

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE 522

SCIENCES ET INGENIERIE EN MATERIAUX, MECANIQUE,
ENERGETIQUE ET AERONAUTIQUE

Faculté des Sciences et Techniques de Limoges

Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

Thèse N° 72-2009

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline/Spécialité :

MATERIAUX CERAMIQUES ET TRAITEMENTS DE SURFACE

présentée et soutenue par

Fabrice GOUTIER

Le 8 décembre 2009

Revêtement plasma de l'acier 304L par l'alumine pour usage en milieux gazeux agressifs

Thèse dirigée par les Professeurs Pierre LEFORT et Armelle VARDELLE

Co-encadrant : Dr Stéphane VALETTE

Rapporteurs :	M ^{me} Isabelle MABILLE	Maître de Conférences, HDR	Univ. Paris VI
	M. Yves WOUTERS	Professeur	Univ. de Grenoble
Examineurs :	M. Henri BUSCAIL	Professeur	Univ. Blaise Pascal (Le Puy en Velay)
	M. Pierre LEFORT	Professeur	Univ. de Limoges
	M. Stéphane VALETTE	Maître de Conférences	Univ. de Limoges
	M ^{me} Armelle VARDELLE	Professeur	Univ. de Limoges

A ma famille,

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS/Université de Limoges/ENSCI n°6638. Je remercie ses directeurs successifs, Monsieur le Professeur Jean-François BAUMARD et Monsieur Thierry CHARTIER, de m'avoir permis d'y travailler.

Pour avoir pu intervenir en toute sécurité sur les appareillages et pour la confiance totale qu'ils m'ont accordée, je remercie grandement les responsables de l'axe 2 du laboratoire, Messieurs les Professeurs Jean-Claude LABBE, Ghislain MONTAVON et Monsieur Alain DENOIRJEAN.

Merci aussi à Monsieur le Professeur Henri BUSCAIL pour sa disponibilité et d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je suis aussi infiniment reconnaissant à mes rapporteurs, Monsieur le Professeur Yves WOUTERS et Madame Isabelle MABILLE, pour leur relecture attentive du manuscrit en cette période chargée.

Mon plus grand respect ira à mes directeurs de thèse, les Professeurs Pierre LEFORT et Armelle VARDELLE pour leur soutien, leur bienveillance, leurs conseils opportuns et la liberté qu'ils m'ont accordés tout au long de ces trois années de thèse consacrées à l'étude d'un sujet exceptionnel par la diversité des thématiques abordées. Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de Stéphane VALETTE qui m'a conseillé au jour le jour. Je le remercie de toutes les responsabilités qu'il a prises et du soutien qu'il m'a apporté.

Merci à la *MV team* et à Monsieur le Professeur Michel VARDELLE pour leur aide précieuse lors de la réalisation des dépôts à l'ENSIL. J'ai apprécié leur compétence et leur motivation, quel que soit l'horaire, en particulier lors de la résolution des problèmes techniques. Merci à Bernard SOULESTIN pour m'avoir formé à la préparation des échantillons de microscopie électronique et pour les discussions que nous avons eues. Merci à Pierre CARLES pour ses conseils sur le

MET et sur le MEB. Je n'oublierai pas non plus Etienne LABORDE, pour sa patience lors de l'analyse des spectres XPS et plus généralement pour sa grande disponibilité. Merci à Monsieur TETARD pour l'entretien des fours, des thermobalances et des polisseuses. Sans l'habileté et le sens pratique de Nicolas LORY, ma thèse aurait été impossible à faire. Merci Nico ! Merci aussi à Alain GRIMAUD pour ses conseils ainsi qu'à Jacques AUBRETON et Marie-Françoise ELCHINGER pour les discussions thermodynamiques. Merci au personnel du SCD pour leur réactivité et leur bonne humeur, à Nadine pour les commandes et à Martine pour le téléphone.

Je remercie également ma tutrice d'enseignement, Claire DARRAUD, et tous ceux qui m'ont permis d'enseigner au niveau des trois premières années universitaires. L'expérience que j'ai pu y acquérir, au sein d'une équipe pédagogique dynamique et fortement motivée, est indéniable. Merci aussi à l'équipe du Scientibus pour m'avoir donné l'opportunité de faire de la diffusion scientifique. J'en profite pour remercier mes étudiants qui ont, eux aussi, grandement contribué à ma formation tout au long de ces années, tant sur le plan humain qu'intellectuel.

Merci à Sandrine pour sa compagnie le matin et à tous ceux qui ont partagé mon quotidien durant ces années. Merci enfin à ma famille et plus particulièrement à toi maman pour ton dévouement constant tout au long de mes études.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I Etude bibliographique	3
1. Les aciers inoxydables : leur utilisation dans les chaudières d'incinération et leur corrosion sèche	5
1.1 Présentation générale des aciers inoxydables.....	5
1.2 Mise en œuvre des aciers dans les chaudières multi-combustibles.....	6
1.3 Principe du revêtement céramique d'aciers par projection plasma.....	11
1.4 L'oxydation des aciers au chrome.....	13
1.4.1 Oxydation sous air.....	13
1.4.2 Effet de la vapeur d'eau	15
1.4.3 Oxydation sous des atmosphères à base de dioxyde de carbone.....	15
2. Structures et défauts structuraux des oxydes de chrome, fer, nickel et manganèse	16
2.1 La chromine.....	16
2.2 Les oxydes de fer.....	17
2.2.1 La wüstite (Fe_{1-x}O)	18
2.2.2 La magnétite (Fe_3O_4).....	20
2.2.3 L'hématite (Fe_2O_3)	21
2.3 Les oxydes de nickel	21
2.4 Les oxydes de manganèse	21
2.5 Le chromite	22
Chapitre II Techniques expérimentales et matériaux	23
1. Techniques expérimentales	25
1.1 Microscopie	25
1.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	25
1.3 Diffraction des rayons X (DRX)	28
1.4 Granulométrie laser	28
1.5 Thermogravimétrie.....	28
1.6 Marqueur de platine	29
1.7 Procédure de pré-oxydation en four	30
1.8 Dispositif de projection plasma.....	30
1.8.1 Caractéristiques de la torche	30
1.8.2 Programmation du robot.....	31

1.8.3	Mise en place de la barrière d'air	31
1.8.4	Paramètres de tir	33
1.8.5	Contrôle en ligne du procédé de dépôt par plasma	33
1.8.6	Spray Watch	35
1.9	Mesure de l'adhérence des dépôts.....	37
1.10	Four de l'incinérateur	37
2.	Matériaux et gaz utilisés.....	38
2.1	L'acier 304L.....	38
2.2	L'alumine	41
2.3	Les gaz.....	43
2.3.1	Gaz utilisés pour la pré-oxydation en four	43
2.3.2	Gaz utilisés pour la réalisation des dépôts.....	43
Chapitre III Approche thermodynamique de la pré-oxydation en four.....		45
1.	Conditions de validité de l'équilibre (4) à 1200 K.....	47
2.	Diagrammes d'Ellingham	48
3.	Diagrammes pression / température	50
4.	Diagrammes de volatilité des oxydes purs à 1200 K	51
4.1	Oxydes de fer	51
4.2	Oxydes de chrome	54
4.3	Oxydes de manganèse	55
4.4	Oxydes de nickel	56
5.	Formation des spinelles	57
6.	Conclusion de l'approche thermodynamique.....	58
Chapitre IV Oxydation sous dioxyde de carbone industriel.....		59
1.	Cinétiques d'oxydation	61
2.	Caractérisation des couches d'oxydes	64
2.1	Diffraction des rayons X	64
2.2	Analyse par microscopie électronique à balayage	66
2.3	Microanalyse EDS.....	68
2.4	Observation en coupe au MET	74
2.5	Analyse des surfaces par XPS	76
2.5.1	Surfaces analysées et spectres globaux	76
2.5.2	Spectres haute résolution.....	79

2.6 Marqueur de platine	82
3. Mécanisme réactionnel.....	83
3.1 Le tout début de la réaction	84
3.2 La période d'accélération cinétique initiale ($\Delta m/S < 0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$)	86
3.2.1 La formation de la chromine aux joints de grains	87
3.2.2 La formation superficielle de wüstite.....	88
3.2.3 L'oxydation interne des grains superficiels d'acier	89
3.3 La période de décélération cinétique ($0,35 < \Delta m/S < 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$)	90
3.4 La ré-accélération des cinétiques et les ondulations aléatoires ($\Delta m/S > 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$)	95
Chapitre V Caractérisation des revêtements.....	99
1. Contrôle de la pré-oxydation.....	101
2. Influence du préchauffage sur la couche d'oxydes	103
3. Etalement des lamelles d'alumine.....	104
4. Morphologie du revêtement	106
5. Caractérisation cristallographique du dépôt.....	108
6. Adhérence du revêtement.....	109
7. Caractérisation des interfaces.....	110
Chapitre VI Comportement de l'ensemble couche/substrat en conditions réelles	115
1. Conditions des essais.....	117
2. Microanalyse EDS de l'acier 304L mis en incinérateur	117
3. Analyse des dépôts	119
3.1 Micrographies optiques	119
3.2 Microanalyse EDS.....	119
4. Analyse des substrats pré-oxydés puis revêtus	122
5. Conclusion.....	123
Conclusion générale	125
Annexes.....	129
Bibliographie.....	147

INTRODUCTION

La réalisation de dépôts céramiques par voie plasma est une alternative possible à l'utilisation de pièces massives, même lorsque ces dernières sont de géométries complexes. Le principe est simple et exige de réaliser une jonction solide entre le support et la céramique projetée. En pratique, ces dépôts sont généralement utilisés dans des conditions drastiques (réacteurs d'avions, papeterie, imprimerie, milieux biologiques...). La jonction doit donc être la meilleure possible pour éviter la rupture substrat/dépôt qui peut entraîner la destruction de la pièce.

Le procédé classique utilisé pour obtenir un bon accrochage entre le revêtement et le substrat est le sablage de ce dernier. Néanmoins, il détériore de manière certaine le support, au plan structural et microstructural et peut introduire des résidus de sablage au niveau de la jonction. Une alternative récemment proposée est de pré-oxyder le substrat. Il a en effet été montré au sein du laboratoire SPCTS (UMR CNRS-Université de Limoges 6638) que la présence d'une couche de wüstite à la surface d'un acier fer carbone (C40E) permet une excellente accroche des dépôts d'alumine [1], moyennant la maîtrise de la formation et de la croissance de cette couche sous dioxyde de carbone statique en four traditionnel, avant projection plasma du revêtement.

L'objectif de la présente étude est de réaliser des dépôts par projection plasma pour des applications en environnements gazeux agressifs tels ceux des chaudières multi-combustibles (biomasse, incinérateurs de déchets...). L'acier retenu est un acier inoxydable austénitique classiquement utilisé par l'industrie, l'acier 304L (18% en masse de chrome, 10% en nickel). Le travail consiste donc à tester le procédé de pré-oxydation de cet acier sous CO_2 puis d'examiner la qualité de son revêtement par un dépôt d'alumine. En effet, l'alumine est un matériau de choix pour de telles applications du fait de son excellente résistance à l'abrasion et, naturellement, à l'oxydation.

Le premier chapitre de ce mémoire consiste en une étude bibliographique présentant tout d'abord le contexte, avec l'oxydation des aciers contenant du chrome sous air, vapeur d'eau et

atmosphères à base de dioxyde de carbone, puis la structure des oxydes de chrome, fer, nickel et manganèse.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales et les matériaux utilisés au cours de l'étude.

Le troisième chapitre est une approche thermodynamique de la pré-oxydation à 1200 K sous dioxyde de carbone industriel de l'acier 304L. Son objectif est la détermination de la nature des oxydes potentiellement présents au début de la pré-oxydation.

Le quatrième chapitre présente l'oxydation préalable en four (étude cinétique) sous dioxyde de carbone et propose un mécanisme réactionnel.

Le cinquième chapitre consiste en la caractérisation des revêtements plasma d'alumine réalisés sur les échantillons préalablement oxydés sous dioxyde de carbone.

Le sixième et dernier chapitre est un test de quelques échantillons soumis à des conditions industrielles (incinérateur d'ordures ménagères de la ville de Limoges).

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Les aciers inoxydables : leur utilisation dans les chaudières d'incinération et leur corrosion sèche

Ce chapitre précise tout d'abord brièvement le rôle bénéfique ou non de certains éléments présents dans les aciers inoxydables : le chrome, le carbone, le manganèse, le nickel. Les applications potentielles de ces aciers dans les chaudières multi-combustibles sont ensuite abordées. Ce chapitre se poursuit par la présentation rapide du procédé de projection plasma avec sablage préalable du substrat, le plus couramment utilisé. L'état des connaissances sur la corrosion sèche des aciers au chrome sous air, vapeur d'eau et dioxyde de carbone est ensuite résumé.

Dans tout le texte les pourcentages des éléments sont des pourcentages massiques, sauf indication contraire.

1.1 Présentation générale des aciers inoxydables

Au-delà d'une teneur de 10,5 % en chrome, un acier est dit « inoxydable » [2] en référence à la corrosion humide qui se produit lorsqu'une phase aqueuse est présente à la surface, jouant le rôle d'électrolyte [3]. Les aciers inoxydables austénitiques contiennent jusqu'à 0,15% de carbone [4]. Ce dernier n'est maintenu en solution dans l'acier que du fait de la trempe suivant le traitement dit « d'austénisation » à une température voisine de 1400 K. Par la suite, si l'acier est maintenu entre 800 et 1100 K, le carbone précipite au niveau des joints de grains, sous la forme de carbures riches en chrome réputés nuisible au comportement à haute température : le carbone est donc néfaste pour la résistance à l'oxydation de ces aciers et une très basse teneur est généralement requise, ou alors un piégeage par ajout de niobium ou de titane pour former des îlots de carbure répartis dans la masse.

La présence de manganèse favorise en général la formation des structures de type spinelle ce qui améliore souvent le comportement mécanique, mais sa présence dans les alliages fer-chrome est préjudiciable à la résistance à l'oxydation [5, 6]. Les aciers contenant 12 à 25% de chrome, 5 à 25% de nickel et du molybdène sont fréquemment recommandés pour des

utilisations jusqu'à 1400 K [7, 8] et sont les nuances les plus couramment utilisées lorsque les températures d'utilisation sont inférieures à 1100 K [9]. Ces aciers offrent de meilleures caractéristiques mécaniques à haute température du fait de la présence de nickel, élément γ -gène qui stabilise la structure austénitique [10]. Cristallisant en mode cubique à faces centrées, l'austénite est en effet beaucoup plus stable à haute température que la ferrite (de structure cubique centrée). Quelques propriétés physiques des aciers inoxydables ferritiques et austénitiques sont présentées dans le Tableau 1.

	Aciers ferritiques	Aciers austénitiques
Masse volumique (kg.m^{-3})	7 700	7 900
Module d'Young (MPa)	220 000	200 000
Limite d'élasticité (MPa)	370	270
Résistance à la rupture (MPa)	500	620
Allongement à la rupture (%)	26	56
Coefficient de dilatation thermique linéaire entre 20 et 200°C (10^{-6} K^{-1})	10	16
Capacité thermique massique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	460	500

Tableau 1 : comparaison de quelques propriétés physiques des aciers inoxydables ferritiques et austénitiques d'après [11]

1.2 Mise en œuvre des aciers dans les chaudières multi-combustibles

Les éléments des chaudières multi-combustibles sont soumis à la corrosion sèche et à la corrosion humide. La corrosion sèche est une corrosion se déroulant à des températures élevées. On parle ainsi de corrosion à haute température, d'oxydation thermique ou encore de corrosion par les gaz chauds, cette dernière dénomination étant exclusivement française [12, 13]. Dans la plupart des applications industrielles dites à hautes températures, les conditions opératoires sont en fait assez peu difficiles, si bien que les aciers au carbone ou faiblement alliés offrent une résistance suffisante à l'oxydation. Ainsi, les équipements opérant jusqu'à 900 K peuvent être réalisés avec des aciers au carbone, des aciers faiblement alliés donc bon marché (contenant seulement 2,25% de chrome et 1% de molybdène par exemple) ou des aciers un peu plus coûteux mais plus résistants contenant 9 à 12% de chrome et jusqu'à 1% de molybdène [7]. De tels matériaux sont utilisés dans les centrales électriques,

les usines chimiques et pétrochimiques, les raffineries et les incinérateurs de déchets (équipements de traitement des fumées, tuyauteries, moteurs, tubes de chauffage...). Cependant, afin de limiter la corrosion dans des conditions difficiles comme dans les incinérateurs de déchets, des alliages base nickel contenant de fortes teneurs en chrome et en molybdène ou des alliages ferronickel à hautes teneurs en chrome et silicium sont préférés. (Le molybdène est réputé augmenter la résistance à la corrosion en environnements chlorés [14] et le silicium celle à la sulfuration [15, 16]). Quelques alliages de ce type, plus ou moins riches en chrome, sont présentés Tableau 2 [17].

Aciers inoxydables	Ferritiques / martensitiques	Série 400 (410, 446)
	Austénitiques	Série 300 (304, 310, 316, 321, 347)
Alliages Fr-Cr-Ni		330, 800 H, AC66
Alliages avec du silicium et des terres rares		153MA, 253 MA, 85H
Alliages base nickel		600, 601, 625, 825, 617, 333, 160, 45TM

Tableau 2 : quelques alliages utilisés dans les incinérateurs de déchets

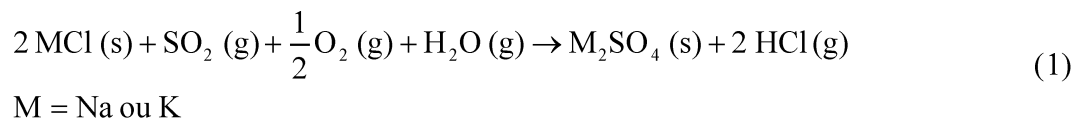
Dans le cadre des politiques de valorisation des déchets, on cherche de plus en plus à récupérer une partie de la chaleur dégagée par la combustion dans les incinérateurs afin de la valoriser par production d'électricité ou d'eau de chauffage (centrales énergie-déchet). La solution la plus fréquemment mise en œuvre consiste à disposer, tout le long des parois, des tubes échangeurs dans lesquels circule de l'eau sous pression [18]. Ces tubes sont appelés « mur d'eau » dans la première partie de la chaudière, puis « tubes écran » et enfin « tubes surchauffeurs ».

En fait, la corrosion des échangeurs de chaleur dans les chaudières fonctionnant aux biocombustibles limite très fortement l'utilisation de ces énergies renouvelables pour la production d'électricité [19]. Ainsi, la température de la vapeur d'eau circulant dans les surchauffeurs est souvent diminuée afin de limiter leur corrosion avec pour effet direct un rendement moindre des échangeurs de chaleur.

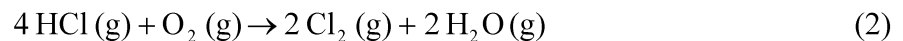
Le rôle désastreux de l'élément chlore a également été mis en évidence sur des aciers ferritiques et austénitiques utilisés habituellement dans les systèmes de conversion

énergétique [20] dans le cas de la combustion de la biomasse ou des déchets [21]. A titre indicatif, dans les chaudières utilisant du charbon contenant peu de chlore, les vapeurs peuvent atteindre 850 K. Mais lorsque les combustibles contiennent de grandes quantités de chlore (par exemple les déchets ménagers ou la liqueur noire résultant de la fabrication de la pâte à papier par le procédé Kraft) les températures doivent être inférieures à 750 K sinon une corrosion inacceptable se produit, par exemple lorsque les chaudières à biomasse fonctionnent avec de la vapeur à 800 K.

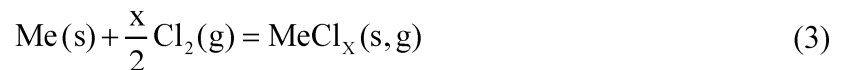
Le chlore sous forme de gaz chlorhydrique peut être produit par des réactions assez complexes, mettant en jeu par exemple le soufre présent dans les biocombustibles qui entraîne, lors de la combustion, la formation de dioxyde de soufre SO₂ [22]. Si, dans le combustible, se trouvent aussi des chlorures inorganiques (par exemple KCl), alors du gaz chlorhydrique apparaît selon la réaction (1) [23], à des concentrations pouvant atteindre 1500 ppm dans les chaudières de combustion de la biomasse.



De plus, du dichlore encore plus corrosif peut se former à partir du gaz chlorhydrique selon la réaction (2) catalysée par les oxydes métalliques.



Les métaux des alliages des échangeurs réagissent fortement avec le dichlore pour former des chlorures solides ou gazeux selon la réaction (3)



Si la pression partielle d'oxygène est assez forte, les oxydes métalliques sont généralement plus stables que les chlorures, d'après le diagramme de stabilité (Fe-Ni-Cr)-(O-Cl) (Figure 1). Il se produit alors un processus dit « d'oxydation active » car aucune passivation n'est possible, et une description thermodynamique de ce processus a été menée par Zahs et al. [24].

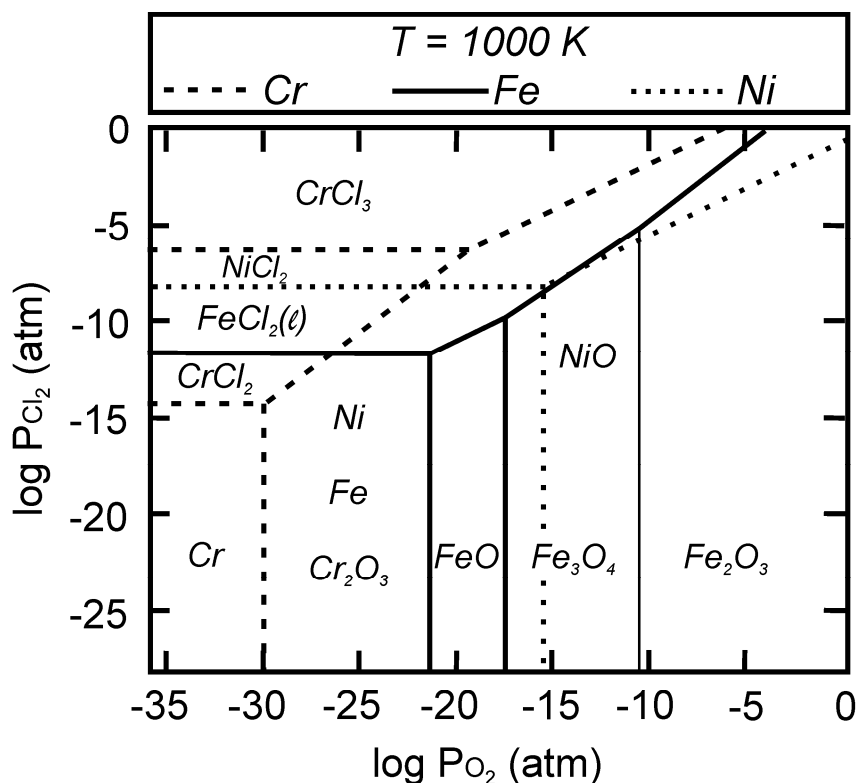


Figure 1 : diagramme de stabilité (Fe-Ni-Cr)-(O-Cl) [25]

Outre la corrosion gazeuse par les espèces chlorées, on a également signalé [26] une dissolution de la couche d'oxydes formée à la surface des aciers du fait de la formation d'eutectiques à bas point de fusion, tandis que d'autres auteurs indiquent que plus la couche déposée est épaisse, plus la corrosion est rapide [27] ou que les taux de corrosion sous atmosphère réductrice sont parfois curieusement plus élevés que sous atmosphère oxydante. De plus intervient la vapeur d'eau, toujours présente dans les gaz de combustion, qui est généralement considérée comme responsable de la fissuration des couches d'oxydes : le processus de corrosion s'en trouve ainsi encore accéléré.

Aussi, les mécanismes de corrosion proposés par certains auteurs, illustrés par les Figures 2 et 3, apparaissent naturellement comme très complexes. Ils sont encore compliqués par les différences de température d'une zone à l'autre (cf. Tableau 3). Ils doivent évidemment être considérés avec prudence.

