogène

Abstract

A process for pore creation on the surface of two stainless steels, respectively austenitic and ferritic has been investigated. The process follows two steps. In the first of these an oxide scale with controlled thickness and composition is generated through exposure to water vapor at 1100 °C. That layer is subsequently reduced at high temperature by dihydrogen. The present work aims to better understand the mechanisms of pore formation and the influence of various reaction parameters on both oxidation and reduction.

At the outset a comprehensive characterization of the oxide layers was undertaken. The main influencing factor is the alloy structure, austenitic or ferritic. The porous surfaces were then studied further to establish step by step the formation mechanisms involved.

It was demonstrated that the non-stoichiometry of iron oxides formerly developed on the austenitic steel is behind the pore growth mechanism on the surface of that steel.

A new kind of porosity could be obtained through first building chromium-rich oxide scales on the ferritic steel. The morphologies are in this instance completely different as is the pore formation mechanism. A specific process for the pore growth has been proposed.

Keywords

Stainless steel, oxidation, reduction, porosity, surface, hydrogen