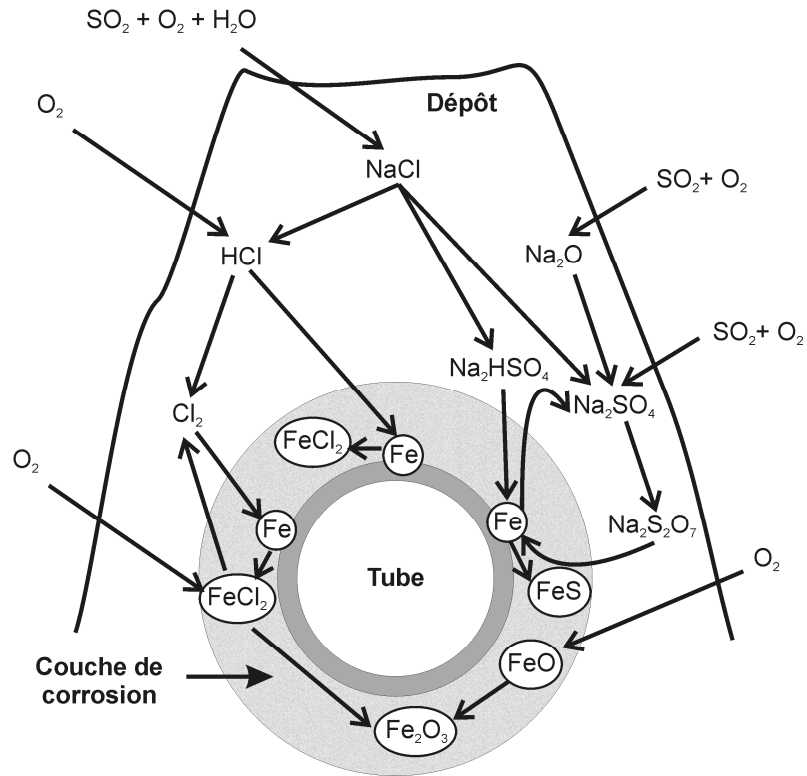


Figure 2 : illustration de la complexité des réactions chimiques possibles expliquant la corrosion des tubes récupérateurs d'énergie selon [28]

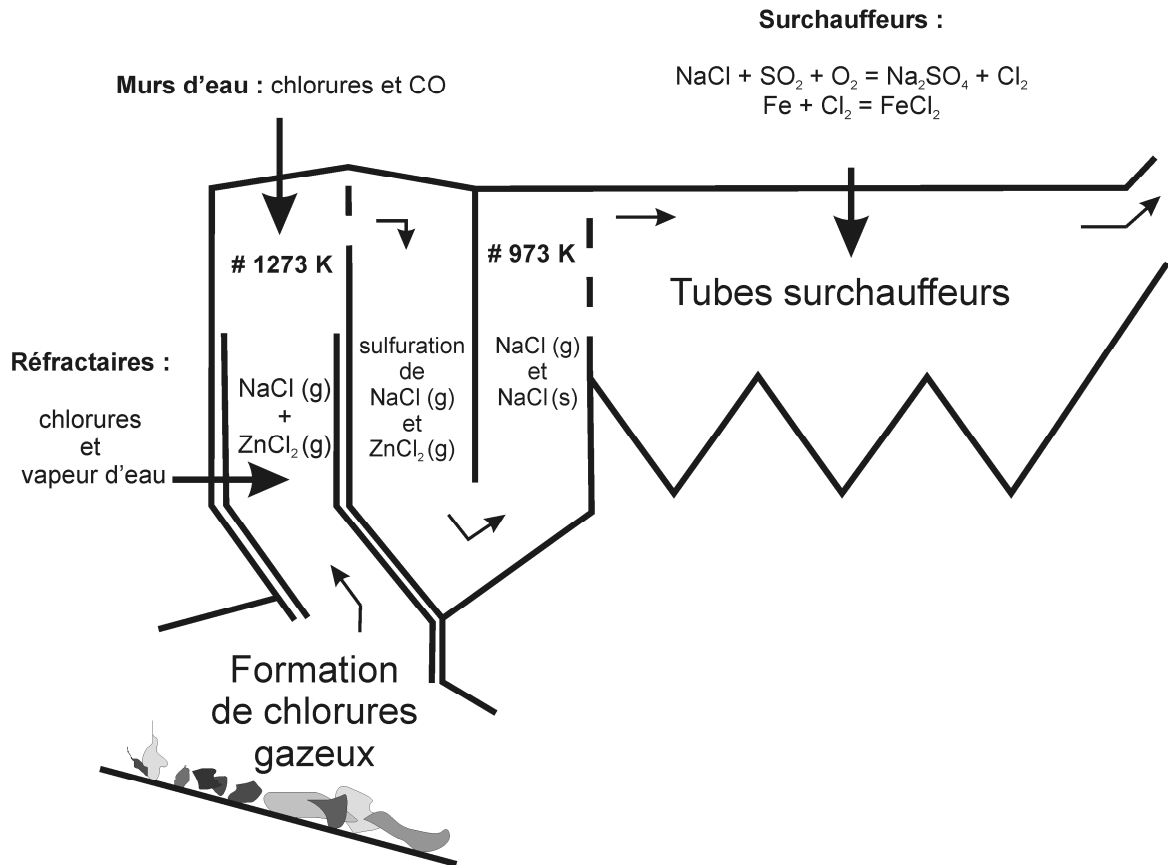


Figure 3 : gaz majoritaires dans un incinérateur de déchets et réactions selon [29]

Partie de la chaudière	Système de vapeur	Température du métal (K)	Température du gaz (K)
Mur d'eau	Evaporateur 538 K	~ 573	~ 1073 - 1273
Tubes écran	Evaporateur 538 K	~ 573	~ 973 - 1073
Surchauffeur	Vapeur 673 K	~ 723	~ 873 - 973

Tableau 3 : températures des gaz et des métaux de structures dans un incinérateur de déchets [29]

Plutôt que de rechercher à améliorer les alliages métalliques, une autre solution, moins coûteuse, est de recouvrir les aciers d'une couche protectrice [30]. Il peut s'agir de dépôts réalisés par projection flamme à écoulement subsonique (bicouche aluminium et alliage 80% nickel 20% chrome [31]), à écoulement supersonique (cermet 50% TiO_2 50% inconel 625 [32]) ou aussi par projection plasma (bicouche zircone et inconel 625 ; alliage nickel chrome silicium bore [33]).

1.3 Principe du revêtement céramique d'aciers par projection plasma

Les revêtements réalisés par projection plasma permettent de protéger un substrat contre de nombreuses agressions telles que les frottements, la corrosion humide, l'oxydation, les hautes températures. A priori, le substrat peut être de n'importe quel type à condition de contrôler sa température pendant la phase de revêtement avec un système de refroidissement adapté. Il peut s'agir d'aciers, de céramiques, de verres ou encore de matériaux organiques tels que le bois, le plastique ou le papier. Ce procédé [34] a été décrit exhaustivement dans de très nombreuses thèses du laboratoire SPCTS et ne fera donc l'objet que d'une présentation sommaire concernant le seul cas de la projection de poudres céramiques sur substrat métallique.

Projeter des poudres céramiques à l'état solide sur un substrat ne conduit bien évidemment pas à l'obtention d'un dépôt adhérent et encore moins à un dépôt cohésif. Il est donc nécessaire de les chauffer préalablement afin de les fondre. Cependant, compte tenu des hauts points de fusion des poudres généralement utilisées, un échauffement à très haute température est nécessaire. Il est réalisé par un plasma, milieu résultant de l'ionisation partielle de gaz plasmagènes par un arc électrique. Le débit de ces derniers et l'augmentation de volume dû au

chauffage sont tels que le plasma est soufflé hors de la tuyère, d'où le nom de plasma d'arc soufflé (Figure 4). Les températures atteintes sont comprises entre 4000 et 15000 K.

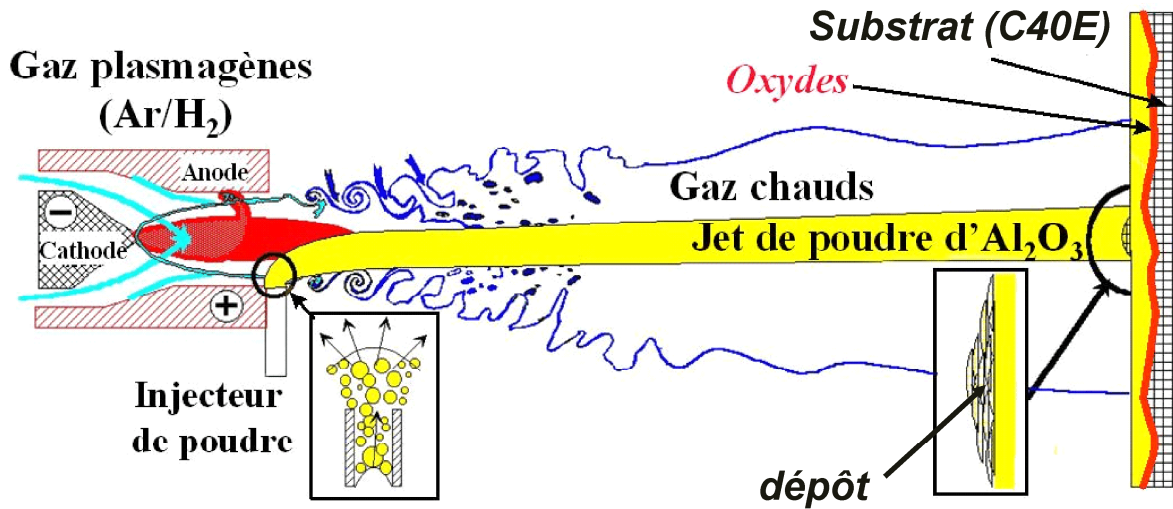


Figure 4 : schéma de principe du procédé de projection plasma par arc soufflé d'après [35]

L'injection des particules solides dans ce milieu est une étape cruciale qui se fait en général presque perpendiculairement à l'axe de la torche, la déviation optimale du jet de particules par rapport à l'axe du jet de plasma étant d'environ 3° [36, 37].

La préparation du substrat implique généralement un sablage qui crée des aspérités superficielles sur lesquelles vont venir s'accrocher les particules céramiques. Cette étape consiste en une projection de corindon, propulsé par de l'air comprimé sous une pression de 7×10^5 Pa. Lorsque le substrat est métallique, c'est cette étape qui peut être supprimée par le procédé alternatif de pré-oxydation, notamment développé dans la présente étude.

Ensuite, lors de l'opération de dépôt par plasma, on cherche à maximiser l'adhérence des particules, ceci impliquant que les lamelles formées par l'étalement des particules fondues sur le substrat aient une aire de contact réelle avec le substrat maximale. Pour cela, un préchauffage du substrat, à une température optimale toujours déterminée expérimentalement, est couramment réalisé. En effet, il a été expérimentalement montré qu'il existait une température de transition morphologique T_t pour les lamelles formées par l'impact de gouttes sur le substrat. Pour une température de substrat inférieure à T_t , les lamelles présentent une

forme déchiquetée tandis que pour une température supérieure à T_t , elles présentent une forme de disque presque parfaite. Cette transition s'explique par la modification de l'état « chimique » du substrat (désorption des adsorbats et condensats), de la mouillabilité goutte/substrat et de la rugosité du substrat à l'échelle nanométrique [38]. Ces modifications se traduisent par un meilleur contact lamelle/substrat et un refroidissement plus rapide de la lamelle. Toutefois, sur des substrats d'acier 304L, une étude par diffraction des rayons X aux faibles angles et par spectroscopie Mössbauer [39] a montré que les échantillons se recouvrent d'une fine couche de spinelle ($Ni_xCr_yFe_{3-x-y}O_4$) et de l'oxyde mixte $Fe_{2-z}Cr_zO_3$ qui peut nuire à l'adhérence du dépôt : le préchauffage doit donc être limité et contrôlé.

Pour le couple alumine/acier, la température de transition est de 470 – 520 K [40].

Le procédé alternatif de pré-oxydation, expérimenté pour la première fois sur un acier bas carbone, fait appel à la formation d'une couche de wüstite sur la surface initialement lisse d'un acier C40E. Il conduit à des adhérences excellentes, nettement supérieures à 50 MPa [35]. La croissance de cet oxyde est contrôlée sous dioxyde de carbone industriel. Pour que l'adhérence soit optimale, l'épaisseur de la couche ne doit pas excéder 2 μm .

1.4 L'oxydation des aciers au chrome

Compte tenu du rôle tenu par l'oxydation des aciers dans les chaudières des incinérateurs et surtout vu l'importance de la pré-oxydation de l'acier dans le nouveau procédé de dépôt plasma mis en œuvre dans ce travail, ce chapitre résume l'état des connaissances sur la corrosion sèche des aciers contenant du chrome sous air, vapeur d'eau et dioxyde de carbone.

1.4.1 Oxydation sous air

La protection à l'oxydation sous air a été longuement étudiée [41 - 51]. Elle résulte de la formation superficielle d'une barrière de diffusion de chromine (Cr_2O_3) [52 - 54]. La quantité minimale de chrome dans l'acier nécessaire à la formation d'une couche de chromine est comprise entre 16 et 20% [55] mais pour maintenir cette couche pendant de longs temps d'exposition à une température élevée, une quantité plus grande de chrome est requise (environ 20% à 1173 K et 25% à 1273 K). En effet la couche de chromine formée tend à se volatiliser, en particulier au-dessus de 1273 K, ce qui limite son caractère protecteur [56 - 61].

Pour une même teneur en chrome, plus la taille des grains de l'acier est petite et plus sa résistance à la corrosion augmente du fait de la diffusion préférentielle du chrome au niveau des joints de grains [62, 63].

Le mécanisme de l'oxydation des alliages fer-chrome-nickel sous air est considéré comme étant similaire à celui des alliages binaires fer-chrome [64]. Bénard et al. [65] ont étudié le comportement d'alliages binaires fer-chrome contenant jusqu'à 30% de chrome à des températures voisines de 1273 K [66]. Le mécanisme proposé est complexe, mais il est toujours admis actuellement, malgré l'ancienneté de ces travaux. Au contact de l'acier, une couche de wüstite (Fe_{1-x}O) enrobant des îlots de chromite FeCr_2O_4 existe. Au dessus de cette couche se trouve une solution solide mixte $\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$ de moins en moins riche en chrome en se rapprochant de l'interface oxyde/atmosphère. Pour de courtes durées d'exposition, la couche externe est constituée uniquement d'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$. Pour de longues durées, elle consiste en une solution solide de structure rhomboédrique $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_3$. L'explication serait la suivante : le fer, majoritaire, s'oxyde à la surface de l'acier et forme de la wüstite. Simultanément, le chrome, lui, forme de la chromine Cr_2O_3 . Ces deux oxydes se combinent très rapidement pour créer des nodules de chromite FeCr_2O_4 dispersés dans la phase wüstite, en excès. Lorsque la pression d'oxygène à la surface de la couche d'oxyde est suffisante pour que de la magnétite Fe_3O_4 se développe, la chromite donne alors naissance au réseau de spinelle mixte $\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$, du fait de la diffusion des ions Cr^{3+} dans la magnétite. Si l'approvisionnement en chrome est insuffisant, de la magnétite pure est formée, et, au-dessus de cette phase, se trouve de l'hématite. Lorsque l'oxydation se prolonge, la couche de spinelle mixte se développe aux dépens de la couche sous-jacente wüstite/chromite. Elle s'enrichit alors en chrome et les régions les plus superficielles sont constituées d'une solution solide $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_3$.

Les tout premiers instants de la réaction continuent de faire l'objet de travaux de recherche [67]. Ainsi, l'acier X18H10T (austénitique, 0,12% C ; 0,5% Si ; 1,3% Mn ; 18,1% Cr ; 9,8% Ni ; 0,5 % Ti) a été oxydé sous air après polissage mécanique jusqu'au poli miroir [68]. L'analyse du relief par ellipsométrie [69] fait apparaître des inhomogénéités en épaisseur qui consisteraient en des îlots de wüstite formés aux joints de grains en contradiction avec la plupart des travaux qui identifient plutôt la chromine. Plus récemment encore, la formation des oxydes à 1273 K sur les aciers 316L, 304 et 304L a été suivie par diffraction des rayons X

in situ [6, 70 - 72]. Dans les dix premières heures de l'oxydation, la chromine et des spinelles sont détectées.

1.4.2 Effet de la vapeur d'eau

L'effet de la vapeur d'eau sur le comportement à l'oxydation des aciers ferritiques et austénitiques a été très étudié et continue à l'être, en raison des applications de l'acier dans des environnements chauds et humides. Bien que le mécanisme exact ne soit pas encore bien compris, on constate toujours qu'une teneur en chrome plus élevée permet une meilleure protection mais pour des propriétés mécaniques moins bonnes [73]. Avec des températures de fonctionnement supérieures ou égales à 873 K, les aciers chromino-formeurs sont sujets à une attaque accélérée attribuée à la vapeur d'eau [74 - 87]. La couche superficielle riche en chrome est généralement remplacée par une couche d'oxydes riches en fer et le chrome s'élimine en phase gazeuse. Ainsi, l'étude de l'oxydation de l'acier 304L à 873 K dans de l'oxygène humide a montré que l'évaporation du chrome, probablement sous la forme $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$, accélère naturellement la corrosion [88]. De récents calculs théoriques sur la stabilité des composés du chrome montrent que $\text{CrO}_3(\text{g})$ forme $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ en présence de vapeur d'eau [89] : l'évaporation du chrome peut alors entraîner la transformation d'une couche initialement riche en chrome en une couche non protectrice d'oxydes riches en fer.

1.4.3 Oxydation sous des atmosphères à base de dioxyde de carbone

Les mélanges de dioxyde et de monoxyde de carbone sont corrosifs vis-à-vis des aciers et l'émergence des piles à combustible haute température a relancé récemment l'intérêt pour ces mélanges [90]. Suivant le rapport CO/CO_2 , les mélanges peuvent être soit carburants, soit oxydants [91 - 95]. On a pu ainsi observer des carburations internes de l'alliage sous jacent [55, 96 - 101], les gaz déposant même parfois du carbone au contact du métal appauvri en chrome [102]. Des traces de carburation ont également été signalées sous un flux de dioxyde de carbone seul à 10^5 Pa, pour des temps d'exposition relativement longs [103] : après 50 heures à 1255 K, la teneur en carbone de l'acier inoxydable 304 (18% Cr, 10% Ni, 0,06% C) est de 0,21 %.

L'oxydation des aciers contenant plus de 16% de chrome sous dioxyde de carbone seul à des températures supérieures à 900 K a aussi été très étudiée [104 - 109]. On peut considérer, en relation avec la thermodynamique, que les réactions qui se produisent sont proches de celles observables sous très faibles pressions de dioxygène compte tenu de l'équilibre (4).



La couche d'oxydes est constituée, au contact du métal, d'une couche de chromine. Au-dessus de cette couche de chromine, se trouve une couche constituée par une structure de type spinelle à base de fer et de chrome pouvant contenir du manganèse et des carbures, identifiés par XPS [110, 111]. Au dessus de 1200 K environ, la couche d'oxydation développée sur l'acier 304 est sujette à des décollements [112]. Globalement, la microstructure des couches formées et les mécanismes réactionnels proposés sont assez proches de ceux présentés par Bénard dans l'air [65] (cf. supra 1.4.1). Mais les études concernant les premiers instants de l'oxydation sont rares et aucun mécanisme n'a véritablement été établi. La nature même des premiers oxydes formés a longtemps été débattue [44, 113].

2.Structures et défauts structuraux des oxydes de chrome, fer, nickel et manganèse

L'oxydation de l'acier 304L (pré-oxydation des substrats à revêtir, puis oxydation des pièces revêtues en conditions d'usage) constituant une partie importante de ce travail, il est apparu important de compléter la revue précédente par quelques points essentiels concernant les oxydes susceptibles de se former au cours de ces réactions, en particulier leurs défauts structuraux qui peuvent jouer un rôle majeur dans les mécanismes d'oxydation.

2.1 La chromine

La chromine (Cr_2O_3) est un oxyde quasiment stœchiométrique de structure type corindon. C'est un semi-conducteur qui serait de type p en dessous de 1473 K et de type n au-dessus. Cependant, de récentes études [114, 115] sur l'oxydation par le dioxygène ont montré qu'en l'absence de vapeur d'eau et en-dessous de 1273K la chromine se comporte comme un semi-conducteur de type n à l'interface acier/chromine, où l'activité en oxygène est faible, et

comme un semi-conducteur de type p à l'interface chromine/air, où l'activité en oxygène est forte (la présence d'eau entraîne une conduction de type n pour tout l'oxyde). Ainsi, en l'absence de vapeur d'eau, le défaut ponctuel diffusant au niveau de la partie interne peut être une lacune d'oxygène ($V_{O^{\circ}}, 2e^{-}$) ou un cation en position interstitielle ($Cr_i^{\circ}, 3e^{-}$). Cette diffusion est centrifuge (vers l'environnement gazeux). Au niveau de la partie externe, il peut s'agir de la diffusion centripète d'une lacune de chrome ($V_{Cr}^{\circ}, 3h^{\circ}$) ou d'un ion oxygène en position interstitielle ($O_i^{\circ}, 2h^{\circ}$): en fait, il apparaît que tous les modes de semi-conduction ionique possibles ont été proposés, selon les conditions de formation de la chromine, mais on admet cependant généralement que la croissance de l'oxyde sur le métal se fait vers l'extérieur [116 - 123], avec la production de contraintes menant au décollement de la couche. On note, de plus, que la déformation plastique des couches de chromine augmente rapidement lorsque l'activité de l'oxygène diminue [116, 118, 124]. La nature des défauts majoritaires dépend manifestement des conditions opératoires et est finalement non prévisible a priori.

La vitesse de diffusion des cations Mn^{2+} , Cr^{3+} et Fe^{3+} au sein de la chromine polycristalline est sensiblement la même [125]. Au niveau des joints de grains cependant, l'énergie d'activation de la diffusion du fer ($347 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est beaucoup plus grande que celle du chrome ($135 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ou du manganèse ($170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ce qui conduit, surtout en dessous de 1000 K, à une plus lente diffusion du fer. Dans les films de chromine, la diffusion du manganèse au niveau des joints de grains est aussi du même ordre de grandeur que celle du chrome [125]. La diffusion rapide du manganèse a également été reportée par d'autres auteurs [126]. En ce qui concerne la diffusion du nickel, il n'est pas présent dans les films d'oxydes du fait en particulier de sa diffusivité, plus faible que celle du fer au-dessus de 1173 K, et plus faible que celle du chrome en-dessous de cette température [127].

2.2 Les oxydes de fer

Le système fer-oxygène est constitué de trois oxydes : la wüstite ($Fe_{1-x}O$), la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite (Fe_2O_3). Il est présenté à la Figure 5 ci-dessous.

2.2.1 La wüstite ($Fe_{1-x}O$)

La wüstite ($Fe_{1-x}O$) a la structure type NaCl. Elle n'est stable qu'au-dessus de 843 K et à des activités d'oxygène réduites [128, 129]. La plupart des études menées sur la wüstite l'ont été sous des mélanges CO/CO₂. Sous ces atmosphères, la wüstite ne peut jamais être stœchiométrique. La Figure 6 indique que le déficit en fer y varie de 0,05 (interface Fe/Fe_{1-y}O) à 0,15 (interface Fe_{1-y}O/Fe₃O₄) et suivant la température. A pression partielle constante en dioxygène, si la température augmente, le déficit en fer diminue. L'enthalpie de formation des défauts est donc négative.

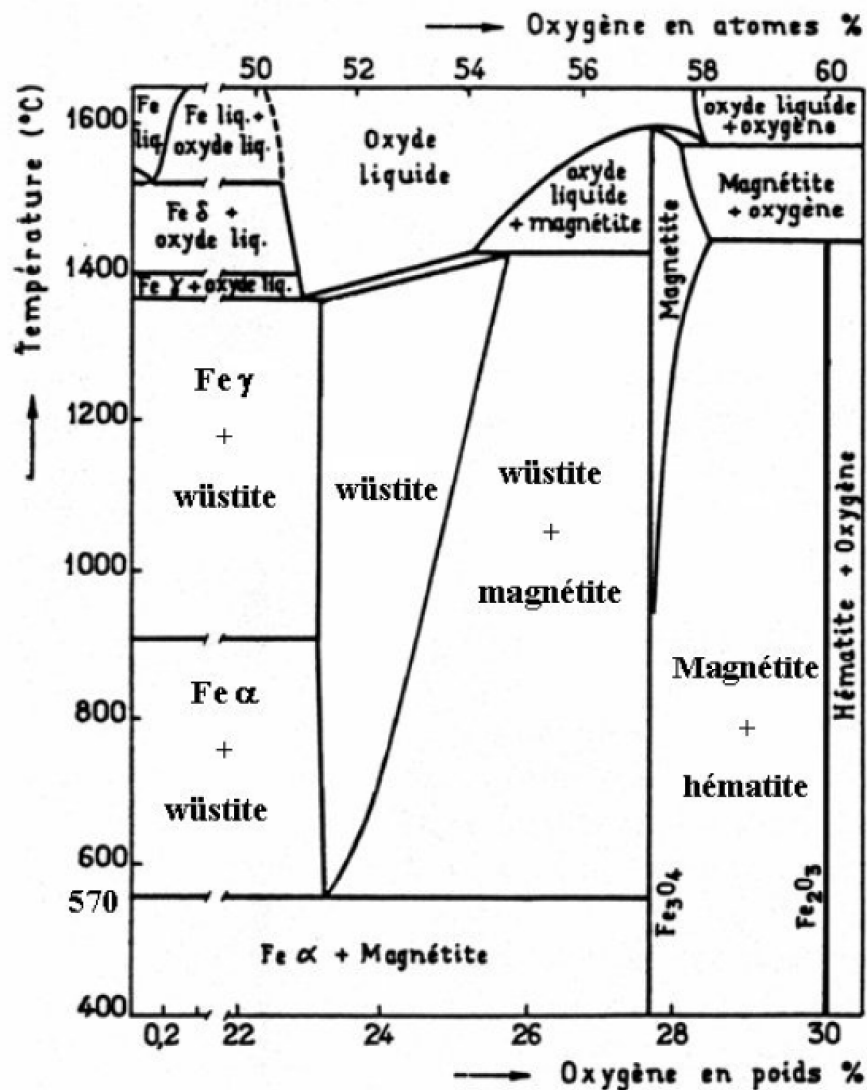


Figure 5 : diagramme de phases fer-oxygène d'après [130]

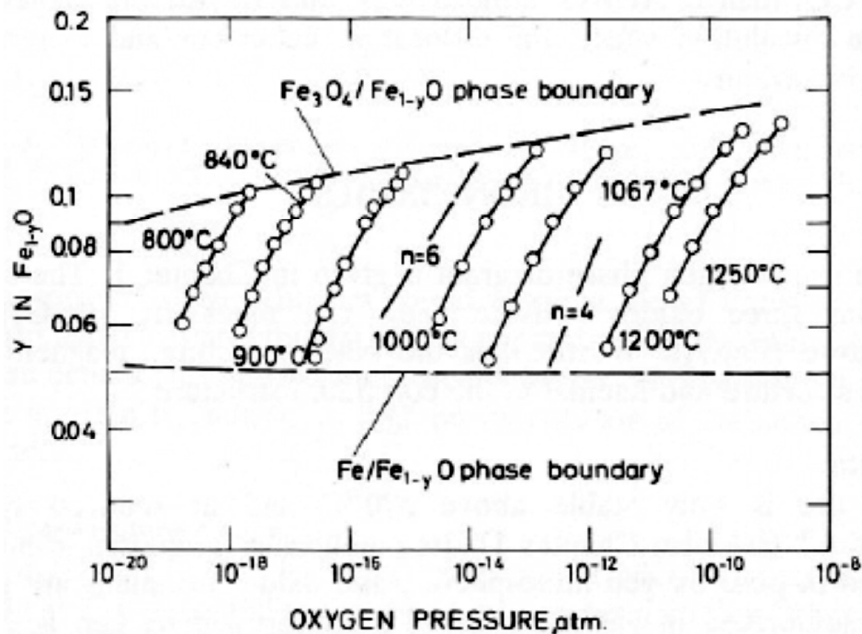


Figure 6 : non stoechiométrie dans la wüstite, y , en fonction de la température et de l'activité en oxygène [131]

Les couches de wüstite se développent par diffusion centrifuge du fer lors de l'oxydation du métal, mais les modalités exactes de cette diffusion sont mal connues. En effet, les défauts structuraux de la wüstite sont complexes : il y a des lacunes de fer sur les sites octaédriques du réseau des anions O^{2-} , mais aussi des ions fer en position interstitielle (site tétraédrique).

Les lacunes et les interstitiels s'associent sous forme de clusters. L'unité de base de ces clusters est l'association de quatre lacunes et d'un interstitiel (cluster 4:1). Cette unité peut ensuite former d'autres clusters en s'associant par faces, arêtes ou coins (clusters 6:2, 8:3, 13:4, 16:5). Les clusters partageant des coins (par exemple 16:5) sont plus stables à faible température tandis que les clusters partageant des arêtes (6:2 et 8:3) le sont à haute température [132]. Les plus grands clusters partageant les coins ont le même arrangement atomique que la magnétite et ils peuvent ainsi être considérés comme des *nuclei* de magnétite, cette phase apparaissant lors de l'oxydation ultérieure de la wüstite. En dépit de cette complexité on peut admettre en première approche que la wüstite est un semi-conducteur de type p où le défaut prédominant est l'association d'une lacune cationique V_{Fe}'' et de trous positifs h° . Trois familles P', P'' et P''' regroupent les arrangements à longue distance des clusters [35]. La famille P' est la forme cristallographique la plus désordonnée de la wüstite. Chaque famille s'obtient à partir des variétés polymorphiques de la wüstite (Figure 7). La

phase P' peut être obtenue par trempe à partir des domaines W_1 ou W'_1 , mais aussi des domaines W_2 ou W'_2 . A partir de ces deux derniers domaines cependant, elle est accompagnée de la phase P''.

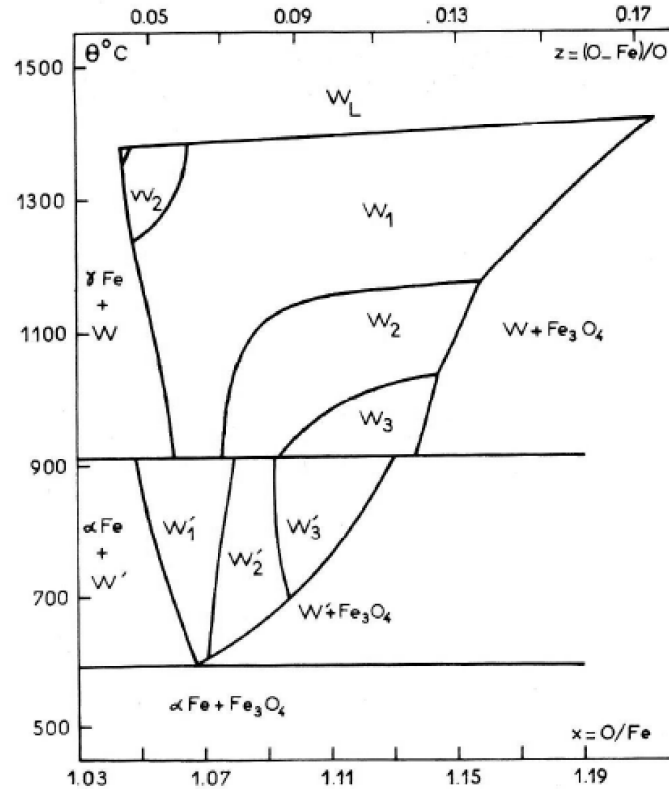


Figure 7 : diagramme de phases de la wüstite d'après [133]

2.2.2 La magnétite (Fe_3O_4)

La structure de la magnétite est de type spinelle inverse en dessous de la température ambiante. A plus haute température, les ions divalents et trivalents sont aléatoirement répartis entre les sites tétraédriques et octaédriques. La magnétite est stœchiométrique dans son domaine de stabilité [134 - 136]. A des pressions partielles de dioxygène plus élevées, elle est déficitaire en fer ($Fe_{3-x}O_4$). Ce déficit augmente avec la pression partielle et, à pression partielle fixée, avec une baisse de température. A des pressions partielles plus faibles, les défauts majoritaires sont des ions fer en site interstitiel.

Comme la wüstite, la magnétite est un semi-conducteur de type p par lacunes cationiques $[(V_{Fe}^{\bullet\bullet}, 2h^{\circ}), (V_{Fe}^{\bullet\bullet\bullet}, 3h^{\circ})]$.

2.2.3 L'hématite (Fe_2O_3)

L'hématite est quasiment stœchiométrique. Sa structure est de type corindon, les ions Fe^{3+} occupant les deux tiers des sites octaédriques d'un empilement d'oxygène presque idéal de type hexagonal compact [137]. Au-dessus de 923 K, la conductivité électrique est indépendante de la pression partielle de dioxygène [138]. Elle est de type n par lacunes anioniques ($V_O^{\circ}, 2e^-$) entre 923 K et 1073 K et de type p au-delà.

2.3 Les oxydes de nickel

Le seul oxyde de nickel stable à haute température est NiO. Sa structure est de type NaCl. A sa pression de dissociation, NiO est approximativement stœchiométrique. Un déficit en métal apparaît cependant pour des pressions partielles plus élevées (lacunes de nickel). NiO est un semi-conducteur de type p ($V_{Ni}^{\circ}, 2h^{\circ}$) [139]. La conductivité augmente avec la pression partielle en dioxygène.

2.4 Les oxydes de manganèse

Quatre oxydes de manganèse sont ici présentés brièvement : MnO, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 et MnO_2 . Seul ce dernier est un semi-conducteur de type n, tous les autres sont de type p par lacunes cationiques [140].

La structure de base de l'oxyde MnO est de type NaCl. Cette structure est cependant non stœchiométrique et les défauts seraient majoritairement des défauts ponctuels [141].

L'oxyde Mn_3O_4 (hausmanite) a une structure spinelle, les ions Mn^{2+} occupant les sites tétraédriques et les ions Mn^{3+} les sites octaédriques.

L'oxyde Mn_2O_3 existe sous deux formes cristallographiques. La forme stable dite α (bixbyite) de structure cubique et la forme métastable γ de structure quadratique [142]. Dans la forme α , les cations Mn^{3+} sont entourés de six oxygènes formant un octaèdre distordu et tous ces octaèdres sont reliés par les faces. La forme γ est une structure de type spinelle contenant des défauts dans laquelle les ions Mn^{3+} occupent de façon aléatoire les sites octaédriques et tétraédriques.

Pas moins de 14 variétés polymorphiques existent pour l'oxyde MnO_2 [143]. Toutes peuvent se décrire par une distribution de cations Mn^{4+} en sites interstitiels d'un réseau plus ou moins compact d'oxygène.

2.5 Le chromite

Le chromite est un semi-conducteur de type p par lacunes cationiques dans lequel la diffusion du chrome est beaucoup plus lente que celle du fer [144]. Les spinelles Fe-Cr ont pour formule générale $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{2(1-y)}\text{Cr}_{2y}\text{O}_4$ [145]. Cette solution solide est délimitée par la magnétite ($y=0$) et par le chromite FeCr_2O_4 ($y=1$). Les cations Cr^{3+} se positionnent uniquement sur les sites octaédriques, les cations Cr^{3+} en site tétraédriques pouvant être négligés. Les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} occupent indifféremment les sites tétraédriques ou octaédriques. La formule structurale des spinelles est donc $(\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{1-x})[\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{2-2y-x}\text{Cr}_{2y}]_4\text{O}_4$. Il est à noter le changement de structure de ce composé, de type spinelle inverse lorsqu'il est riche en fer à spinelle directe lorsqu'il contient beaucoup de chrome. L'évolution du paramètre de maille est présentée à la Figure 8 où le changement de structure est clairement associé à une modification du paramètre de maille.

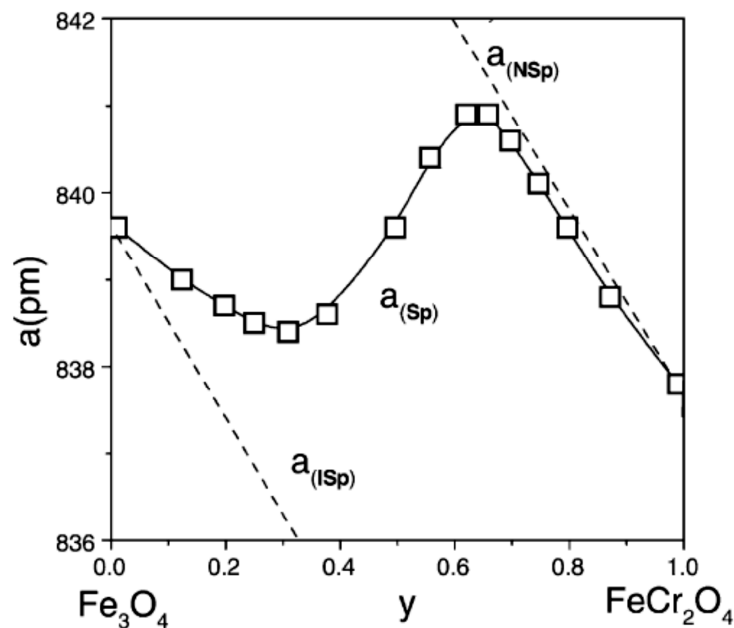


Figure 8 : évolution du paramètre de maille pour les spinelles $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeCr}_2\text{O}_4$ [145]

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES
ET MATERIAUX

1. Techniques expérimentales

1.1 Microscopie

Les micrographies optiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope NIKON ECLIPSE LV100 permettant des grossissements allant de 50 à 1000. Elles sont numérisées par une caméra NIKON DS-Fi1 reliée à un ordinateur via l'unité de contrôle NIKON DS-U2. Un logiciel de traitement d'images (NIKON NIS-Elements BR 3.0) permet de régler les paramètres d'acquisition de la micrographie et de l'exporter en format image (TIF par exemple).

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été faites sur un appareil PHILIPS XL30 (tension d'accélération de 20 kV), équipé d'un dispositif EDS avec un détecteur silicium-lithium permettant d'identifier tout élément dont la masse molaire est supérieure à celle du carbone.

L'analyse par microscopie électronique à transmission (MET) a été réalisée avec un microscope JEOL 2010 fonctionnant sous une tension d'accélération de 200 kV, muni d'une sonde EDS. Il est nécessaire d'utiliser des échantillons dont l'épaisseur est suffisamment faible pour permettre la traversée d'une partie des électrons qui les bombardent, ce qui s'obtient le plus souvent par amincissement ionique. L'observation de poudres implique de fracturer au préalable les grains, ce qui crée des arêtes extrêmement fines. L'observation de matériaux massifs, et en particulier d'interfaces, implique une préparation plus poussée qui est décrite en Annexe 1 (préparation des lames minces).

1.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons de rayons X est d'analyser l'énergie cinétique des électrons émis par un atome suite à une irradiation de rayons X monochromatiques. La profondeur d'analyse varie avec l'énergie cinétique. En effet, 95% des électrons susceptibles d'être détectés proviennent d'une épaisseur inférieure à trois fois la

longueur d'atténuation λ [146]. Cette longueur d'atténuation peut être estimée par l'équation (5) [147] et est reliée au libre parcours moyen inélastique c'est-à-dire à la distance parcourue par l'électron entre deux chocs inélastiques. Pour le fer, le nickel et le chrome, la profondeur d'analyse correspond aux trois premiers nanomètres de la surface [148].

$$\lambda = \frac{538 a_A}{(E_A)^2} + 0,41 a_A \sqrt{(a_A E_A)} \quad (5)$$

où

E_A est l'énergie cinétique de l'électron (en eV)

$(a_A)^3$ est le volume de l'atome (en nm³)

λ est la longueur d'atténuation (en nm)

L'énergie cinétique des électrons émis E_K (photoélectrons) est directement reliée à l'énergie de liaison de ces électrons E_B par la relation (6) [146] :

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (6)$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon X incident et W la fonction de travail du spectromètre, fournie par le constructeur.

On peut ainsi avoir accès à l'énergie de liaison des électrons. Les photoélectrons sont décrits en utilisant les nombres quantiques n (nombre quantique principal désignant la couche électronique ou niveau d'énergie), l (nombre quantique entier compris entre 0 et $n-1$ décrivant le moment angulaire orbital de l'électron, c'est-à-dire la sous couche électronique) et j , le moment angulaire total (valeur absolue de la somme de l et du spin s , avec $s = \pm 1/2$). Lorsque $n=2$, $l=1$ et $j=3/2$, par exemple, la notation utilisée en XPS pour décrire cet état spectroscopique est $2p_{3/2}$.

A partir de l'énergie des électrons émis, des informations sur les éléments du matériau peuvent être obtenues. Un spectre global rend compte du nombre de coups (ou du nombre de coups par seconde) reçus par le détecteur pour une large plage d'énergie de liaison (de 0 à 1100 eV). Il autorise une approche des éléments présents à la surface de l'échantillon en

donnant une vue d'ensemble mais ne permet pas une analyse fine des pics correspondant aux états spectroscopiques car sa résolution en énergie est trop faible. Les électrons émis peuvent subir des chocs élastiques ou inélastiques à l'intérieur du volume analysé. Par exemple, le pic de l'oxygène 1s est dû aux chocs élastiques tandis que le petit pic qui le suit en énergie est dû aux électrons ayant subi un seul choc inélastique (pic plasmon). Plus les chocs inélastiques sont nombreux, et plus le signal est décalé vers les hautes énergies. Au final, la somme de tous ces chocs inélastiques entraîne une augmentation du fond continu. De plus, chaque élément possède plusieurs états spectroscopiques et il arrive que des états de deux éléments différents se superposent, sans compter l'apparition des pics dus aux transitions AUGER c'est-à-dire concernant les électrons de cœur.

La caractérisation précise des éléments et de leur environnement se fait à partir des spectres haute résolution. Leur analyse, par déconvolution des profils, nécessite de soustraire le fond continu c'est-à-dire de définir, dans la plage d'énergie étudiée, une ligne de base pour le spectre. Trois types de soustraction sont couramment utilisés [149]. Le premier est une fonction linéaire, le deuxième est basé sur la méthode de Shirley [150] et le troisième tient compte des phénomènes de pertes d'énergies, dont les chocs inélastiques (algorithme de Tougaard [151]). La soustraction utilisée dans tous les spectres de la présente étude est de type Shirley. Pour les éléments de transition fer et chrome, l'état spectroscopique considéré est l'état $2p_{3/2}$.

Les spectres XPS haute résolution ont été acquis avec un spectromètre Kratos Axis Ultra utilisant une source monochromatique Al K_{α} (1486,6 eV) obtenue avec une tension d'accélération de 15 kV et une intensité de courant égale à 12 mA. L'aire d'analyse est de $300 \times 700 \mu\text{m}^2$. L'énergie de passage de l'analyseur hémisphérique est fixée à une valeur constante (20 eV pour un spectre haute résolution et 160 eV pour un spectre global). Le spectromètre utilisé est calibré avec des éléments standards (or et cuivre). Malgré cela, des perturbations (dus principalement à des effets de charges et à l'état de surface) peuvent gêner l'interprétation des spectres par décalage de tous les pics. Pour s'affranchir de ces perturbations, on utilise un neutralisateur de charges (correction in situ), et on corrige les positions par rapport à une énergie bien connue d'un élément toujours présent en surface, quel que soit l'échantillon étudié, souvent comme pollution, à savoir le carbone. Cette énergie est, par exemple, celle de son premier pic de l'état spectroscopique 1s que nous avons prise

comme référence égale à 285 eV. Tous les spectres réalisés ont été repositionnés par rapport à cette valeur (Annexe 2).

1.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractomètre utilisé est de marque SIEMENS (D 5000 Kristalloflex) avec anticathode de cuivre (longueur d'onde du rayonnement $\lambda_{\text{CuK}_{\alpha 1}} = 0,15406 \text{ nm}$). Les acquisitions ont été faites, en 2θ , sur la plage angulaire $[20^\circ ; 80^\circ]$ avec un pas de $0,015^\circ$ et un temps d'exposition de 0,3 s. Les diagrammes de diffraction ont été indexés en utilisant le logiciel DIFFRAC+ qui contient la base de fiches JCPDS.

1.4 Granulométrie laser

Le granulomètre utilisé est de marque CILAS (1064 L n°256). Il permet, par l'utilisation d'un laser YAG de longueur d'onde 1064 nm, de connaître la granulométrie d'une poudre dispersée au préalable dans de l'eau à l'aide d'une dizaine d'impulsions ultrasonores de durée 5 s. La plage de mesure va de 0,04 à 500 μm . Le logiciel CILAS THE PARTICLE EXPERT version 1,153 pilote le granulomètre et enregistre les profils granulométriques.

1.5 Thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique a été menée à l'aide d'une thermobalance SETARAM B70 équipée d'éléments chauffants en MoSi_2 entourant un tube d'alumine. Elle est refroidie par circulation d'eau. Un programmeur Eurotherm permet de réaliser des cycles de température. Une pompe à vide primaire est utilisée pour enlever le gaz initialement contenu dans la thermobalance.

Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple platine/platine rhodié situé au plus près de l'échantillon. Ce dernier est suspendu à l'intérieur de la thermobalance par l'intermédiaire d'une chaîne en platine. Un dispositif permet de descendre rapidement l'échantillon dans la zone chaude pour réaliser des analyses isothermes. Il permet inversement

de le remonter rapidement et ainsi de refroidir brutalement l'échantillon, notamment pour tremper d'éventuelles phases métastables.

Les variations de masse sont transformées en courants électriques puis enregistrées sur ordinateur par l'intermédiaire d'un convertisseur analogique/numérique de type ITI (AOIP) à l'aide d'un programme d'acquisition qui enregistre simultanément la température. Un enregistreur PHILIPS PM8252A permet par ailleurs le tracé en continu, sur papier millimétré, des températures et des variations de masse.

Pour l'analyse thermogravimétrique de l'acier 304L, les échantillons sont de petits cylindres de diamètre 10 mm et d'épaisseur 1 mm, découpés à la tronçonneuse dans une tige de diamètre 10 mm (cf. infra Chapitre II.2.1). Ces disques sont ensuite percés, à proximité d'un bord, le diamètre du trou étant de 1 mm. Les deux faces et les côtés sont polis en utilisant des papiers abrasifs au carbure de silicium de plus en plus fins selon la séquence 320, 1000, 2400, 4000 mesh. L'aspect obtenu est de type poli miroir. Après mesure et pesée, les échantillons sont trempés dans un bain d'éthanol pendant 5 minutes puis dans un bain d'acétone, pendant 5 minutes aussi.

L'échantillon est alors suspendu à la chaîne de platine de la thermobalance puis relevé dans la zone froide. Un vide d'environ dix pascals à 573 K est réalisé et maintenu pendant dix minutes avant d'introduire les gaz. Lorsque la température désirée est atteinte, l'échantillon est plongé dans la zone chaude et l'enregistrement des données est lancé.

Avant la descente en température, l'échantillon est remonté rapidement à l'aide du crochet afin de tremper les oxydes éventuellement formés (notamment la wüstite).

1.6 Marqueur de platine

Pour connaître la direction de croissance d'une couche d'oxydes (épaississement par l'interface externe oxyde/gaz ou par l'interface interne oxyde/substrat) on dépose un trait d'encre de platine, marqueur inerte, à la surface d'un échantillon poli miroir, à température ambiante, en utilisant un pinceau fin. L'encre est fournie par la société FERRO (lot n° 220/07).

1.7 Procédure de pré-oxydation en four

Le procédé testé dans ce travail fait appel à une étape initiale de pré-oxydation sous dioxyde de carbone, en four traditionnel. Les pastilles à revêtir sont d'abord tronçonnées à la scie à métaux dans une tige d'acier 304L de diamètre 25 mm (cf. infra Chapitre II.2.1) de façon à obtenir une épaisseur de 7 mm. Elles sont ensuite percées sur le côté et sur la surface, en regard, afin de pouvoir les suspendre tout en conservant une surface intacte sur laquelle sera projeté le dépôt d'alumine. La suite de la préparation est analogue à celle des échantillons pour l'analyse thermogravimétrique.

Le four utilisé est de construction analogue à celui de la thermobalance. Des éléments chauffants en MoSi_2 entourent un tube en alumine vertical, refroidi à ses extrémités par une circulation d'eau. La température est contrôlée par un thermocouple en platine/platine rhodié et programmée à l'aide d'un programmeur Eurotherm. Etant donné qu'il n'y a pas de pesée en continu, le dispositif permettant de relever l'échantillon est cette fois une simple tige verticale.

La pastille est suspendue à une chaîne de platine, initialement en dehors de la zone chaude. Une fois la température voulue atteinte, la chaîne est rapidement descendue. L'échantillon se trouve alors dans la zone de température souhaitée. Lorsque le palier est achevé, l'acier pré-oxydé est remonté à l'aide de la chaîne de façon à conserver la wüstite métastable à température ambiante.

L'échantillon est pesé afin de vérifier que les gains de masse correspondent bien à ceux attendus sur la base de l'étude thermogravimétrique.

1.8 Dispositif de projection plasma

1.8.1 Caractéristiques de la torche

La torche utilisée est une torche de type Sulzer Metco PTF4 équipée d'une anode en cuivre de diamètre interne 6 mm avec un insert en tungstène qui permet de limiter son usure. Elle fonctionne avec un mélange plasmagène argon/dihydrogène. Le distributeur de poudre utilisé,

de marque Sulzer Metco 9MPE, permet d'injecter les poudres perpendiculairement à l'axe du jet de plasma avec un injecteur de diamètre 1,5 mm. Celui-ci est positionné à 6 mm en sortie de tuyère et à 9 mm au-dessus de l'axe de la torche. Le porte-échantillon est cylindrique (120 mm de diamètre), rotatif, et permet la fixation de 10 substrats de 25 mm de diamètre (voir Figure 9).

1.8.2 Programmation du robot

La torche, qui balaye la surface de l'échantillon à revêtir, est mise en mouvement de haut en bas à l'aide d'un bras robotisé préalablement programmé comme suit :

Vitesse de translation de la torche (mm.s^{-1}) : 25

Distance de tir (mm) : 100

Origine : bord supérieur du porte-échantillon

Hauteur de balayage (mm) : 55

Type de balayage XY : 16 passes ou 19 passes

Préchauffage : 10 passes à 25 mm.s^{-1} , torche à 100 mm du porte-échantillon

Rotation (tour.min^{-1}) : 120

Le balayage se fait en 16 passes lors de la projection des poudres d'alumine grossières [+22-45] μm et en 19 passes pour les plus fines [+5-22] μm . La torche se déplace verticalement, avec un pas de 3 mm.

1.8.3 Mise en place de la barrière d'air

Afin de refroidir le substrat et de supprimer les particules dont la quantité de mouvement est faible (périphérie du jet) un barrage d'air est positionné entre la torche et le porte-échantillon (Figure 9). La température dans le plan de l'échantillon au cours du balayage vertical de la torche est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique solidaire du bras robotisé (Figure 11). Les relevés sont rapportés à la Figure 10. La température de l'échantillon est celle du sommet de la courbe, les températures plus basses sont des pointés pyrométriques situés en dehors du porte-échantillon qui correspondent au moment où la torche est à son « altitude » la plus élevée. Le préchauffage conduit l'échantillon à une température de l'ordre de 620 K, température supérieure à la température de transition. La torche est ensuite éloignée

transversalement du porte échantillon afin d'attendre la régularisation du débit de poudre. Cet éloignement, mais surtout le délai nécessaire à la stabilisation du débit, entraîne le refroidissement des échantillons. Ainsi, la température du substrat au moment du dépôt des premières lamelles d'alumine est d'environ 520 K, température proche de la température de transition.

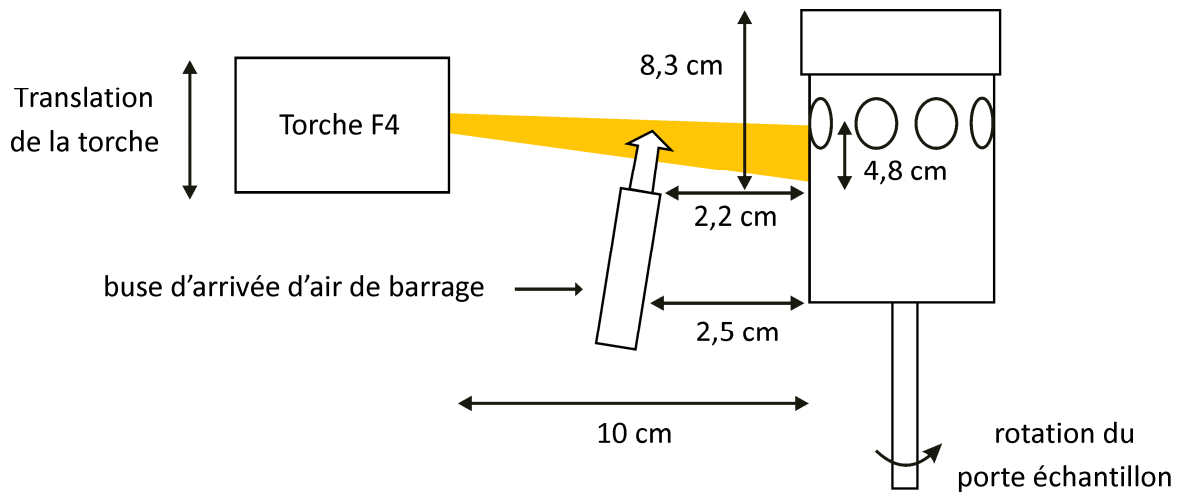


Figure 9 : schéma de principe du dispositif expérimental

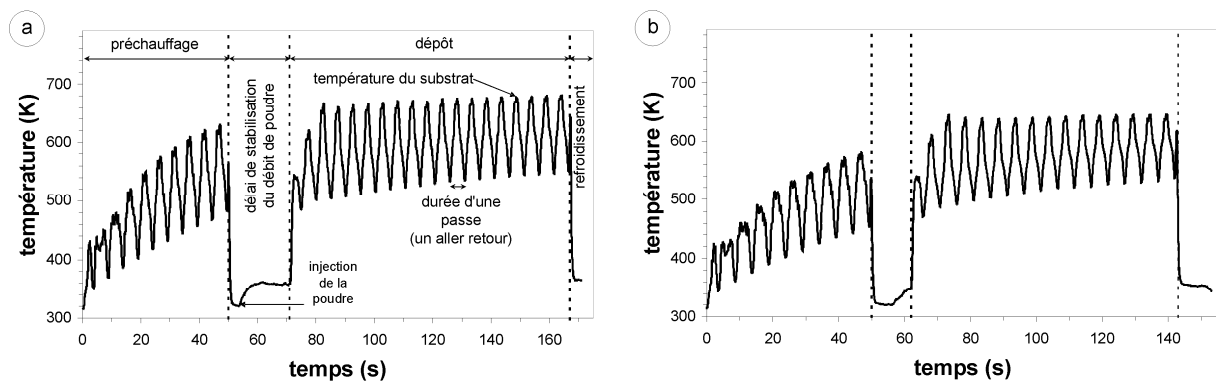


Figure 10 : profil thermique du dépôt (a) poudre [+5-22] (b) poudre [+22-45]

1.8.4 Paramètres de tir

Les paramètres opératoires de la torche ont été identiques pour tous les essais. Ils sont présentés ci-dessous :

Courant d'arc : 600 A

Débit d'argon (litres normalisés par minute : NL.min⁻¹) : 33

Débit de dihydrogène (NL.min⁻¹) : 10

Débit de gaz porteur (NL.min⁻¹) : 3,5 (poudre grossière [+22-45] μm) ; 4,5 (poudre plus fine [+5-22]). Le débit de gaz porteur a été optimisé à l'aide du Spray Deposit Control (SDC), décrit ci-après.

Débit de poudre (g.min⁻¹) : 20

Pression d'air dans le circuit de vibration du réservoir de poudre (Pa) : 2×10^5 Pa

Le substrat est refroidi pendant le tir à l'aide d'une barrière d'air. La pression d'air du barrage est de 2×10^5 Pa pendant toute la durée du préchauffage afin de maintenir la température du substrat à environ 620 K. Après deux passes et demi lors de la réalisation du dépôt, la pression est réglée à 3×10^5 Pa jusqu'à la fin ce qui permet de maintenir une température constante au niveau de la surface du substrat.

1.8.5 Contrôle en ligne du procédé de dépôt par plasma

En cours de projection, une interface programmable sous LabVIEW[®], le SDC (Spray Deposit Control), permet de relever la température à la surface de l'échantillon avec une précision évaluée à 15 %. Initialement développée par le SPCTS et la société SNECMA Services de Châtellerault [152], elle enregistre les données en provenance d'un pyromètre optique ($\lambda = 9,14 \mu\text{m}$) pointant sur la surface et solidaire du bras robotisé supportant la torche (Figure 11). Ce dispositif enregistre aussi le profil du jet de particules. Pour cela, il collecte les données en provenance d'une caméra qui filme l'image du jet par un miroir placé à 45° (temps de pose : $1,2 \times 10^{-2}$ s). Ce dispositif se déplace avec la torche (Figure 11). Une copie d'écran de l'interface est présentée à la Figure 12. L'image obtenue (Figure 12 a) permet l'optimisation du débit de gaz porteur. Pour ce faire on fait varier son débit jusqu'à maximiser l'intensité du rayonnement collecté qui correspond au plus grand nombre possible de particules chauffées.

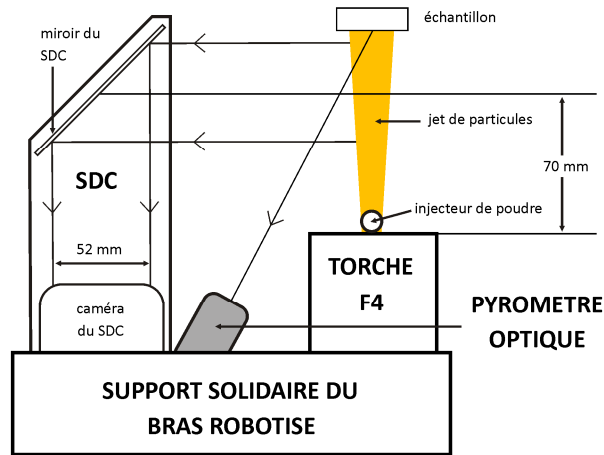


Figure 11 : schéma en vue supérieure du dispositif permettant de visualiser le profil du jet de particules et de mesurer la température à la surface de l'échantillon

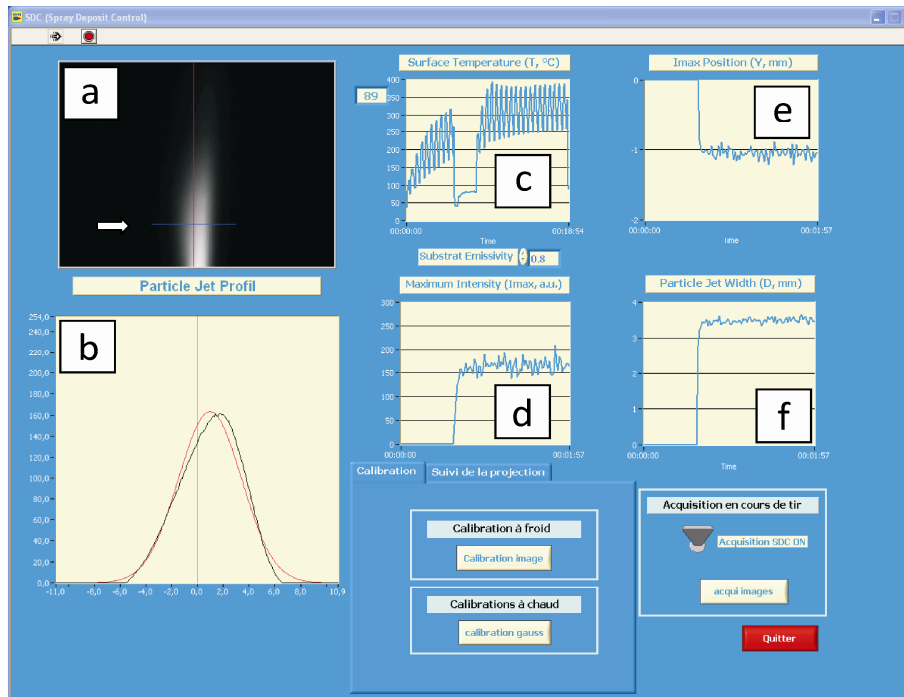


Figure 12 : copie d'écran des données collectées par le SDC

- (a) fenêtre d'analyse centrée à 70 mm de la tuyère et de dimension 52 x 71 mm² (143 641 pixels (379 x 379)) montrant le lieu de la mesure (flèche blanche)
- (b) profil de l'intensité et (f) largeur à mi-hauteur du jet de particules au niveau de la mesure
- (c) évolution de la température lors du déplacement de la torche
- (d) valeur et (e) position du maximum de l'intensité du rayonnement au cours du temps et au niveau de la mesure

1.8.6 Spray Watch

Avec les conditions ci-dessus, l'analyse du comportement en vol des particules d'alumine peut se faire à l'aide du « Spray Watch ». C'est un dispositif qui permet, via une caméra, la visualisation en vol des particules projetées et l'enregistrement de leur trajectoire, vitesse et température. La fenêtre d'analyse se divise en trois secteurs (Figure 13). Le premier est réservé aux mesures de vitesses, les deux suivants à celles des températures. Le calcul de la vitesse, à 5 % près, se fait à partir de la distance parcourue pendant la durée d'ouverture de l'obturateur de la caméra. La mesure des températures est réalisée par pyrométrie bichromatique, avec une précision de 20%. Le secteur 2 collecte le rayonnement des particules dans l'intervalle [425 ; 575 nm] tandis que le secteur 3 collecte le rayonnement dans l'intervalle [625 ; 750 nm]. En faisant l'hypothèse que l'alumine se comporte comme un corps gris à émissivité constante sur ces deux plages de longueur d'onde, la température moyenne T des particules peut alors se déduire du rapport de l'intensité collectée dans le secteur 2 à celle collectée dans le secteur 3 selon la formule de Planck (équation (7)) [153].

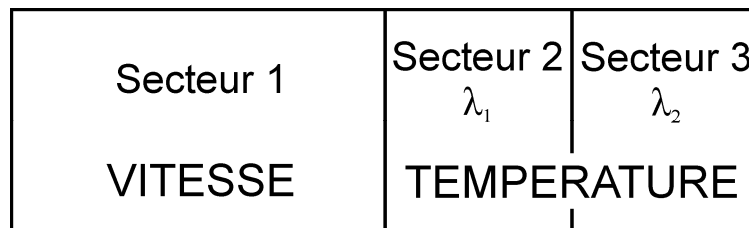


Figure 13 : schéma de principe de la fenêtre du Spray Watch

$$\frac{1}{T} = \frac{\ln\left(\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^5 \left(\frac{i_{\lambda_1}}{i_{\lambda_2}}\right)\right)}{C_2 \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)} \quad (7)$$

Avec

i_{λ_i} : intensité de la radiation de longueur d'onde λ_i
 $C_2 = 1,4387 \times 10^{-4} \mu\text{m.K}$

La caméra du Spray Watch est placée à 25 cm de l'axe de la torche et le centre de la fenêtre d'analyse, de section $15 \times 18 \text{ mm}^2$, à la distance de projection c'est-à-dire à 10 cm de la torche (Figure 14). Le Tableau 4 montre l'évolution, à 10 cm de la tuyère, de la vitesse des particules des deux types de poudres (grossière : $[+22-45] \mu\text{m}$ et plus fine $[+5-22] \mu\text{m}$), sans barrage d'air (0 Pa) et avec un barrage d'air ($2 \times 10^5 \text{ Pa}$ et $3 \times 10^5 \text{ Pa}$). Il n'y a pas de différence significative entre les deux granulométries de poudre. Plus la pression d'air du barrage est élevée et moins les particules sont rapides quand elles atteignent le substrat. Dans les conditions de tir utilisées, la vitesse des particules à l'impact est d'environ 230 m.s^{-1} .

Juste avant l'impact, la température de la poudre de plus faible granulométrie est inférieure d'environ 200 degrés à celle de la plus grossière. Ce résultat s'explique par un refroidissement plus rapide des petites particules [154]. Néanmoins, les températures relevées sont toutes supérieures à la température de fusion de l'alumine (2320 K).

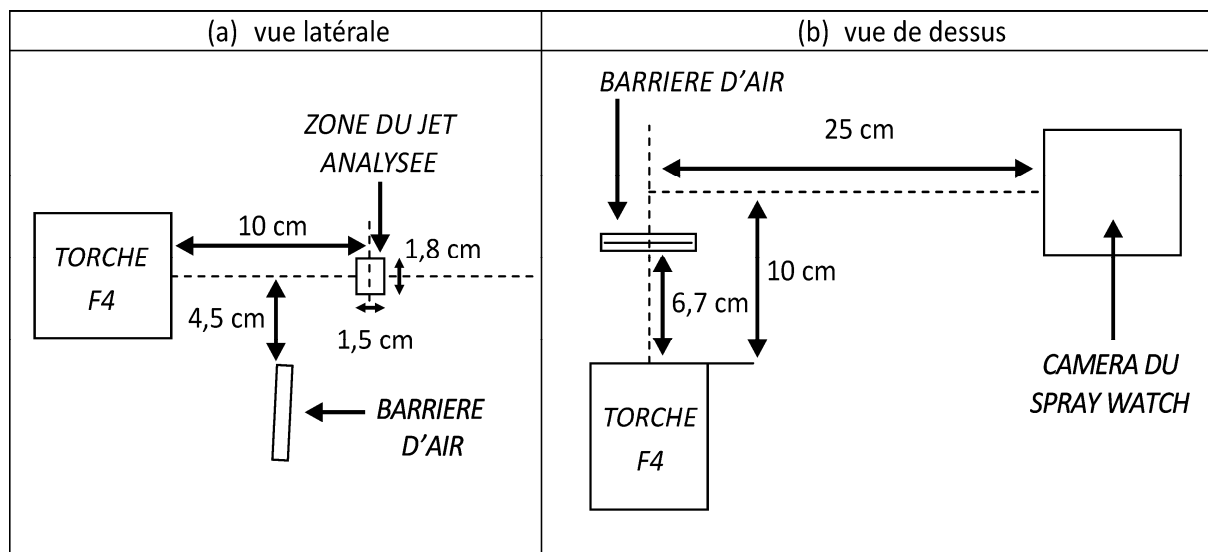


Figure 14 : schéma montrant la position de la caméra du Spray Watch (a) vue latérale et (b) vue de dessus

	Vitesse moyenne des particules à 10 cm de la tuyère (m.s^{-1})	
	Poudre $[+22-45] \mu\text{m}$	Poudre $[+ 5-22] \mu\text{m}$
0 Pa	320 ± 20	300 ± 20
$2 \times 10^5 \text{ Pa}$	240 ± 20	230 ± 20
$3 \times 10^5 \text{ Pa}$	220 ± 20	220 ± 20

Tableau 4 : vitesse moyenne des particules à 10 cm de la tuyère en fonction de la pression d'air de barrage

	Température moyenne des particules à 10 cm de la tuyère (K)	
	Poudre [+22-45] μm	Poudre [+5-22] μm
0 Pa	2700 \pm 600	2500 \pm 600
2 x 10 ⁵ Pa	2700 \pm 600	2400 \pm 500
3 x 10 ⁵ Pa	2700 \pm 600	2500 \pm 500

Tableau 5 : température moyenne des particules à 10 cm de la tuyère en fonction de la pression d'air de barrage

1.9 Mesure de l'adhérence des dépôts

Pour mesurer l'adhérence des dépôts, le test utilisé est le test ASTM Standard C633-79 (1999) [155]. Ce test nécessite l'utilisation d'une machine de traction (ADAMEL-LHOMARGY DY 26) et la réalisation d'un collage le plus solide possible (colle HTK ULTRA BOND 100®, fournie par la société HTK Hamburg). Le dépôt doit être suffisamment épais pour que la colle ne diffuse pas jusqu'à l'interface dépôt/substrat. En général, une épaisseur de 400 μm est requise mais cela dépend fortement de la porosité des dépôts. La procédure suivie pour le collage est détaillée à l'Annexe 3.

1.10 Four de l'incinérateur

Les tests de résistance des échantillons revêtus en conditions réelles d'utilisation ont été menés dans un four à grille [156] de marque VOLUND de la centrale énergie-déchets de la communauté d'agglomération Limoges- Métropole (four n° 2), schématiquement représenté à la Figure 15. Il valorise les déchets de l'agglomération de Limoges par production d'eau de chauffage et d'électricité. Il comprend trois grilles horizontales au total constituées de barreaux en mouvement permettant un brassage optimal des déchets. La première a pour but de sécher au maximum, par rayonnement de la voûte, les déchets en provenance de la fosse de stockage, la seconde est le lieu de la combustion proprement dite et la troisième sert à refroidir les mâchefers avant leur évacuation. Deux entrées d'air permettent une combustion optimale, avec un mouvement d'air forcé du bas vers le haut. Les échantillons ont été placés à quelques mètres en-dessous de la zone de premier traitement des fumées à l'urée, ce traitement permettant la dénitrification des fumées. La température est voisine de 1173 K.

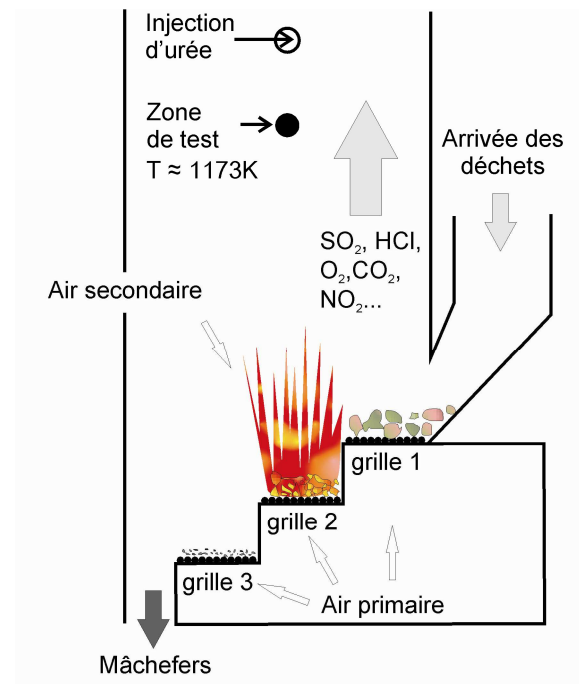


Figure 15 : schéma de principe du four utilisé pour les tests en conditions réelles

2. Matériaux et gaz utilisés

2.1 L'acier 304L

L'acier utilisé, fourni par la société CHAUMEIL (Brive), est l'acier 304L. Il s'agit d'un acier inoxydable austénitique dont la composition, issue du certificat d'usine n°08088137 (norme UNI EN 10204, groupe MARCEGAGLIA), est présentée dans le Tableau 6. Pour l'étude cinétique, cet acier est une tige étirée de diamètre 12 mm, rectifiée au tour (Cazeneuve, Optica 360) à un diamètre de 10 mm. Pour la réalisation des dépôts, une tige étirée de diamètre 25 mm a été utilisée.

élément	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Cu	N	Fe
% massique	0,024	0,240	1,340	0,033	0,026	18,060	8,100	0,200	0,360	0,0830	71,534
fraction molaire	0,0011	0,0047	0,0134	0,0006	0,0004	0,1911	0,0759	0,0019	0,0031	0,0032	0,7046

Tableau 6 : composition de l'acier 304L

Pour l'observation de sa microstructure, l'acier a été poli sous eau à l'aide de papiers au carbure de silicium (320, 1000, 2400 et 4000 mesh). Suite à ce polissage, considéré comme poli miroir, un léger décapage à l'aide d'un bombardement ionique d'argon a été réalisé. Un chauffage à environ 400 K permet alors de révéler la microstructure. Les observations en microscopie optique de sections parallèles à la génératrice de la tige et perpendiculaires sont présentées à la Figure 16. On y voit, aussi bien selon une section perpendiculaire à la génératrice de la tige cylindrique (a) que dans la direction perpendiculaire (b), des grains bien polygonalisés d'une dizaine de microns.

Le diagramme de diffraction de l'acier est présenté à la Figure 17. Il s'indexe avec la fiche JCPDS n° 33-397 et indique aussi la présence de fer alpha (fiche JCPDS n° 1-85-1410). Les intensités de référence, délimitées par des barres horizontales, montrent clairement une orientation préférentielle (111) des plans de l'acier 304L. La structure est majoritairement cubique à faces centrées avec un paramètre de maille d'environ 0,36 nm, la structure du fer alpha étant cubique centrée (paramètre de maille de 0,29 nm environ).

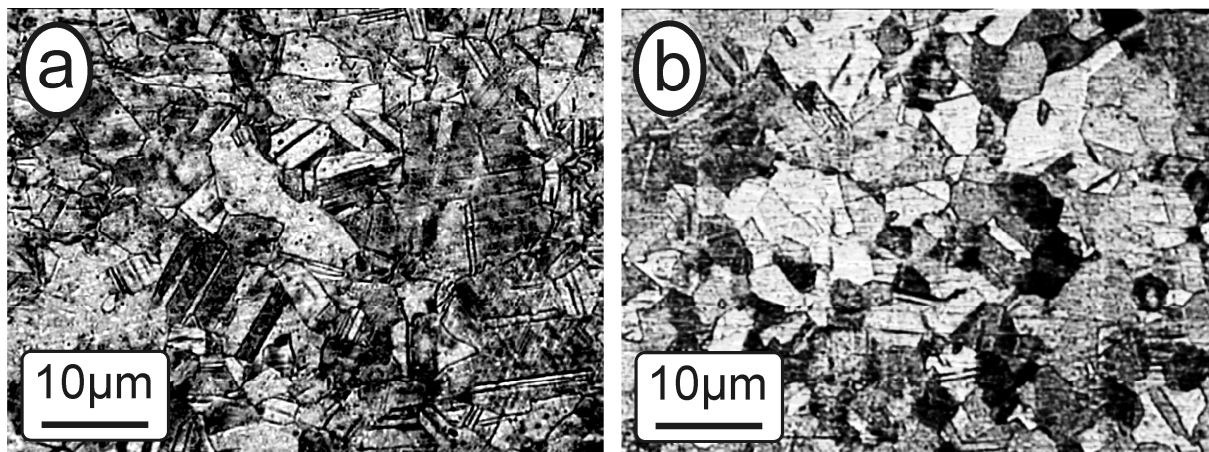


Figure 16 : microstructure de l'acier : observation selon une section perpendiculaire (a) et parallèle (b) à la génératrice de la tige cylindrique

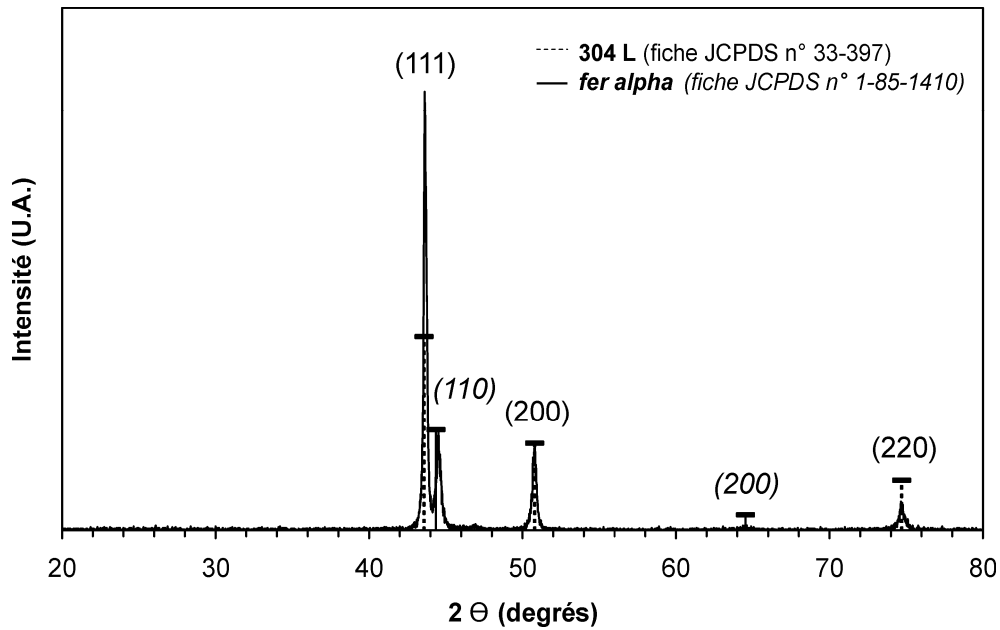


Figure 17 : diagramme de diffraction de l'acier 304L

Les cartographies X réalisées sur la surface de cet acier (Figure 18 a) préparé de la même façon que pour les micrographies optiques montrent l'homogénéité de la répartition du manganèse (Figure 18 c), du nickel (Figure 18 d), du fer (Figure 18 e) et du chrome (Figure 18 f). La cartographie de l'oxygène (Figure 18 b) rend compte du seul bruit de fond (effet de contraste à l'enregistrement).

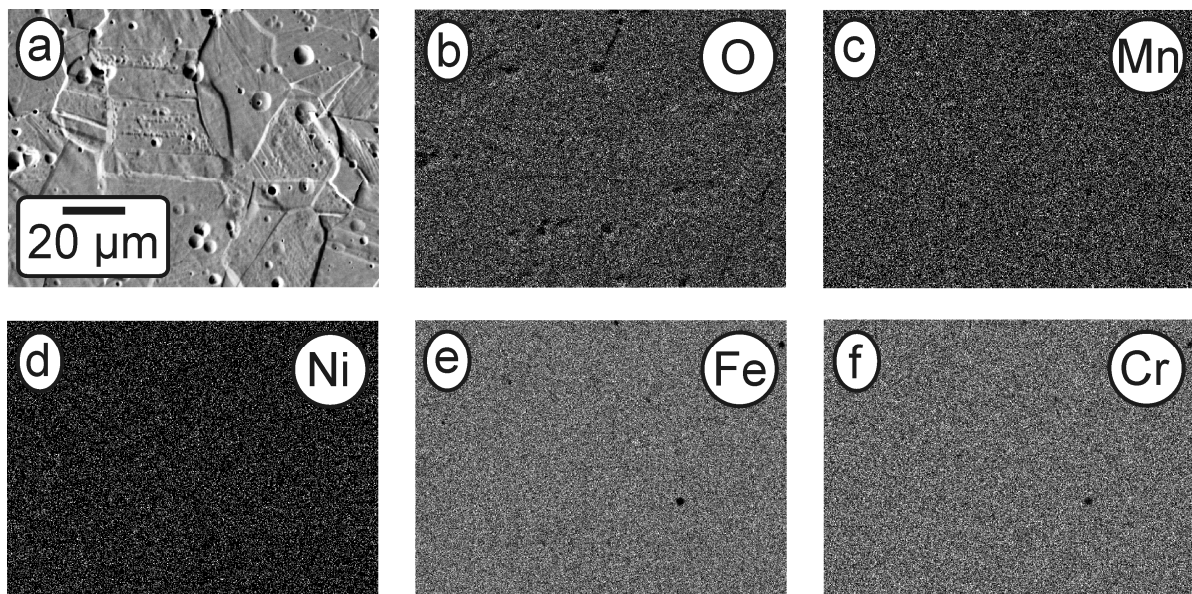


Figure 18 : cartographies X de la surface de l'acier 304L (a) surface analysée

(b) O K_{α} (c) Mn K_{α} (d) Ni K_{α} (e) Fe K_{α} (f) Cr K_{α}

2.2 L'alumine

Les poudres d'alumine utilisées en projection plasma pour revêtir l'acier 304L ont été fournies par la société Flame Spray Technologies BV (fabricant : H.C.Starck GmbH). Deux classes de granulométries ont été utilisées. La première est donnée comme allant de 5 μm à 22 μm (nom commercial AMPERIT® n°740,0 lot n°38813) et la deuxième de 22 μm à 45 μm (nom commercial AMPERIT® n°740,1 lot n°38724). Dans le texte, la poudre n°740,0 est appelée poudre [+5-22] et la n°740,1 poudre [+22-45].

Les mesures granulométriques (Figure 19 a) indiquent que la poudre [+5-22] possède une répartition trimodale avec de petits grains microniques puis des grains de 4 à 30 μm , centrés autour de 8 μm d'une part et de 20 μm d'autre part. La répartition pour la poudre [+22-45] est beaucoup plus homogène, centrée sur une taille de 40 μm environ (Figure 19 b) avec, comme pour la [+5-22], quelques grains fins d'environ 1 μm .

D'après les analyses chimiques du fournisseur, les deux poudres contiennent peu d'impuretés (Tableau 7). Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces deux poudres, présentés à la Figure 20 identifient la seule phase corindon (alumine α indexée avec la fiche JCPDS n° 1-70-5679). Les micrographies MEB de la Figure 21 (a) et (b) font apparaître des grains dont l'aspect est celui d'une poudre de type fondu ayant subi un broyage, la seule différence apparente entre les deux lots étant la taille des grains.

phase	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
poudre [+5-22]	0,01%	0,01%	0,09%
poudre [+22-45]	0,01%	0,01%	0,1%

Tableau 7 : pourcentages massique des impuretés contenues dans les poudres d'alumine

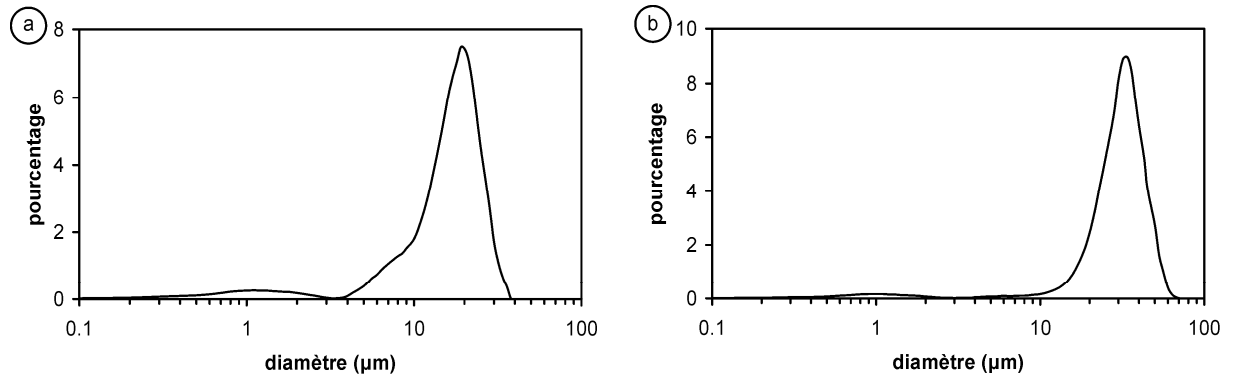


Figure 19 : granulométries laser en volume des poudres [+5-22] (a) et [+22-45] (b)

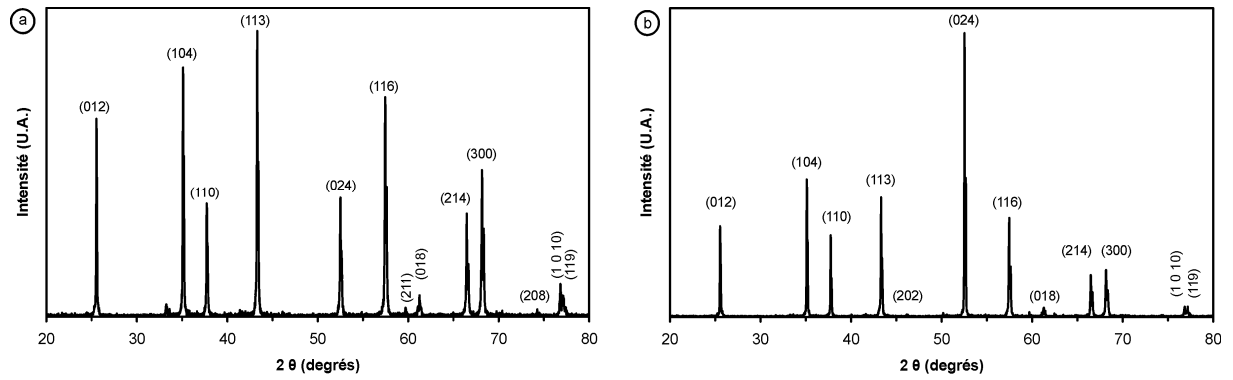


Figure 20 : diagramme de diffraction des poudres [+5-22] (a) et [+22-45] (b)

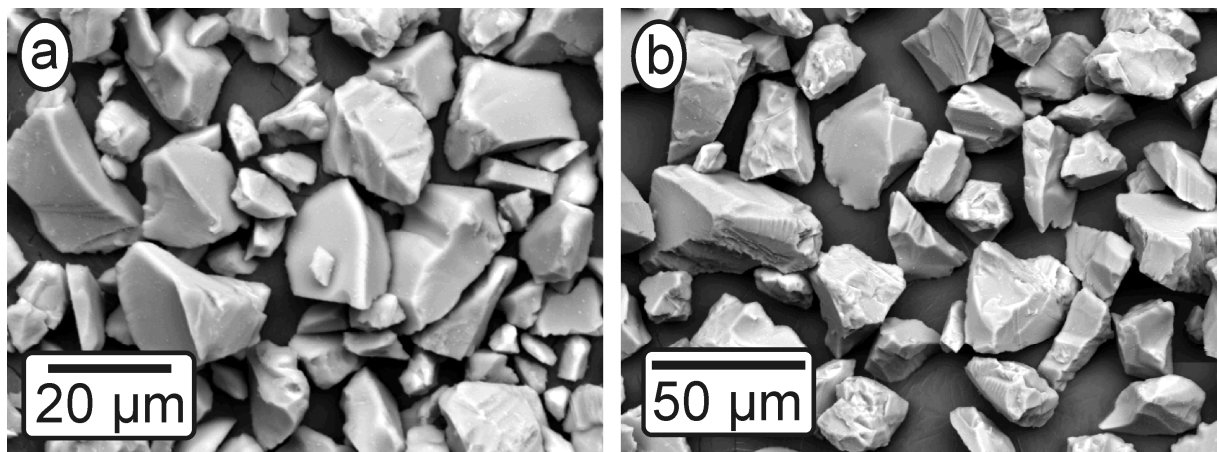


Figure 21 : micrographies MEB (mode BSE) des poudres [+5-22] (a) et [+22-45] (b)

2.3 Les gaz

2.3.1 Gaz utilisés pour la pré-oxydation en four

Les gaz utilisés pour la pré-oxydation en four sous atmosphère contrôlée et l'étude cinétique sont du dioxyde de carbone N 27 fourni par Air Liquide France (N° ONU 1013, classe 2), stocké à l'état liquide dans une bouteille équipée d'un tube plongeur et de l'argon technique (argon U) fourni par la société Air Products. Le dioxyde de carbone est de qualité médiocre, sa pureté étant de 99,7% en volume avec une teneur en eau inférieure ou égale à 200 ppm en volume. L'argon a une plus grande pureté (99,995%) mais c'est aussi un gaz industriel. Ses principales impuretés sont de l'eau et du dioxygène à des teneurs inférieures à 5 ppm. Le choix de ces gaz de qualité courante a été fait dans la perspective d'une application industrielle possible de ce travail.

Compte tenu du rôle joué par le dioxygène dans les équilibres thermodynamiques, il est intéressant d'estimer sa teneur dans le dioxyde de carbone industriel utilisé à l'ambiante et ceci aux températures d'étude à savoir entre 1200 K et 1300 K.

En considérant que l'air (20% d'oxygène, 80% de diazote) est la source des seules impuretés restantes, il ressort qu'outre la vapeur d'eau, il y aurait aussi environ 560 ppm de dioxygène et 2240 ppm de diazote à température ambiante.

A partir de cette composition initiale, en utilisant un logiciel spécialisé (HSC chemistry®) on détermine que la composition du gaz reste sensiblement la même à 1300 K, avec notamment une teneur en dioxygène quasiment inchangée, voisine de 560 ppm.

2.3.2 Gaz utilisés pour la réalisation des dépôts

Pour la réalisation des dépôts par voie plasma, de l'hydrogène et de l'argon de type Alphagaz 1 produits par la société Air Liquide France ont été utilisés. Leur composition est présentée dans le Tableau 8.

gaz	H ₂ O	O ₂	C _n H _n	N ₂	CO	CO ₂
teneur (ppm) dans le dihydrogène	≤ 3	≤ 2	≤ 0,5	≤ 10	≤ 1	≤ 1
teneur (ppm) dans l'argon	< 3	< 2	< 0,5	-	-	-

Tableau 8 : teneur en impuretés dans les gaz utilisés pour la projection plasma

CHAPITRE III
APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA
PRE-OXYDATION EN FOUR

L'étude menée ici a pour but exclusif de connaître les phases stables à l'interface entre le matériau et le milieu gazeux qui l'entoure, à 1200 K. Elle se limite aux oxydes de fer, chrome, nickel, manganèse et aux combinaisons de ces éléments, listés Tableau 9. La wüstite stœchiométrique n'est pas considérée, étant donné qu'il est couramment admis qu'elle est toujours déficitaire en fer. La phase oxydante est le dioxygène c'est-à-dire que l'équilibre (4)



est supposé toujours réalisé.

Eléments purs	Oxydes purs	Oxydes mixtes
Fe (s) ; Fe (g)	Fe _{0.947} O (s) Fe ₃ O ₄ (s) Fe ₂ O ₃ (s)	FeCr ₂ O ₄ (s)
Cr(s) ; Cr(g)	CrO (g) CrO ₂ (g) CrO ₃ (g) Cr ₂ O ₃ (s)	NiCr ₂ O ₄ (s)
Mn (s) ; Mn (g)	MnO (s) Mn ₂ O ₃ (s) Mn ₃ O ₄ (s)	Fe ₂ MnO ₄ (s)
Ni (s) ; Ni (g)	NiO (s) ; NiO (g)	Fe ₂ NiO ₄ (s)
O ₂ (g)		

Tableau 9 : corps stables à 1200 K, d'après BARIN [157]

1. Conditions de validité de l'équilibre (4) à 1200 K

En fait, l'équilibre (4) est réalisé tant que les pressions partielles en dioxyde de carbone et en monoxyde de carbone sont suffisamment faibles pour ne pas permettre la formation de carbone solide par les réactions (8) ou (9) du Tableau 10. Les données thermodynamiques utilisées sont indiquées à l'Annexe 4 [157]. L'évolution des pressions partielles d'équilibres de ces réactions est présentée à la Figure 22. La droite verticale délimite les domaines où l'une des phases gazeuses (CO₂ ou CO) prédomine, lorsque les équilibres (8) ou (9) sont atteints. Si la pression partielle de l'élément considéré est supérieure à celle de l'équilibre, il y

a formation de carbone. Dans nos conditions expérimentales, la pression totale du système ne sera jamais supérieure à 10^5 Pa (droite horizontale en pointillés sur la Figure 22). L'équilibre (4) peut donc être considéré, et lui seul, tant que la pression partielle en dioxygène est supérieure à 10^{-12} Pa.

Réactions	$\Delta G^\circ_{1200\text{K}}$ (kJ.mol ⁻¹)	Référence
$2 \text{CO}_2 (\text{g}) = 2 \text{CO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$	356,422	(4)
$\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) = \text{CO}_2 (\text{g})$	-396,006	(8)
$2 \text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{CO} (\text{g})$	-435,589	(9)

Tableau 10 : variations d'enthalpies libres standard à 1200K pour les différentes réactions considérées et indexation des réactions.

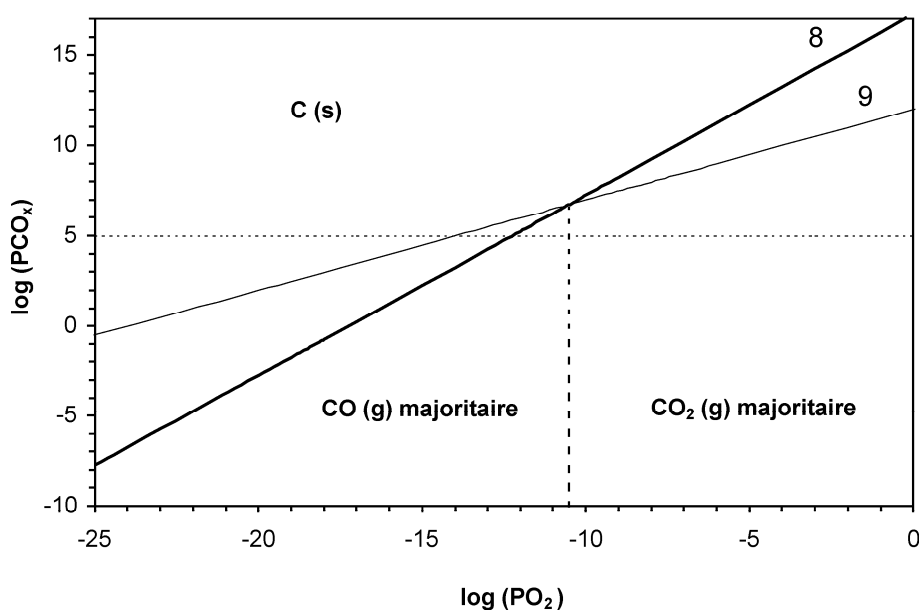


Figure 22 : évolutions des pressions partielles d'équilibre des réactions (8) et (9)

2. Diagrammes d'Ellingham

En 1944 [158], Ellingham a représenté l'évolution, en fonction de la température, de l'enthalpie libre standard de formation des oxydes de métaux et non-métaux utilisés couramment en métallurgie. Il avait choisi de considérer la réaction d'une mole de dioxygène pour toutes les réactions de formation des oxydes apparaissant sur son diagramme alors qu'il

était plus courant de raisonner sur la formation d'une mole d'oxyde. Ce choix permet, en considérant les activités de tous les solides égales à 1, de relier l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r G^0(T)$ à la pression partielle en dioxygène à l'équilibre P_{O_2}

$$\Delta_r G^0(T) = RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^*} \right) \quad (10)$$

R étant la constante des gaz parfaits, T la température et P^* la pression de référence. Un diagramme d'Ellingham avec quelques oxydes est présenté Figure 23.

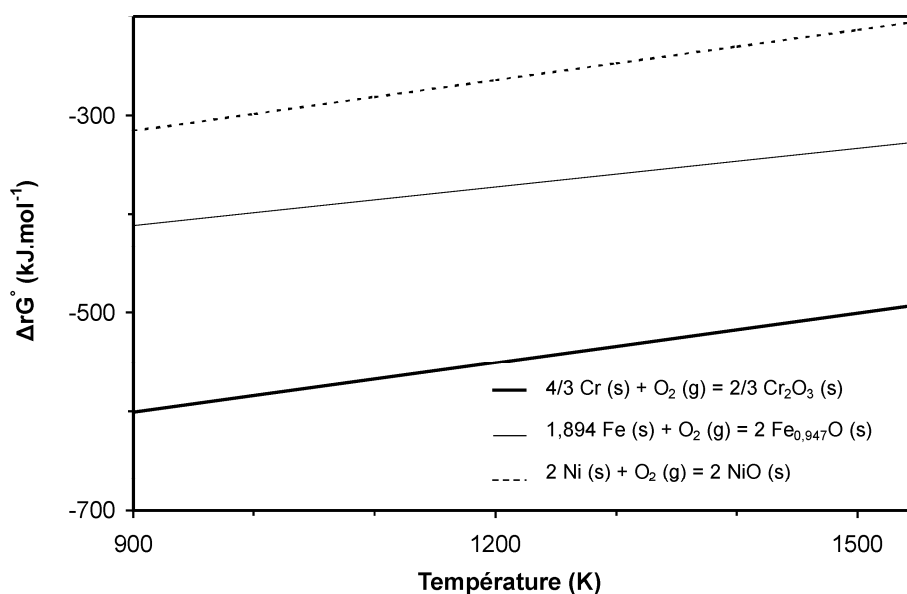
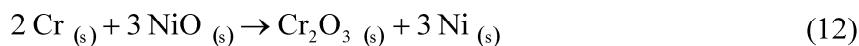
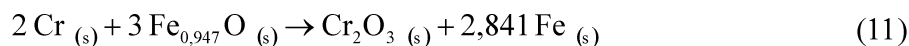


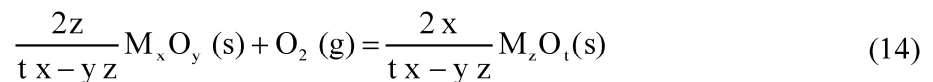
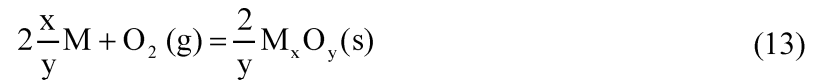
Figure 23 : diagramme d'Ellingham pour Cr_2O_3 , $Fe_{0,947}O$ et NiO

Plus la courbe correspondant à un équilibre se trouve en bas du diagramme d'Ellingham ($\Delta_r G^0$ petits) et plus l'oxyde correspondant est stable. D'après la Figure 23, le chrome est capable de réduire $Fe_{0,947}O$ ou NiO respectivement en fer et nickel selon les réactions (11) (12).



3. Diagrammes pression / température

Les diagrammes de stabilité des oxydes présentent, en fonction de la température et de la pression partielle en dioxygène, les domaines de prédominance des oxydes solides. Pour les construire, il ne faut considérer que les réactions (13) et (14) où M représente un métal et O l'oxygène.



A partir des constantes de réactions K de ces équilibres à la température T , données par les tables thermodynamiques [157] les courbes $\log(P_{O_2}) = f(T)$ sont tracées et conduisent au diagramme de stabilité. L'activité choisie pour le métal doit être indiquée (elle est unitaire pour un métal pur, approchée à la fraction molaire pour un alliage). L'activité de l'oxyde est supposée unitaire. Le diagramme de stabilité des oxydes de fer est présenté à la Figure 24. Ainsi, à 1200 K sous 10^5 Pa de dioxygène, l'oxyde de fer stable est l'hématite.

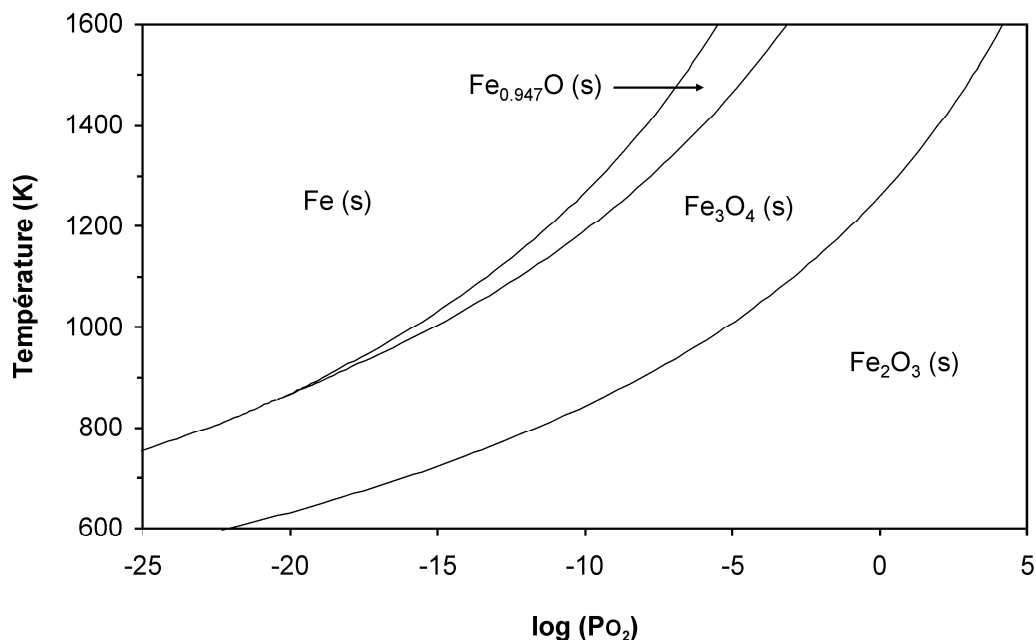


Figure 24 : diagramme de stabilité des oxydes de fer ($a_{Fe(s)} = 1$)

4. Diagrammes de volatilité des oxydes purs à 1200 K

Ces diagrammes sont parfois appelés diagrammes de Kellog [159]. Ils représentent, par exemple, la variation de la pression de vapeur de l'élément M_xO_y où M est un métal et O l'oxygène (y peut être nul) en fonction de la pression partielle en dioxygène à température fixée ou en fonction de la température à pression partielle en dioxygène fixée. Pour des études isothermes, il est plus pratique de considérer la première représentation.

4.1 Oxydes de fer

La construction du diagramme de volatilité des oxydes de fer est présentée ici pas à pas. Il représente, pour une réaction donnée à l'équilibre, l'évolution de la pression partielle d'équilibre de l'élément M_xO_y en fonction de la pression partielle en dioxygène. Dans notre cas, M représente le fer et d'après le Tableau 9 $x = 1$ et $y = 0$. Il n'y a donc que deux espèces gazeuses à considérer : le fer gazeux et le dioxygène gazeux et ces deux espèces sont présentes en tout point du diagramme.

La première étape est de faire le bilan de toutes les réactions faisant intervenir le fer gazeux et le dioxygène et de considérer l'équilibre de formation du fer solide. L'objectif du diagramme de volatilité est de trouver les phases dont la formation est la plus spontanée c'est-à-dire celle dont la variation d'enthalpie $\Delta_r G$ (équation (15)) est la plus grande

$$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\prod_i v_i a_i \right) \quad (15)$$

où

ΔG^0 est la variation d'enthalpie libre associée à l'équilibre considéré

v_i est le coefficient stoechiométrique algébrique du constituant i

a_i est l'activité du constituant i à l'instant considéré

Pour toutes les réactions faisant intervenir le fer gazeux, ces variations d'enthalpies sont exprimées en kJ.mol^{-1} de fer, afin de pouvoir réaliser un comparatif en dehors des situations

d'équilibres. Les données thermodynamiques sont indiquées à l'Annexe 5. Le bilan des réactions possibles est présenté Tableau 11.

L'étape suivante est de trouver une relation entre les pressions partielles à l'équilibre de fer et de dioxygène et la valeur de la pression de vapeur saturante du fer. On utilise pour cela les données des tables thermodynamiques, qui nous permettent de calculer les variations d'enthalpie libre standard des réactions considérées. Les valeurs de ces variations sont indiquées dans le Tableau 11.

Tous les équilibres sont ensuite placés dans un diagramme où, par exemple, l'évolution de la pression partielle en dioxygène est portée en abscisses et celle des oxydes de fer en ordonnées (Figure 25).

Réactions	ΔG°_{1200K} (kJ.mol ⁻¹)	Référence sur la figure
Fe (g) = Fe (s)	-236,534	(16)
Fe (g) + 3/4 O ₂ (g) = 1/2 Fe ₂ O ₃ (s)	-492,147	(17)
Fe (g) + 2/3 O ₂ (g) = 1/3 Fe ₃ O ₄ (s)	-480,651	(18)
Fe (g) + 1/1,894 O ₂ (g) = 1/0,947 Fe _{0,947} O (s)	-433,424	(19)

Tableau 11 : réactions utiles au tracé du diagramme de volatilité du système Fe-O

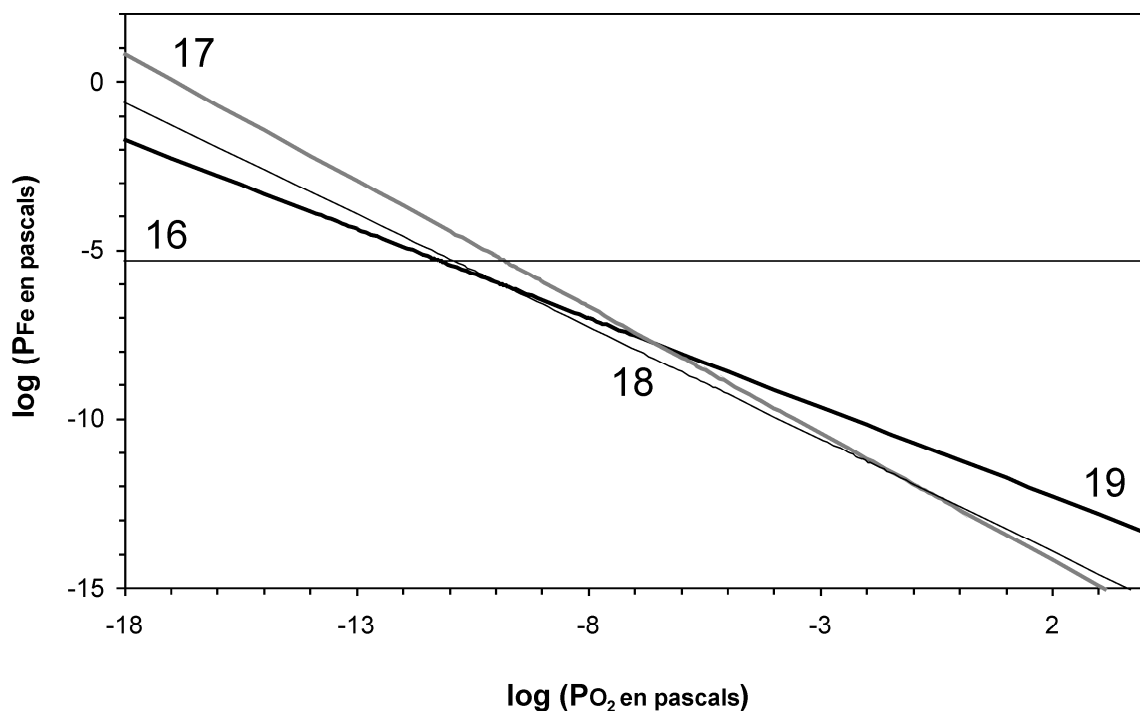


Figure 25 : première étape de la construction : position des équilibres ($a_{Fe(s)} = 1$)

La dernière étape a pour but de sélectionner les réactions. On part d'un mélange fer gazeux/oxygène en fixant une pression partielle, par exemple $P_{O_2} = 10^{-13}$ Pa et on se déplace en pressions partielles en fer croissantes. Le premier équilibre rencontré est l'équilibre (16) qui fait apparaître du fer solide à partir du fer gazeux. Au-dessus de cet équilibre, le fer gazeux se transforme en fer solide et cette transformation est la plus spontanée. Les équilibres (17), (18) et (19) ne sont donc pas à considérer au-dessus de cette droite.

La même procédure s'applique pour une pression partielle en dioxygène de 10^{-11} Pa. Le premier équilibre à retenir est l'équilibre (19) qui forme, à partir du fer gazeux et du dioxygène, de la wüstite $Fe_{0,947}O$ (s). Les suivants ((16), (17) et (18)), moins spontanés, ne sont pas à considérer.

De même, pour une pression partielle en dioxygène de 10^{-3} Pa, on retient l'équilibre (18) qui implique la réaction du fer gazeux et de l'oxygène pour donner la magnétite. Et pour une pression partielle en dioxygène de 100 Pa, le premier équilibre retenu est l'équilibre (17) qui conduit à la formation d'hématite.

Cette sélection aboutit à la Figure 26 où ont été indiquées les domaines de stabilités des phases formées. Ces domaines sont délimités par des verticales qui correspondent aux réactions (20), (21) et (22) (Tableau 12). Compte tenu des conditions expérimentales initiales (560 ppm de dioxygène et $a_{Fe(s)} \approx 0,7$, croix sur la Figure 26), la première phase formée est l'hématite.

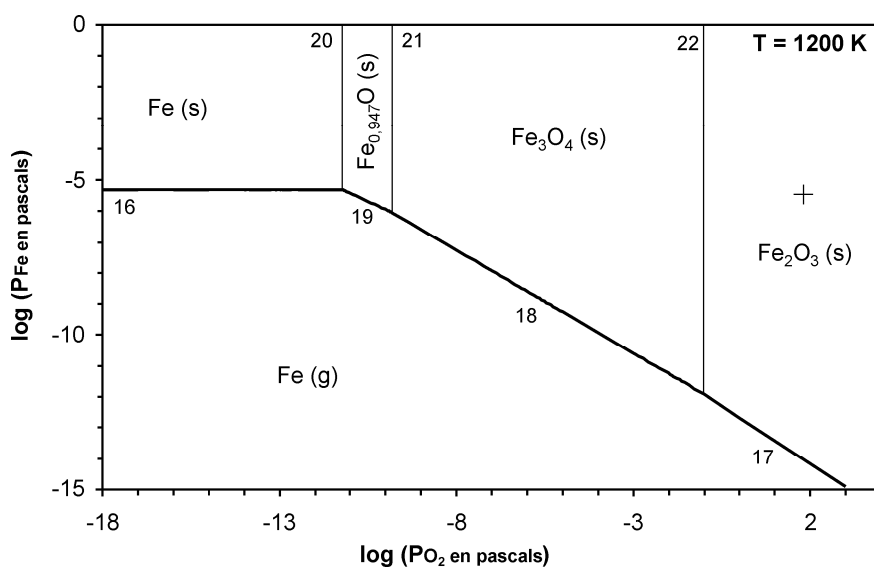


Figure 26 : diagramme de volatilité pour le système Fe-O ($a_{Fe(s)} = 1$)

Réactions	ΔG°_{1200K} (kJ.mol ⁻¹)	Référence sur la figure
$1,894 \text{ Fe (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = 2 \text{ Fe}_{0,947}\text{O (s)}$	-372,909	(20)
$1/0,947 \text{ Fe}_{0,947}\text{O (s)} + 0,394/2,841 \text{ O}_2 \text{ (g)} = 1/3 \text{ Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)}$	-47,227	(21)
$4 \text{ Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$	-137,953	(22)

Tableau 12 : réactions délimitant verticalement les domaines dans le diagramme de volatilité Fe-O

4.2 Oxydes de chrome

Le système Cr-O comporte cinq espèces gazeuses : O_2 (g), Cr (g), CrO (g), CrO_2 (g) et CrO_3 (g). Les équations utiles au tracé du diagramme de volatilité sont donc celles faisant intervenir les couples $(\text{CrO}_x ; \text{Cr (s)})$ et $(\text{CrO}_x ; \text{O}_2)$ avec $x = 0, 1, 2$ et 3 (Tableau 13). Le diagramme de volatilité est tracé à la Figure 27. La verticale, qui délimite le domaine du chrome solide et de la chromine, correspond à la réaction (31). La croix indique les conditions expérimentales initiales (560 ppm de dioxygène et $a_{\text{Cr (s)}} \approx 0,19$). La chromine se forme spontanément.

Réactions	ΔG°_{1200K} (kJ.mol ⁻¹)	Référence
$\text{Cr (g)} = \text{Cr (s)}$	-221,326	(23)
$\text{Cr (g)} + 3/4 \text{ O}_2 \text{ (g)} = 1/2 \text{ Cr}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$	-634,351	(24)
$\text{CrO (g)} = \text{Cr (s)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)}$	-59,166	(25)
$\text{CrO (g)} + 1/4 \text{ O}_2 \text{ (g)} = 1/2 \text{ Cr}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$	-472,191	(26)
$\text{CrO}_2 \text{ (g)} = \text{Cr (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$	117,002	(27)
$\text{CrO}_2 \text{ (g)} = 1/2 \text{ Cr}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 1/4 \text{ O}_2 \text{ (g)}$	-296,023	(28)
$\text{CrO}_3 \text{ (g)} = \text{Cr (s)} + 3/2 \text{ O}_2 \text{ (g)}$	210,060	(29)
$\text{CrO}_3 \text{ (g)} = 1/2 \text{ Cr}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 3/4 \text{ O}_2 \text{ (g)}$	-202,965	(30)
$\text{Cr (s)} + 3/4 \text{ O}_2 \text{ (g)} = 1/2 \text{ Cr}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$	-413,025	(31)

Tableau 13 : réactions utiles au tracé du diagramme de volatilité du système Cr-O

On peut noter que dans ce type de diagramme n'apparaissent que les espèces gazeuses majoritaires [160]. Ainsi, l'espèce CrO (g) n'apparaît pas, ce qui ne signifie nullement qu'elle n'existe pas : simplement, elle n'est jamais l'espèce gazeuse majoritaire. Les lignes en

pointillés indiquent seulement la pression partielle en dioxygène correspondant à un changement de phase gazeuse majoritaire.

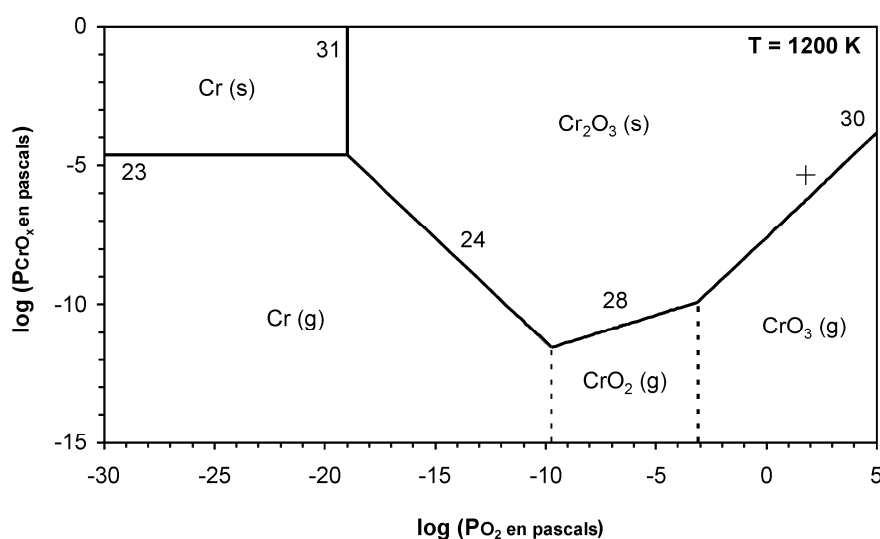


Figure 27 : diagramme de volatilité des oxydes de chrome ne faisant apparaître que les phases gazeuses prédominantes ($a_{Cr(s)} = 1$)

4.3 Oxydes de manganèse

Le diagramme de volatilité des oxydes de manganèse est présenté à la Figure 28. Il se trace selon le même principe que le diagramme de volatilité du fer, les réactions considérées étant indiquées dans le Tableau 14. Les réactions (36), (37) et (38) servent, comme précédemment, à délimiter verticalement les domaines de stabilité des oxydes solides et la croix indique les conditions initiales (560 ppm de dioxygène et $a_{Mn(s)} \approx 0,013$).

Réactions	ΔG°_{1200K} (kJ.mol ⁻¹)	Référence sur la figure
$Mn(g) = Mn(s)$	-121,097	(32)
$Mn(g) + 3/4 O_2(g) = 1/2 Mn_2O_3(s)$	-446,274	(33)
$Mn(g) + 2/3 O_2(g) = 1/3 Mn_3O_4(s)$	-445,330	(34)
$Mn(g) + 1/2 O_2(g) = MnO(s)$	-418,073	(35)
$Mn(s) + 1/2 O_2(g) = MnO(s)$	-296,976	(36)
$MnO(s) + 1/6 O_2(g) = 1/3 Mn_3O_4(s)$	-27,257	(37)
$Mn_3O_4(s) + 1/4 O_2(g) = 3/2 Mn_2O_3(s)$	-2,832	(38)

Tableau 14 : réactions utiles au tracé du diagramme de volatilité du système Mn-O

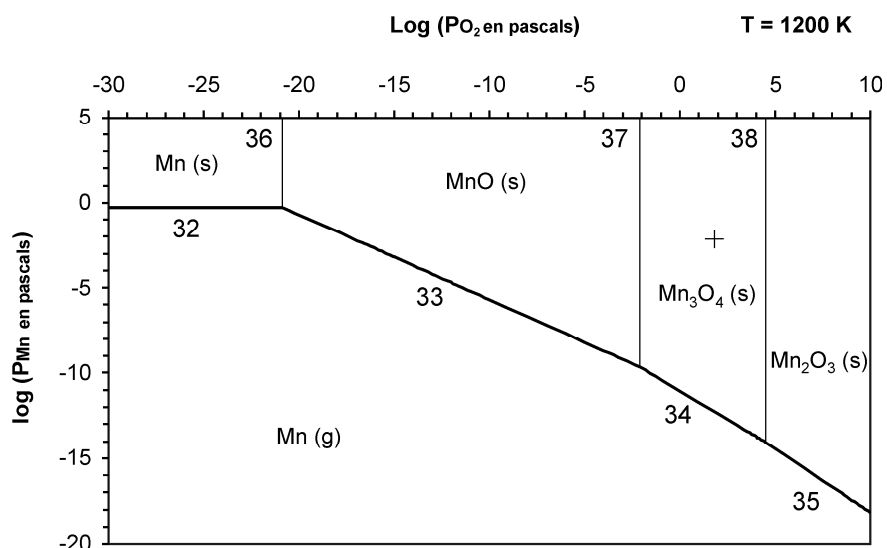


Figure 28 : diagramme de volatilité des oxydes de manganèse à 1200 K ($a_{\text{Mn(s)}} = 1$)

4.4 Oxydes de nickel

Les réactions utiles au tracé du diagramme de volatilité des oxydes de nickel sont indiquées dans le Tableau 15. Le diagramme est présenté à la Figure 29 où l'activité de NiO(s) est prise unitaire : la formation de NiO(s) est spontanée en considérant nos conditions expérimentales ($a_{\text{Ni(s)}} \approx 0,075$).

Réactions	$\Delta G^\circ_{1200\text{K}}$ (kJ.mol ⁻¹)	Référence
Ni (g) = Ni (s)	-251,821	(39)
Ni (g) + 1/2 O ₂ (g) = NiO (s)	-383,979	(40)
Ni (s) + 1/2 O ₂ (g) = NiO (g)	185,019	(41)
NiO (g) = NiO (s)	-317,177	(42)
Ni (s) + 1/2 O ₂ (g) = NiO (s)	-132,158	(43)

Tableau 15 : réactions utiles au tracé du diagramme de volatilité du système Ni-O

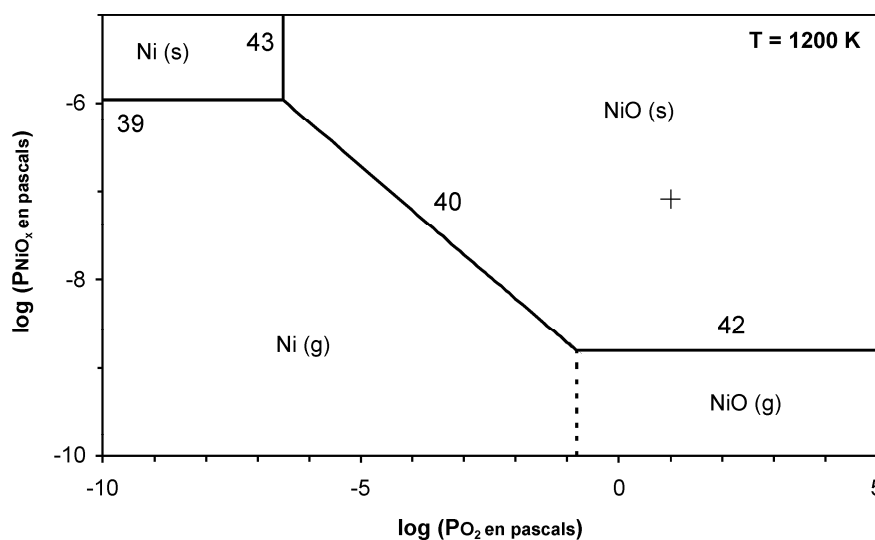
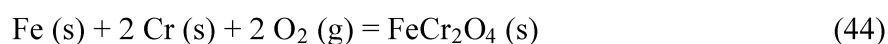


Figure 29 : diagramme de volatilité des oxydes de nickel ne faisant apparaître que les phases gazeuses prédominantes ($a_{\text{Ni (s)}} = 1$)

5. Formation des spinelles

Pour comparer les réactions de formation des phases spinelles, il faut tout d'abord comparer les réactions faisant intervenir une mole de fer (réactions (44), (45) et (46))



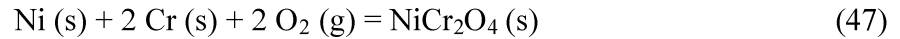
Pour que ces réactions aient lieu, la variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ qui les accompagne doit être négative, aux activités considérées ($a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = a_{\text{NiCr}_2\text{O}_4} = a_{\text{Fe}_2\text{MnO}_4} = a_{\text{Fe}_2\text{NiO}_4} = 1$; $a_{\text{Fe(s)}} \approx 0,7$; $a_{\text{Cr (s)}} \approx 0,19$; $a_{\text{Ni (s)}} \approx 0,075$; $a_{\text{Mn (s)}} \approx 0,013$; $P_{\text{O}_2} \approx 10^{1,8}$ Pa). La réaction favorisée aura la variation d'enthalpie libre la plus élevée.

$$\Delta G_{44}^0(1200\text{K}) = -1055,520 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta_r G_{44}(1200\text{K}) = -871,915 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{45}^0(1200\text{K}) = -415,201 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta_r G_{45}(1200\text{K}) = -316,618 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{46}^0(1200\text{K}) = -329,901 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta_r G_{46}(1200\text{K}) = -239,910 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

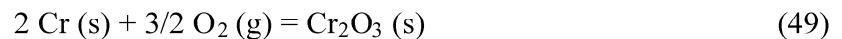
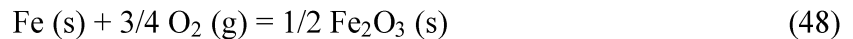
La formation du chromite FeCr_2O_4 (réaction (44)) est donc favorisée pour les réactions faisant intervenir le fer. Il faut maintenant comparer les réactions faisant intervenir le chrome, c'est-à-dire les réactions (44) et (47).



$$\Delta G_{47}^0(1200\text{K}) = -954,956 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta_r G_{47}(1200\text{K}) = -749,067 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Comme $\Delta_r G_{47}(1200\text{K}) > \Delta_r G_{44}(1200\text{K})$, la formation de FeCr_2O_4 est favorisée.

La phase spinelle qui se forme, dans nos conditions expérimentales, est donc FeCr_2O_4 (s). Il est cependant nécessaire que la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation de l'hématite (réaction (48)), phase thermodynamiquement favorisée dans le système Fe-O, ainsi que celle de la formation de chromine (réaction (49), système Cr-O) ne l'emporte pas sur celle de la réaction (44).



$$\Delta G_{48}^0(1200\text{K}) = -255,612 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta_r G_{48}(1200\text{K}) = -196,920 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{49}^0(1200\text{K}) = -826,050 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow \Delta_r G_{49}(1200\text{K}) = -682,760 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Puisque $\Delta_r G_{48}(1200\text{K}) > \Delta_r G_{49}(1200\text{K}) > \Delta_r G_{44}(1200\text{K})$, l'oxyde qui se forme initialement, avec nos conditions expérimentales, est le chromite FeCr_2O_4 .

6. Conclusion de l'approche thermodynamique

Les oxydes se formant sous 10^5 pascals de dioxyde de carbone, à une température de 1200 K et à la surface de l'acier 304L sont :

- tous les oxydes gazeux : CrO , CrO_2 , CrO_3 , NiO ;
- le chromite FeCr_2O_4 ;
- NiO (s) ;
- Mn_3O_4 (s).

CHAPITRE IV
OXYDATION SOUS DIOXYDE DE CARBONE
INDUSTRIEL

1. Cinétiques d'oxydation

L'acier a tout d'abord été chauffé en montée linéaire de température sous 10^5 Pa de dioxyde de carbone statique à une vitesse de $0,083 \text{ K.s}^{-1}$, à partir de la température ambiante et jusqu'à 1500 K (Figure 30). L'oxydation est sensible à partir de 1150 K environ, s'accélère vers 1300 K et devient très rapide à partir de 1400 K. Ce résultat a conduit à réaliser l'étude isotherme entre 1193 K et 1293 K.

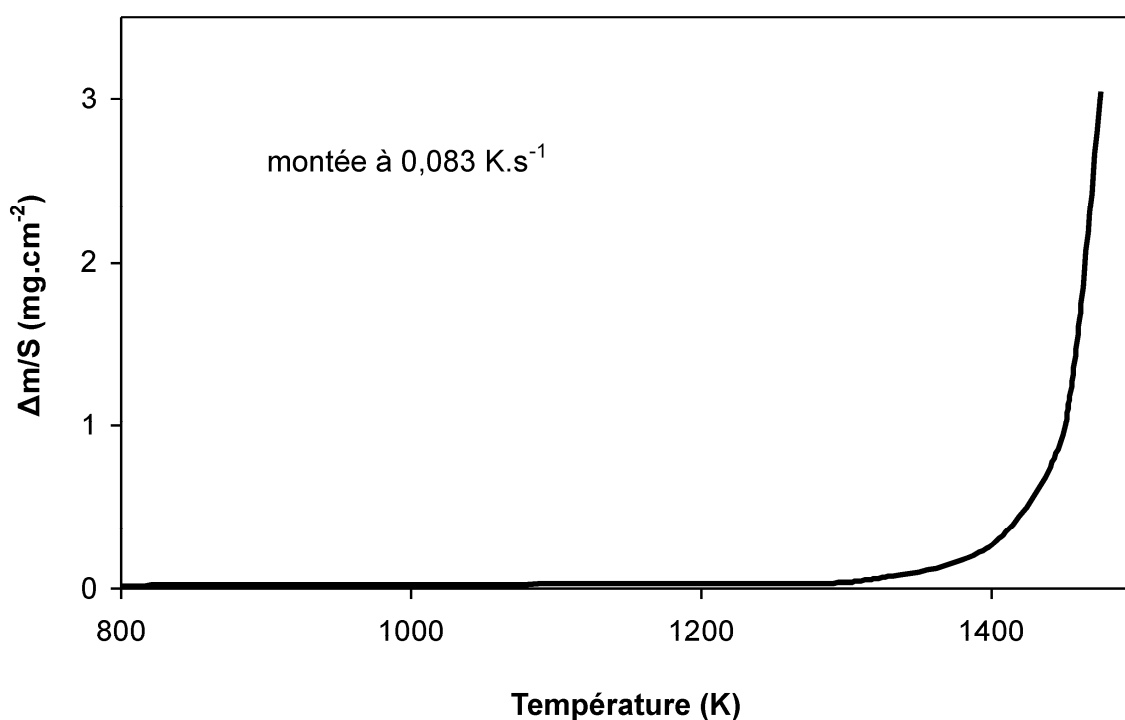


Figure 30 : oxydation de l'acier 304L en montée linéaire de température sous pression atmosphérique de CO_2

Pour une durée de 24 heures sous 10^5 Pa de dioxyde de carbone statique les isothermes ont un aspect régulier avec globalement trois étapes (Figure 31) :

- une courte période accélérée,
- une étape de décélération,
- un « breakaway » suivi d'une partie décélérée.

Le début de l'oxydation, qui est la partie la plus intéressante dans l'objectif de la pré-oxydation des substrats à revêtir est repris à la Figure 32.

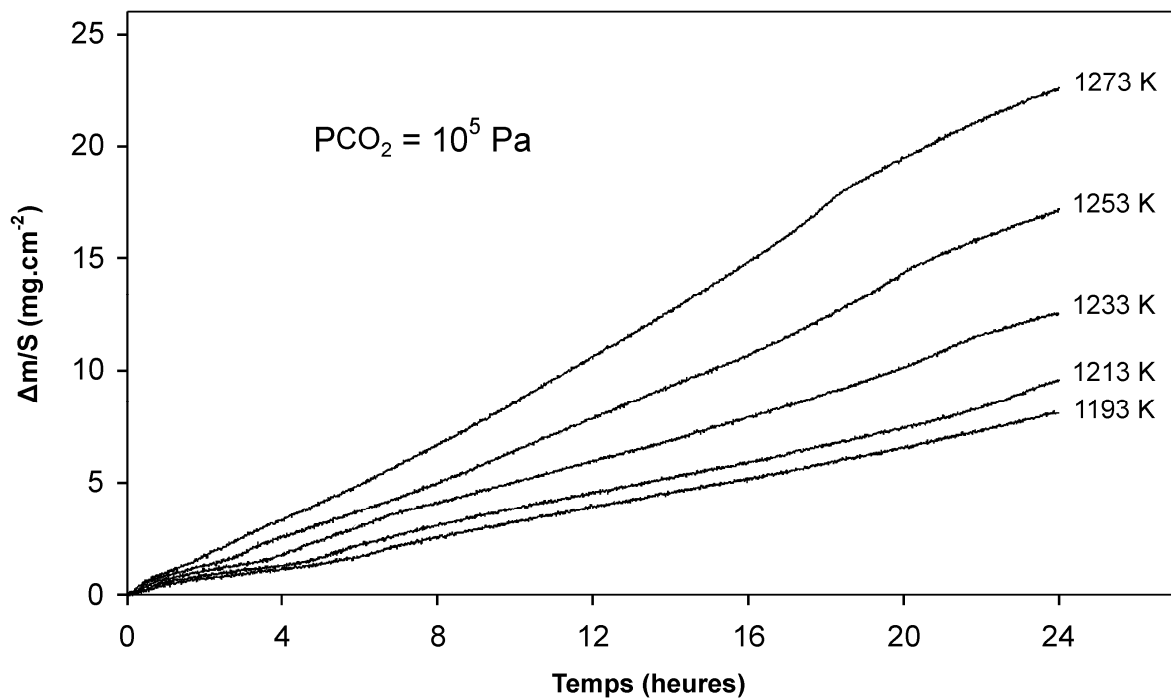


Figure 31 : isothermes d'oxydation de l'acier 304L sous pression atmosphérique de CO_2

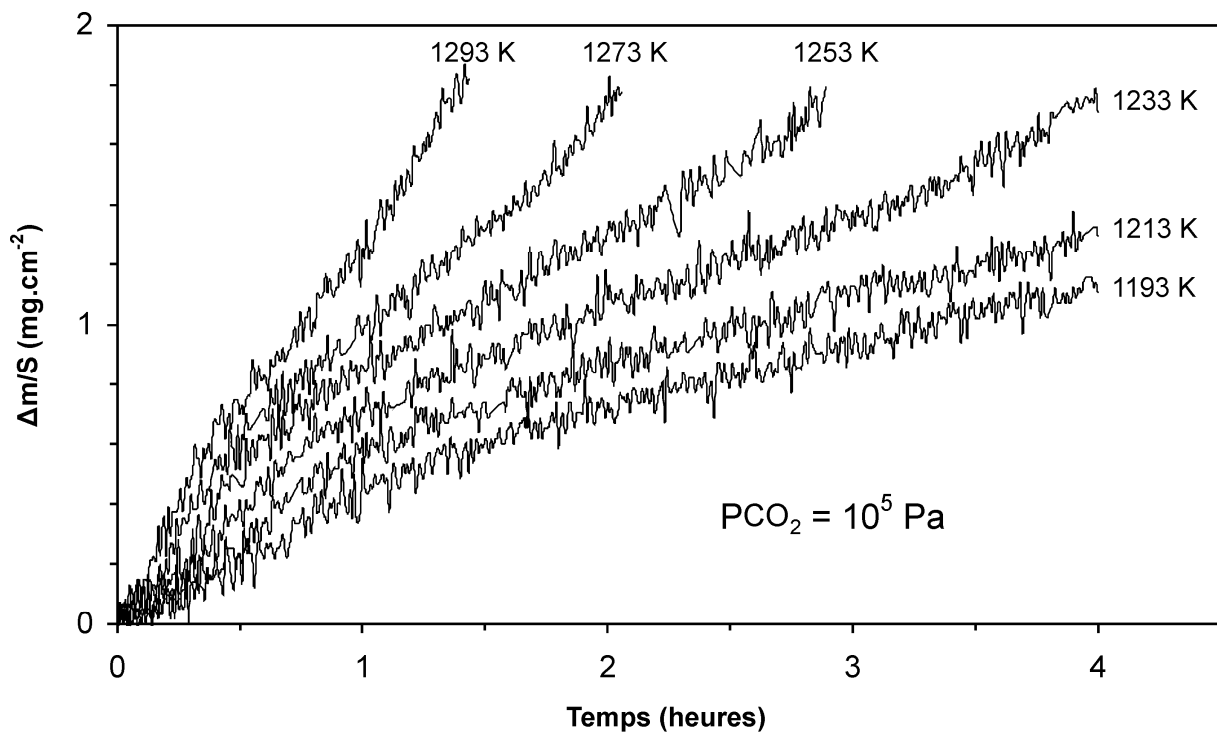


Figure 32 : début des isothermes d'oxydation de l'acier 304L sous pression atmosphérique de CO_2

La reproductibilité de ces réseaux a été testée. Par souci de clarté, seules les expériences à 1193 K et 1273 K sont présentées à la Figure 33. En dessous d'un gain de masse de $1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$ environ, la reproductibilité est très bonne mais médiocre au-delà. Ainsi, les deux

premières étapes définies précédemment sont les seules cinétiquement exploitables de façon rigoureuse.

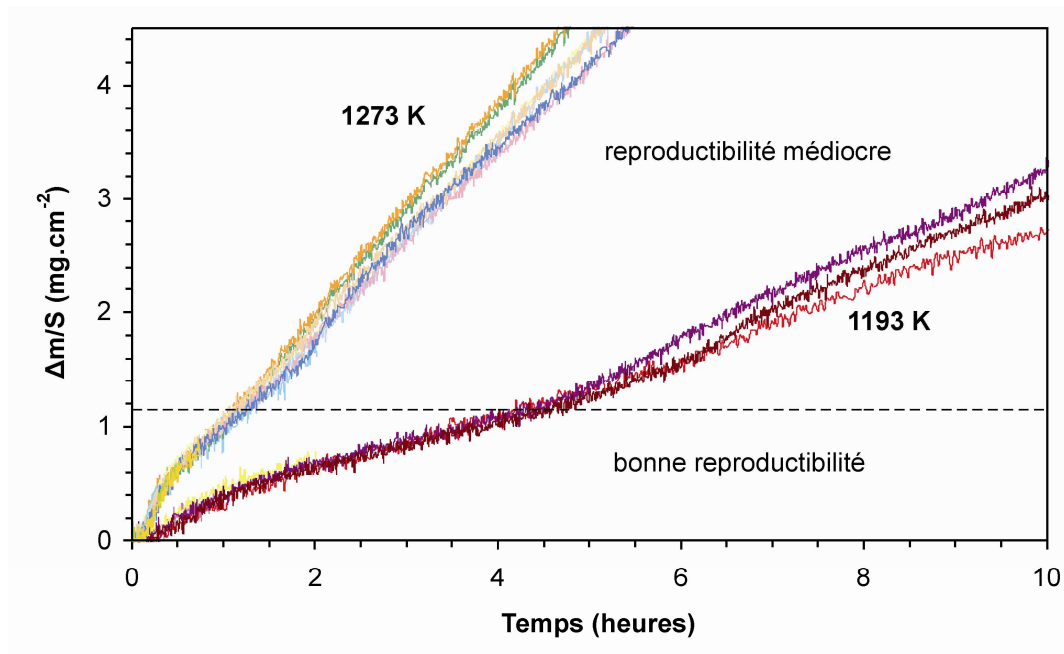


Figure 33 : reproductibilité des isothermes d'oxydation sous pression atmosphérique de CO_2

A 1233 K, l'aspect des isobares est similaire à celui des isothermes avec un départ accéléré suivi d'une décélération et ensuite d'un « breakaway » et d'ondulations comme présenté à la Figure 34, le détail du début étant fourni à la Figure 35.

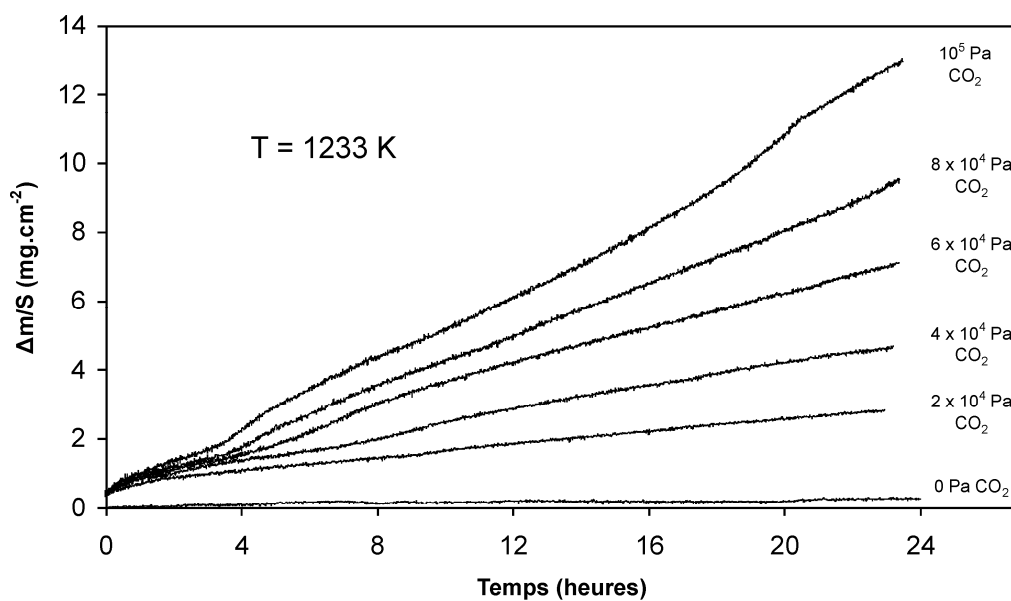


Figure 34 : isobares d'oxydation de l'acier 304L à 1233 K (mélanges CO_2/Ar ; pression totale 10^5 Pa)

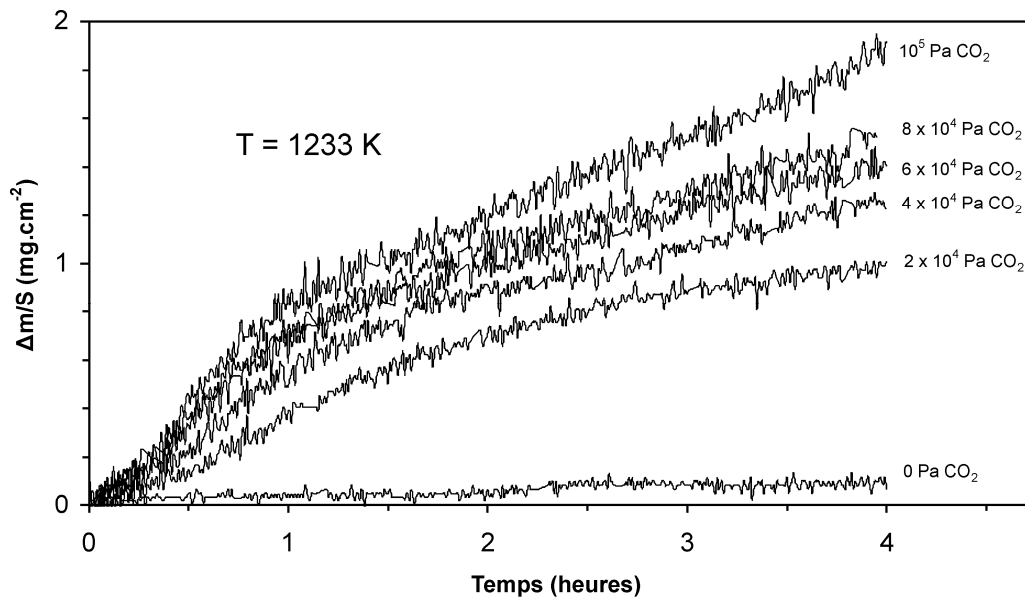


Figure 35 : début des isobares d'oxydation de l'acier 304L à 1233 K (mélanges CO_2 / Ar ; pression totale 10^5 Pa)

2. Caractérisation des couches d'oxydes

2.1 Diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X ont été faites pour trois temps d'oxydation sous 10^5 Pa de CO_2 et des températures comprises entre 1193 K et 1273 K c'est-à-dire pour trois séries d'oxydations à gains de masse croissants (Figures 36, 37 et 38).

La Figure 36 montre le diagramme de diffraction d'échantillons oxydés sous dioxyde de carbone pendant 15 minutes à des températures comprises entre 1193 K et 1273 K. Pendant ces premiers instants, des traces de chromine sont identifiées par leur raie (104) ainsi qu'une phase spinelle. La composition de cette phase spinelle n'a pas pu être déterminée par diffraction des rayons X compte tenu des similarités structurales entre les spinelles susceptibles d'apparaître (Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 , ...). On note aussi l'apparition de traces de phase wüstite pour les deux gains de masse les plus forts ($\Delta m/S \approx 0,20 \text{ mg.cm}^{-2}$ et $\Delta m/S \approx 0,30 \text{ mg.cm}^{-2}$).

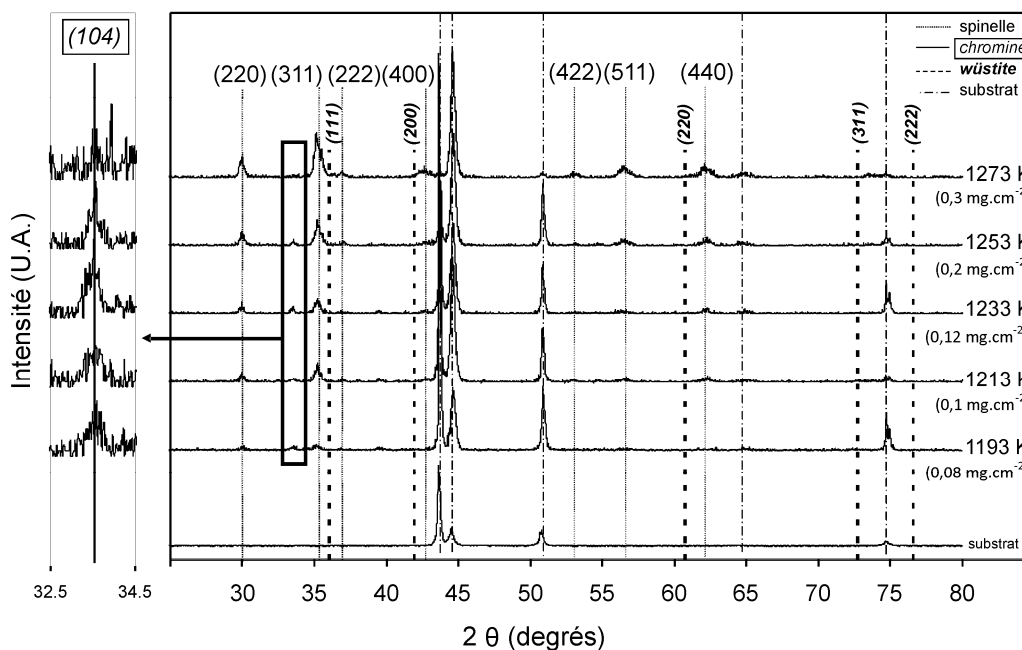


Figure 36 : diffractogrammes d'échantillons oxydés 15 min sous 10^5 Pa de CO_2 montrant la présence de chromine et de spinelles. Les gains de masse correspondants sont indiqués entre parenthèses

La Figure 37 présente les diagrammes de diffraction d'échantillons oxydés une heure sous dioxyde de carbone dans la même gamme de températures. La chromine n'est plus détectée mais la phase spinelle l'est encore et de la wüstite est apparue.

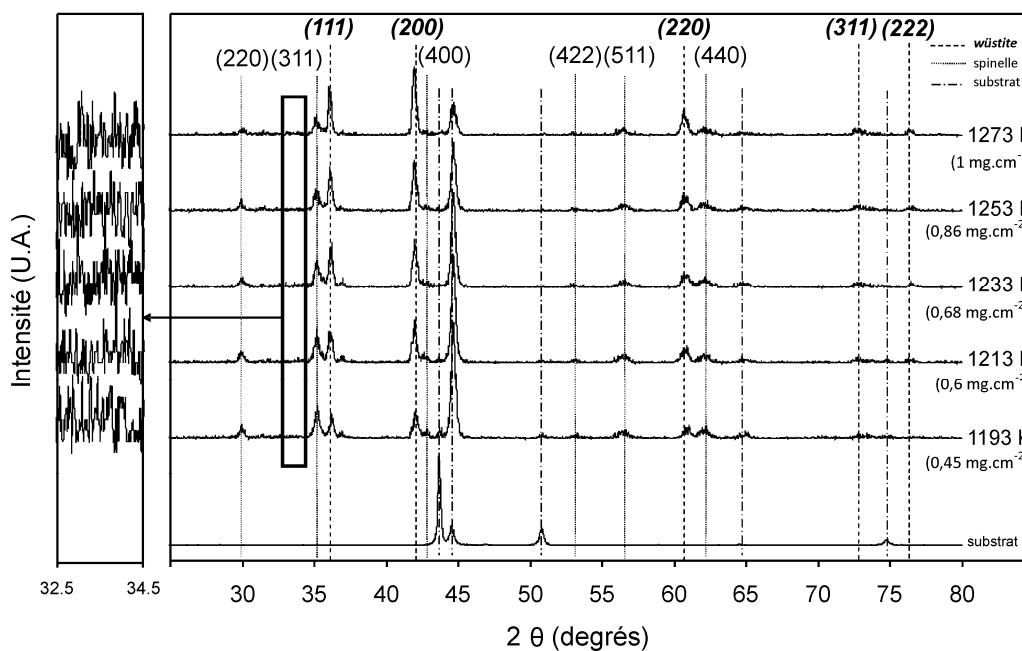


Figure 37 : diffractogrammes d'échantillons oxydés 1 heure sous 10^5 Pa de CO_2 montrant l'absence de chromine et la présence de spinelles et de wüstite. Les gains de masse sont indiqués entre parenthèses.

Sur la Figure 38 on peut voir que la wüstite est encore présente pour des échantillons oxydés pendant deux heures sous dioxyde de carbone à des températures comprises entre 1193 K et 1253 K, en quantité croissante de 1193 à 1233 K. Cependant, pour les températures de 1253 et 1273 K les raies de la wüstite s'estompent, mais il est possible qu'une partie de la couche de wüstite ait ainsi disparu par écaillage avant l'analyse, d'autant que le substrat est à nouveau détecté. La phase spinelle, quant à elle, est toujours bien visible, mais on peut noter un glissement sensible de ses pics vers les grands angles (voir la raie (440)) ce qui signifie que son paramètre de la maille diminue progressivement.

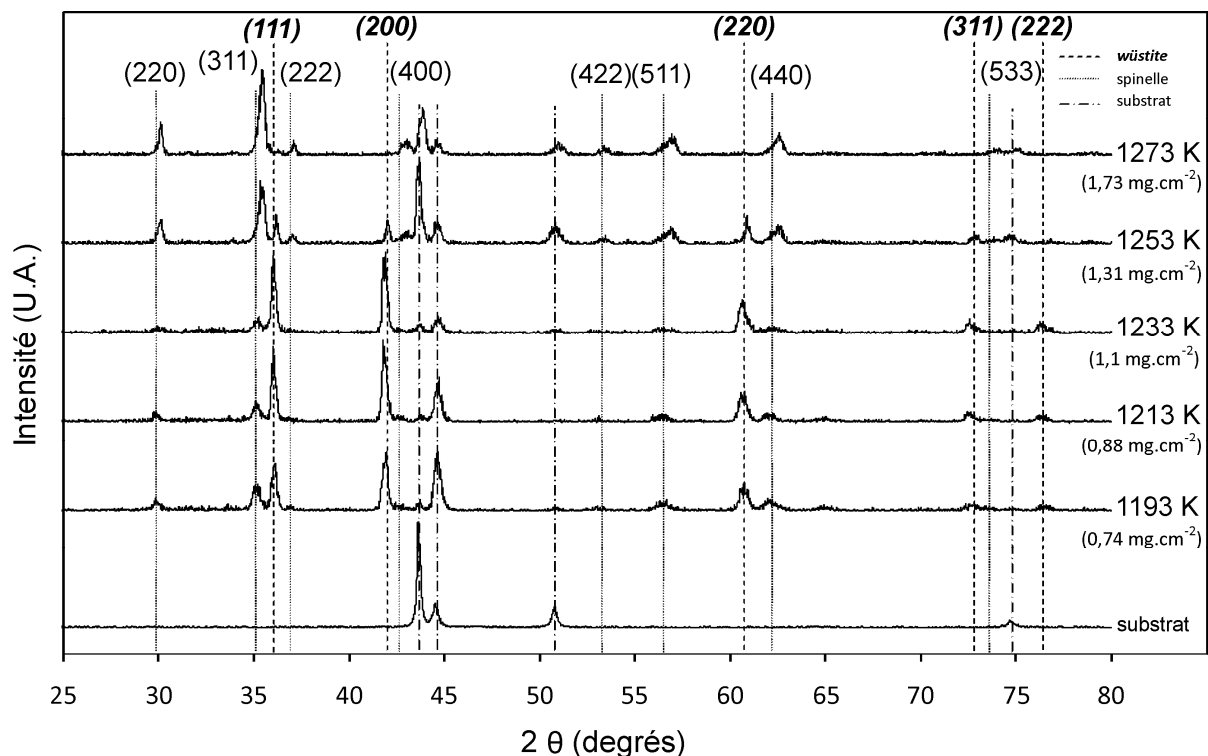


Figure 38 : diffractogrammes d'échantillons oxydés 2 heures sous 10^5 Pa de CO_2 montrant la disparition progressive de la wüstite. Les gains de masse correspondants sont indiqués entre parenthèses

2.2 Analyse par microscopie électronique à balayage

Les images de la surface des échantillons pour différents temps d'oxydation à 1273 K sous dioxyde de carbone montrent une évolution significative de la morphologie. Les vues générales de la Figure 39 montrent qu'après cinq minutes (Figure 39 a) la surface s'est localement recouverte d'oxyde (parties foncées) tandis que de larges zones semblent demeurer intactes (parties claires). Au bout de dix minutes (Figure 39 b) les grandes zones

claires qui ne présentent pas de signe évident d'oxydation sont entourées de zones plus foncées d'oxyde qui semblent délimiter des joints de grains (voir la Figure 16). Après vingt minutes (Figure 39 c) la surface toute entière apparaît comme uniformément recouverte d'oxyde et cet aspect est conservé pour des durées plus longues (i.e. 60 min, Figure 39 d).

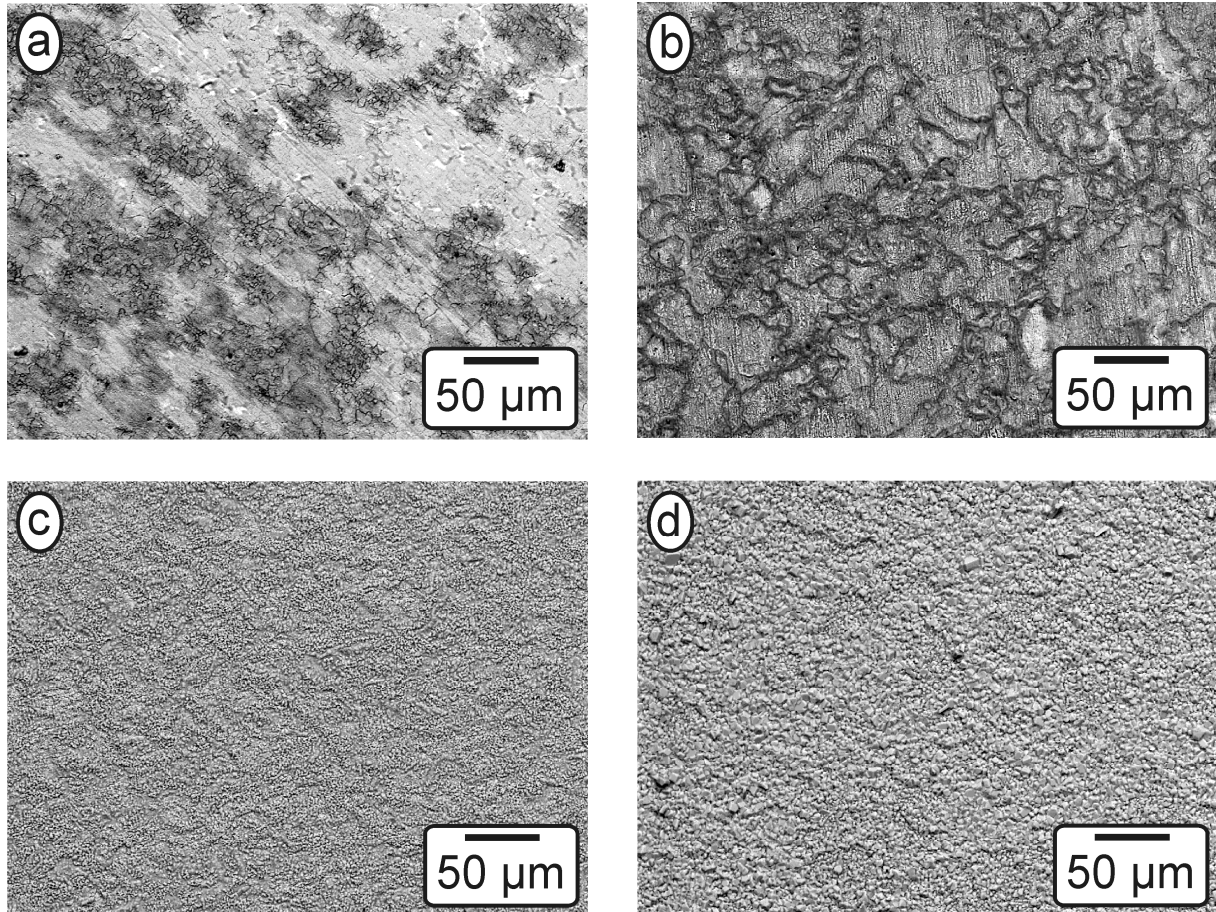


Figure 39 : micrographies MEB de la surface d'échantillons oxydés à 1273 K sous CO_2 pendant
 (a) 5 minutes ($\Delta m/S \approx 0,09 \text{ mg.cm}^{-2}$), (b) 10 minutes ($\Delta m/S \approx 0,18 \text{ mg.cm}^{-2}$),
 (c) 20 minutes ($\Delta m/S \approx 0,42 \text{ mg.cm}^{-2}$), (d) 60 minutes ($\Delta m/S \approx 1 \text{ mg.cm}^{-2}$)

L'examen à plus fort grossissement de la Figure 40 montre un très fort grossissement des grains avec les durées croissantes d'oxydation : leur taille passe d'à peine $1 \mu\text{m}$ à plus de $5 \mu\text{m}$ en cinquante minutes. Les petits germes du début de l'oxydation (Figure 40 a) laissent rapidement la place (Figure 40 b) à des cristaux bien identifiés de deux tailles différentes (petits grains « hexagonaux » submicroniques d'une part, et plus gros grains, de plus de $3 \mu\text{m}$ en général, relativement aplatis). Chacune de ces catégories de grains subit un fort accroissement de taille avec le temps (Figure 40 c et d) et la différence entre les deux catégories de grains s'estompe progressivement.

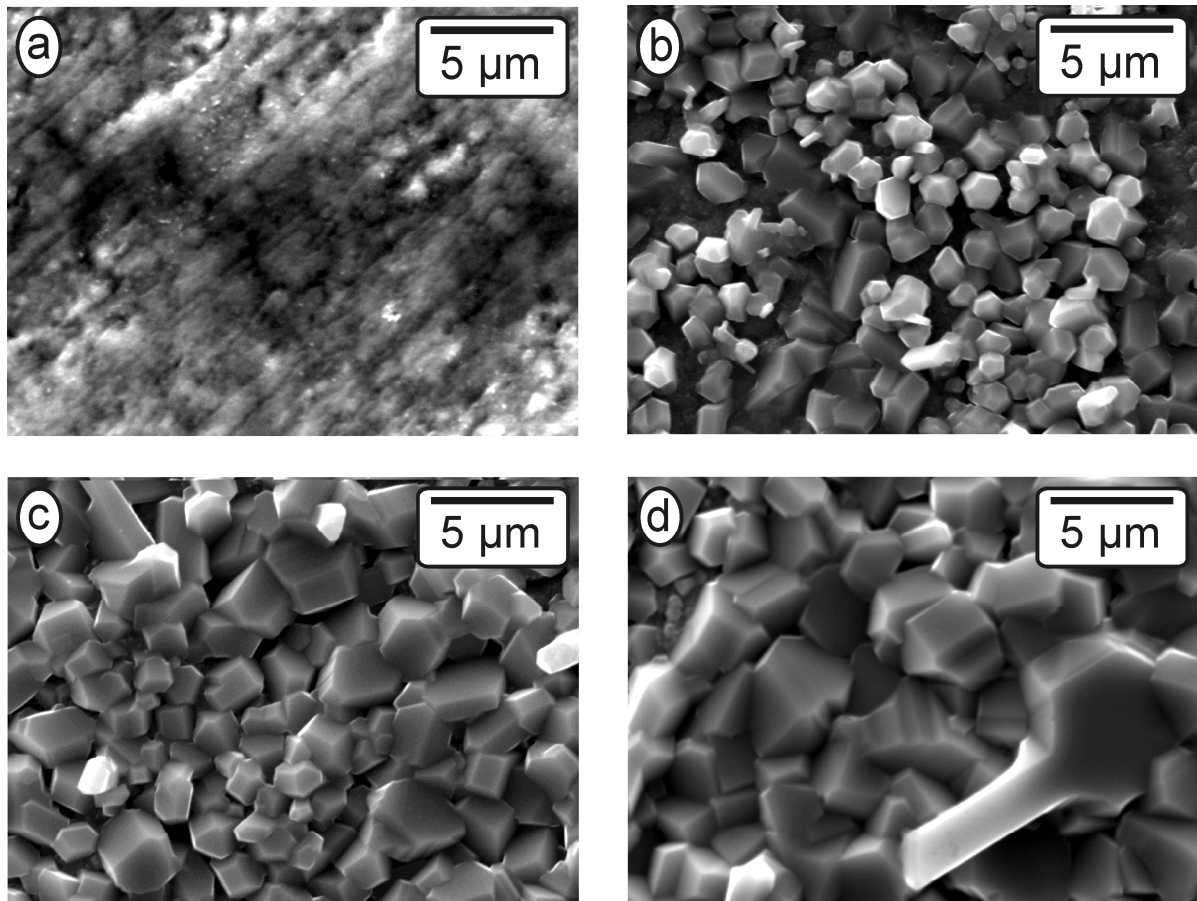


Figure 40 : micrographies MEB de la surface d'échantillons oxydés à 1273 K sous CO_2 pendant
 (a) 10 minutes ($\Delta m/S \approx 0,18 \text{ mg.cm}^{-2}$), (b) 20 minutes ($\Delta m/S \approx 0,42 \text{ mg.cm}^{-2}$),
 (c) 40 minutes ($\Delta m/S \approx 0,80 \text{ mg.cm}^{-2}$), (d) 60 minutes ($\Delta m/S \approx 1 \text{ mg.cm}^{-2}$)

2.3 Microanalyse EDS

On présente ici une série d'images X des surfaces d'échantillons oxydés à des temps croissants à 1273 K. Plus la zone est sombre et moins la concentration en l'élément sélectionné est importante. Dès dix minutes d'oxydation (Figure 41) pour un gain de masse $\Delta m/S$ d'environ $0,18 \text{ mg.cm}^{-2}$, l'oxyde est prioritairement situé dans les zones sombres de la micrographie MEB comme l'indiquent les Figures 41 a (micrographie MEB) et 41 b (image X de l'oxygène), ce qui confirme l'observation de la Figure 39 b. Si on se rapporte à la Figure 16 qui présente la microstructure de l'acier, les cordons d'oxyde semblent effectivement suivre des joints de grains. Le manganèse (Figure 41 c) accompagne l'oxygène et le chrome (Figure 41 f). Au contraire, le nickel (Figure 41 d) et le fer (Figure 41 e) ne sont présents que dans les grandes plaques d'alliage encore non oxydé de façon sensible.

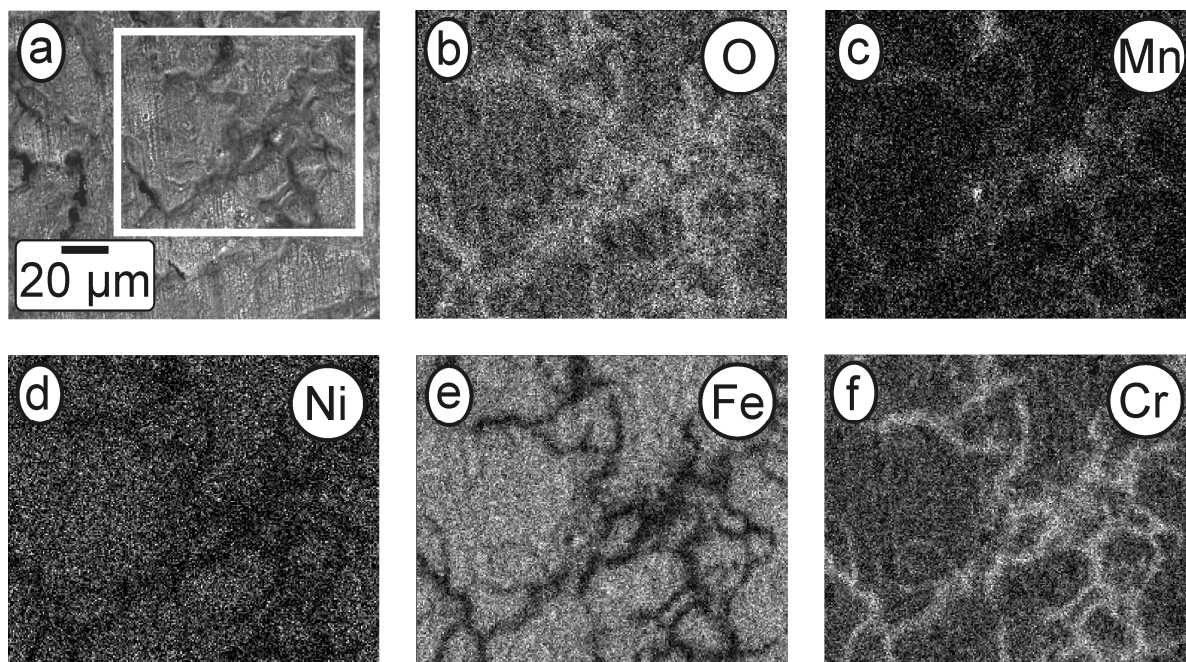


Figure 41 : cartographie X de la surface d'un échantillon oxydé 10 minutes à 1273 K sous CO_2

($\Delta m/S \approx 0,18 \text{ mg.cm}^{-2}$) : (a) cadre délimitant la zone cartographiée

(b) O K_α (c) Mn K_α (d) Ni K_α (e) Fe K_α (f) Cr K_α

Lorsque toute la surface est revêtue d'oxyde, les microanalyses de la zone délimitée à la Figure 42 a correspondant à vingt minutes d'oxydation confirment que l'oxygène apparaît partout (Figure 42 b) ainsi que le manganèse (en très faible quantité, Figure 42 c).

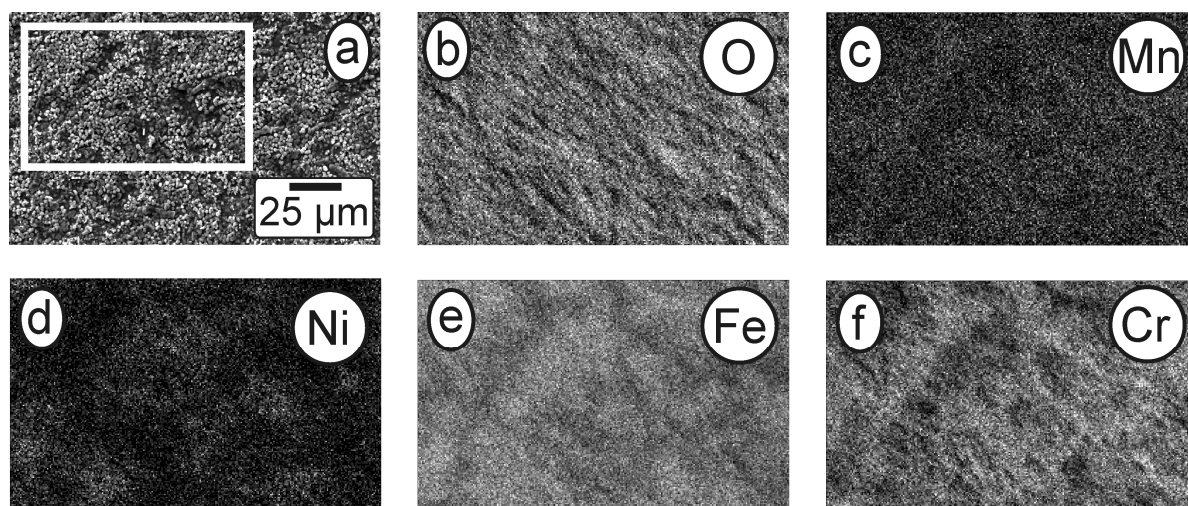


Figure 42 : cartographie X de la surface d'un échantillon oxydé 20 minutes à 1273 K sous CO_2

($\Delta m/S \approx 0,42 \text{ mg.cm}^{-2}$) : (a) cadre délimitant la zone cartographiée

(b) O K_α (c) Mn K_α (d) Ni K_α (e) Fe K_α (f) Cr K_α

Le nickel se repère encore (Figure 42 d), probablement par transparence à travers une fine couche d'oxydes, puisque les diffractogrammes des Figures 36 à 38 ont montré que lui-même ne s'oxydait pas. Le fer et le chrome (respectivement Figure 42 e et f) semblent s'être homogénéisés par rapport aux clichés de la Figure 41, même si l'on peut encore repérer quelques zones plus riches en l'un ou en l'autre, les parties pauvres en fer correspondant aux parties sombres de la micrographie MEB de la Figure 42 a.

Enfin, après une heure d'oxydation la microanalyse X de l'image MEB de la Figure 43 a montre une bonne homogénéité de répartition de l'oxygène à la surface de l'oxyde (Figure 43 b) ainsi que du fer (Figure 43 e). Le manganèse qui était encore visible en faible teneur après vingt minutes d'oxydation semble désormais complètement « dilué » dans l'oxyde de surface (Figure 43 c) de même que le chrome, dont la teneur a fortement baissé, mais qui demeure encore assez présent par place (Figure 43 f). Le nickel (Figure 43 d) n'est plus du tout visible, recouvert complètement par la couche d'oxydes qui le masque à l'analyse.

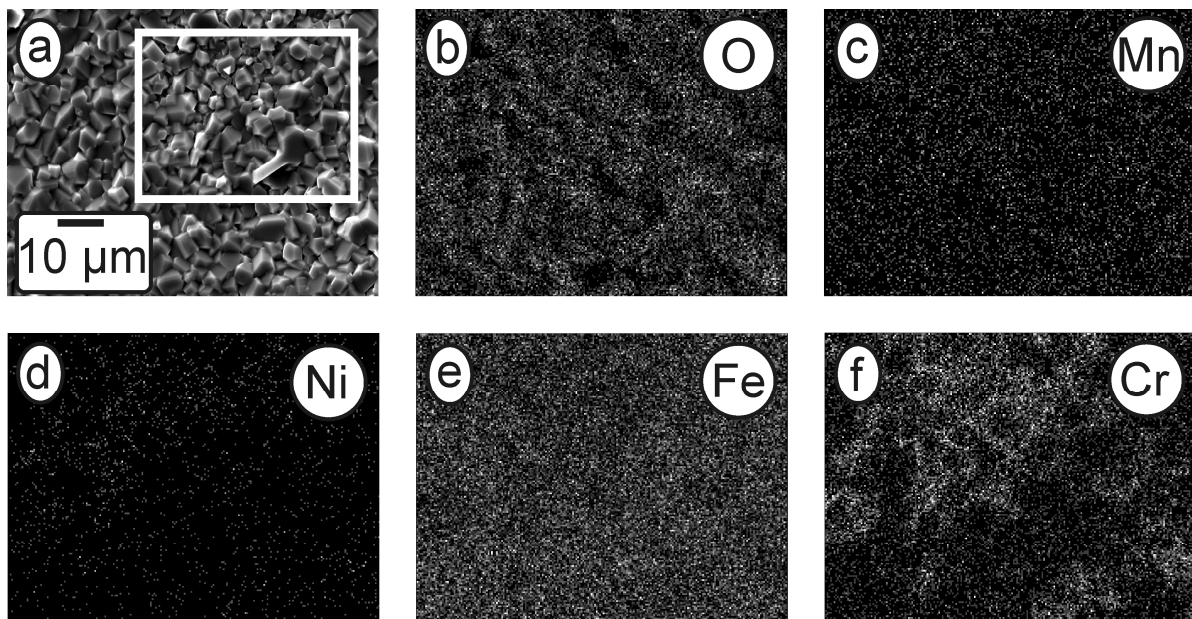


Figure 43 : cartographie X de la surface d'un échantillon oxydé 60 minutes à 1273 K sous CO_2

($\Delta m/S \approx 1 \text{ mg.cm}^{-2}$) : (a) cadre délimitant la zone cartographiée

(b) O K_{α} (c) Mn K_{α} (d) Ni K_{α} (e) Fe K_{α} (f) Cr K_{α}

Les cartographies X en coupe d'un échantillon oxydé quarante minutes à 1193 K sont présentées à la Figure 44. Elles correspondent au début de la partie décélérée des cinétiques

de la Figure 32 ($\Delta m/S \approx 0,3 \text{ mg.cm}^{-2}$). Les images de cette figure révèlent que la zone oxydée possède une structure d'une grande complexité.

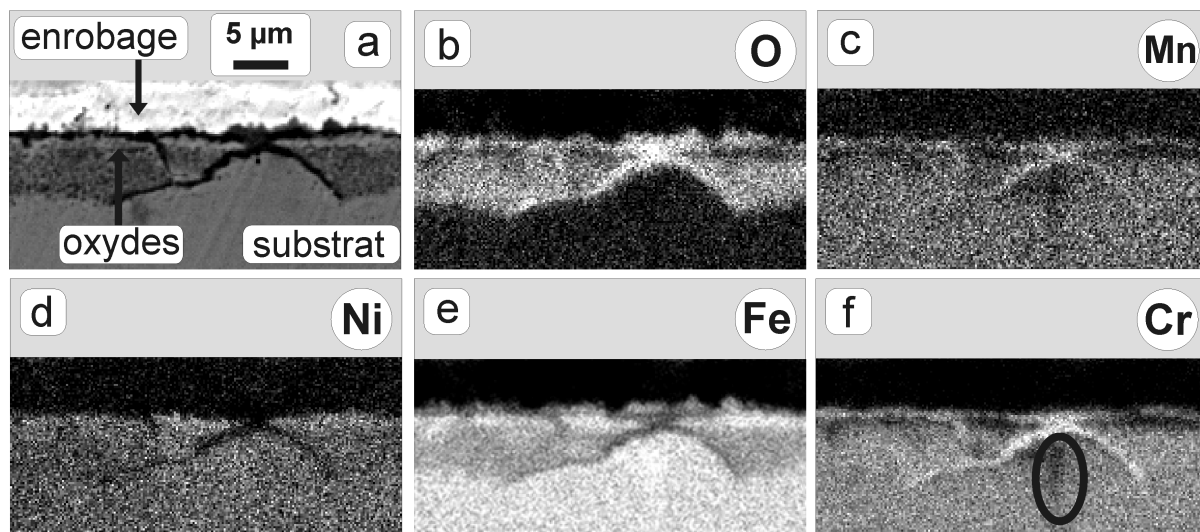


Figure 44 : cartographie X en coupe de l'acier oxydé 40 minutes à 1193 K sous 10^5 Pa de CO_2 ($\Delta m/S \approx 0,3 \text{ mg.cm}^{-2}$) : (a) zone cartographiée (b) O K_α (c) Mn K_α (d) Ni K_α (e) Fe K_α (f) Cr K_α

- 1) Sur la photo MEB de la Figure 44 a apparaissent en foncé une fine couche externe et une autre fine couche interne qui délimitent une zone contenant des oxydes. Ces deux fines couches se rejoignent en un point, au-dessous duquel le substrat semble n'avoir presque pas été oxydé. Au-dessous de la fine couche noire interne se situe une zone contenant de petits pores diffus. Il apparaît ainsi un assez grand contraste entre une interface externe qui est plutôt plane et régulière (aux aspérités cristallines près) et une interface interne très tourmentée. L'épaisseur moyenne de la zone oxydée peut être évaluée à environ $5 \mu\text{m}$.
- 2) L'image X de l'oxygène (Figure 44 b) localise bien la couche oxydée mais elle révèle aussi que les fines zones noires de l'image MEB sont plus riches en oxygène que le reste de la couche : il s'agit donc d'oxydes de composition différentes. Au sein de la couche oxydée, on repère aussi des zones sombres qui montrent l'existence d'une phase métallique y cohabitant avec la phase oxyde.
- 3) Les Figures 44 c et f qui concernent respectivement le manganèse et le chrome montrent que ces éléments accompagnent l'oxygène dans la fine couche noire de l'image MEB (Figure 44 a). Au-dessous de la partie de la couche la plus riche en

chrome et en manganèse se remarque, dans le substrat, une zone verticale très appauvrie en ces deux éléments (entourée sur la Figure 44 f) ainsi que des zones horizontales proches de la surface, elles aussi très appauvrie en ces éléments mais aussi en oxygène (Figure 44 b).

- 4) L'élément fer (Figure 44 e) est présent presque partout, en particulier dans la zone superficielle, sauf sur la couche la plus externe, et sauf dans la fine couche interne riche en chrome et en manganèse. En fait, sa concentration est particulièrement importante dans les zones appauvries en chrome (Figure 44 f) et en manganèse (Figure 44 c). L'absence d'oxygène dans ces zones indique que le fer n'est pas oxydé à l'intérieur de l'alliage.
- 5) Le nickel est resté dans les zones de l'alliage où il était présent initialement. Comme on peut le voir sur la Figure 44 d, il n'est pas « monté » dans la couche oxydée en surface mais il semble aussi avoir été « chassé » par la fine couche noire riche en oxygène, chrome et manganèse.

Ces caractéristiques complexes de la zone oxydée se conservent lorsque la réaction avance. Ainsi, à la même température de 1193 K mais pour 200 minutes au lieu de 40 ($\Delta m/S \approx 1 \text{ mg.cm}^{-2}$, soit vers la fin de la zone décélérée des cinétiques) la couche contenant des oxydes reste d'épaisseur à peine supérieure à 5 μm en moyenne (Figure 45 a). Cette faible différence d'épaisseur comparée à celle de la Figure 44 pour laquelle la prise de masse était pourtant bien inférieure (0,3 mg.cm^{-2} environ) montre que c'est essentiellement la phase métallique, emprisonnée au sein des oxydes, qui s'est oxydée pendant ce temps.

On remarque aussi la netteté accrue de la fine couche interne riche en oxygène (Figure 45 b), en manganèse (Figure 45 c) et en chrome (Figure 45 f) dont l'épaisseur moyenne est d'environ 1 à 2 μm et qui sépare le substrat de la couche oxydée de façon continue. Des pointillés localisent la surface sur les différentes images X : cela permet d'observer que l'extrême surface qui était riche en oxyde de chrome sur la Figure 44 a changé de composition : le fer (Figure 45 e) et l'oxygène (Figure 45 b) sont les seuls éléments qui y sont ici présents quantitativement, tandis que le nickel semble être resté « piégé » entre cette couche externe et la couche interne riche en chrome. Sa teneur relative augmente ainsi dans ces zones superficielles, probablement en raison de la migration des autres constituants de l'alliage initial vers d'autres zones.

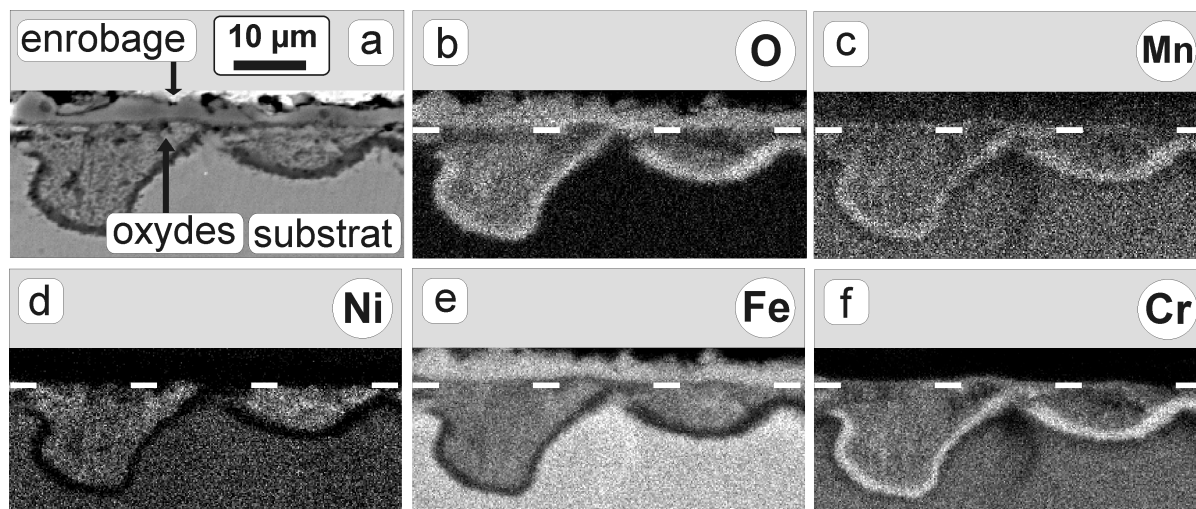


Figure 45 : cartographie X en coupe de l'acier oxydé 200 min à 1193 K sous 10^5 Pa de CO_2
 $(\Delta m/S \approx 1 \text{ mg.cm}^{-2})$: (a) zone cartographiée (b) O K_α (c) Mn K_α (d) Ni K_α (e) Fe K_α (f) Cr K_α

Une dernière série de cartographies est présentée à la Figure 46, toujours à la même température de 1193 K, mais pour une durée d'oxydation encore plus longue (380 min) c'est-à-dire après le breakaway ($\Delta m/S \approx 1,7 \text{ mg.cm}^{-2}$). La couche externe y apparaît comme fragilisée, fracturée même, sans que les dommages ne puissent être imputés à la préparation métallographique (tronçonnage et polissage) du fait de la présence de l'enrobage sous les écailles (Figure 46 a).

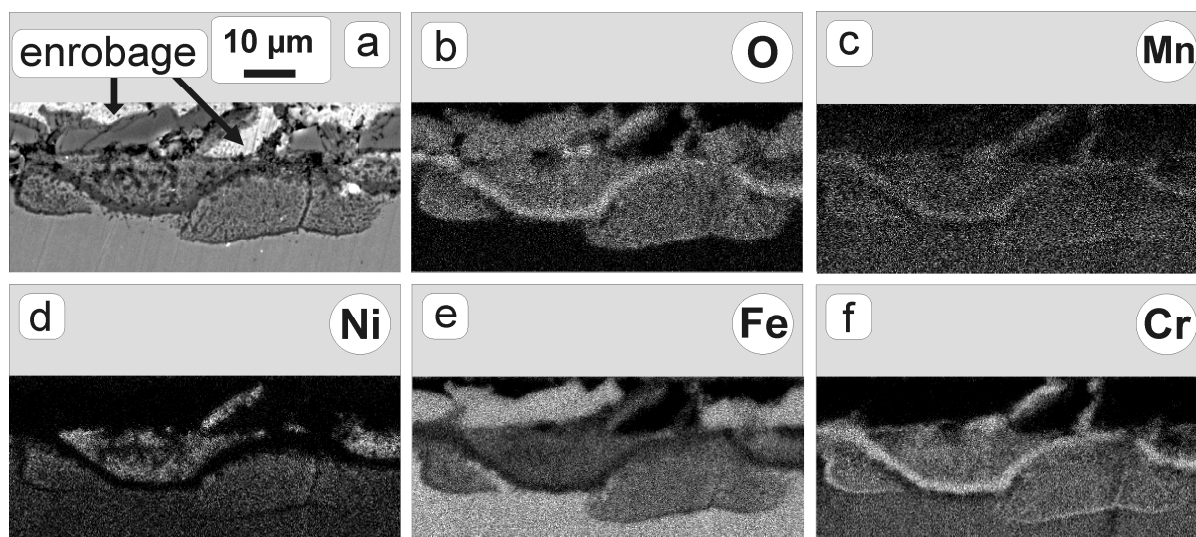


Figure 46 : cartographie X en coupe de l'acier oxydé 380 min à 1193 K sous 10^5 Pa de CO_2
 $(\Delta m/S \approx 1,7 \text{ mg.cm}^{-2})$: (a) zone cartographiée (b) O K_α (c) Mn K_α (d) Ni K_α (e) Fe K_α (f) Cr K_α

Ici, le processus d'oxydation a franchi la couche interne riche en oxygène, chrome et manganèse. On retrouve ainsi plusieurs zones corrodées à l'intérieur de l'alliage avec formation autour d'elles d'une enveloppe riche en oxygène (Figure 46 b), en manganèse (Figure 46 c) et en chrome (Figure 46 f). Le fer (Figure 46 e) a clairement migré vers la couche externe, tandis que le nickel (Figure 46 d) semble ne se comporter que comme spectateur des réactions, toujours emprisonné au milieu des oxydes.

2.4 Observation en coupe au MET

Des lames minces pour l'étude en microscopie électronique à transmission (MET) ont été préparées avec les échantillons pré-oxydés 35 min à 1273 K sous 10^5 Pa de dioxyde de carbone (pour un gain de masse $\Delta m/S \approx 0,75 \text{ mg.cm}^{-2}$). Pour éviter les arrachements de surface lors du tronçonnage, la coupe présentée à la Figure 47 correspond à un échantillon qui a été revêtu d'alumine et qui sera réexaminé plus loin (Chapitre V § 7). On peut y voir, sous le dépôt d'alumine situé en haut de l'image, à droite, des cristaux anguleux. Sous ces cristaux se trouve une zone hétérogène présentant des cristaux noyés dans une matrice, et enfin le substrat acier en bas à gauche. Les cristaux anguleux, observés à la Figure 48 a, ont été analysés par diffraction électronique (Figure 48 b). Il s'agit de la phase P' de la wüstite, comme l'indiquent les taches satellites diffuses selon la rangée b^* du diagramme de diffraction [161].

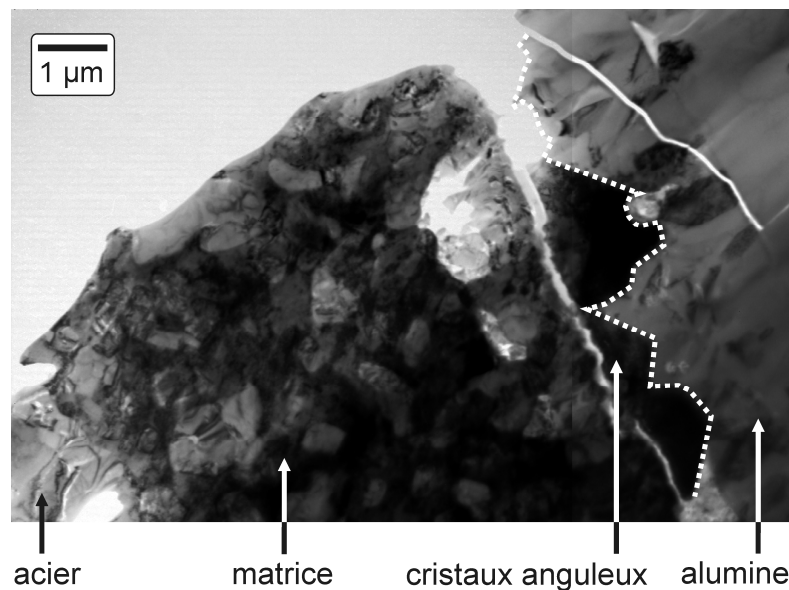


Figure 47 : Observation au MET de la zone interfaciale externe de l'acier 304L oxydé 35 min à 1273 K sous 10^5 Pa de CO_2 ($\Delta m/S \approx 0,75 \text{ mg.cm}^{-2}$)

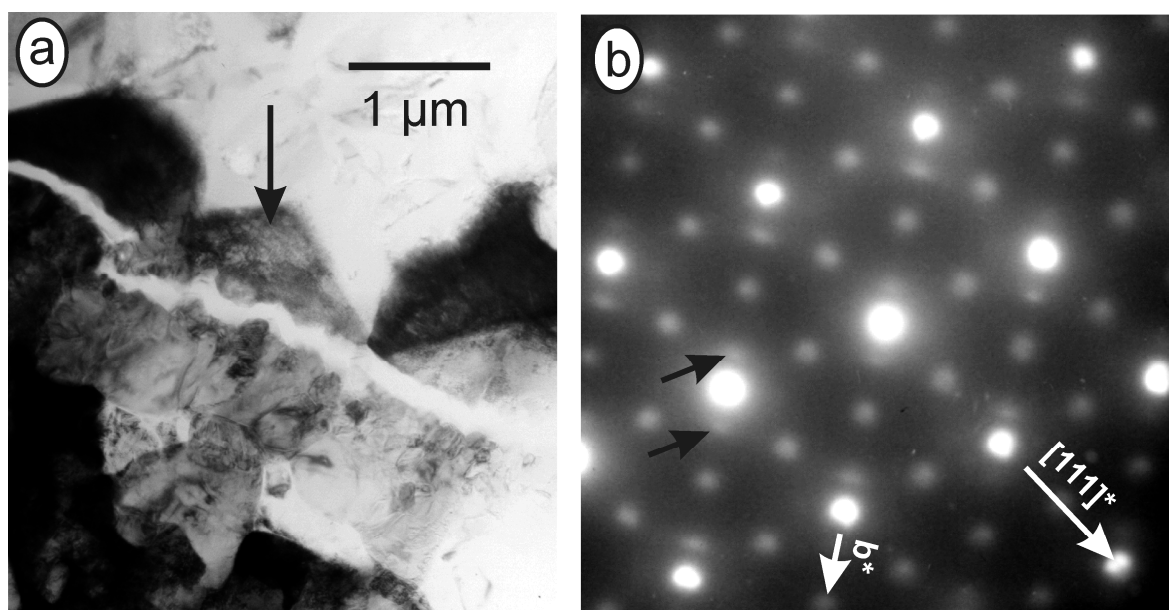


Figure 48 : (a) cristaux anguleux et (b) diagramme de diffraction du cristal fléché en (a), caractéristique de la phase P' de la wüstite orientée selon l'axe de zone $[1\bar{1}0]$

Les pointés EDS réalisés dans la zone hétérogène (Figure 49 a) montrent qu'elle est constituée d'une matrice contenant de l'oxygène, du chrome et du fer (Figure 49 b) avec des inclusions riches en fer et en nickel, ne contenant pas de chrome et très peu oxydées (Figure 49 d). La présence de cuivre est due aux pièces polaires du microscope électronique à transmission et n'est donc pas une caractéristique de l'échantillon. La matrice est identifiée par diffraction électronique comme étant une phase spinelle de paramètre de maille voisin de 0,84 nm (Figure 49 c). Il s'agit du chromite de fer FeCr_2O_4 (fiche JCPDS n° 1-71-4917). Les inclusions correspondent à une structure cubique centrée dont le paramètre de maille est bien plus petit (0,29 nm environ) et qui peut correspondre à du fer alpha (fiche JCPDS n° 6-696) ou à un alliage fer-nickel (fiche JCPDS n° 37-474) (Figure 49 e).

Ces résultats sont en accord avec les constatations faites précédemment. La formation des îlots de fer et de nickel non oxydés serait due au comblement des lacunes de chrome créées dans l'acier suite à l'« aspiration » du chrome vers la phase oxyde, avec pour résultat la création d'îlots résiduels de fer/nickel non oxydés, cette réaction pouvant être notée



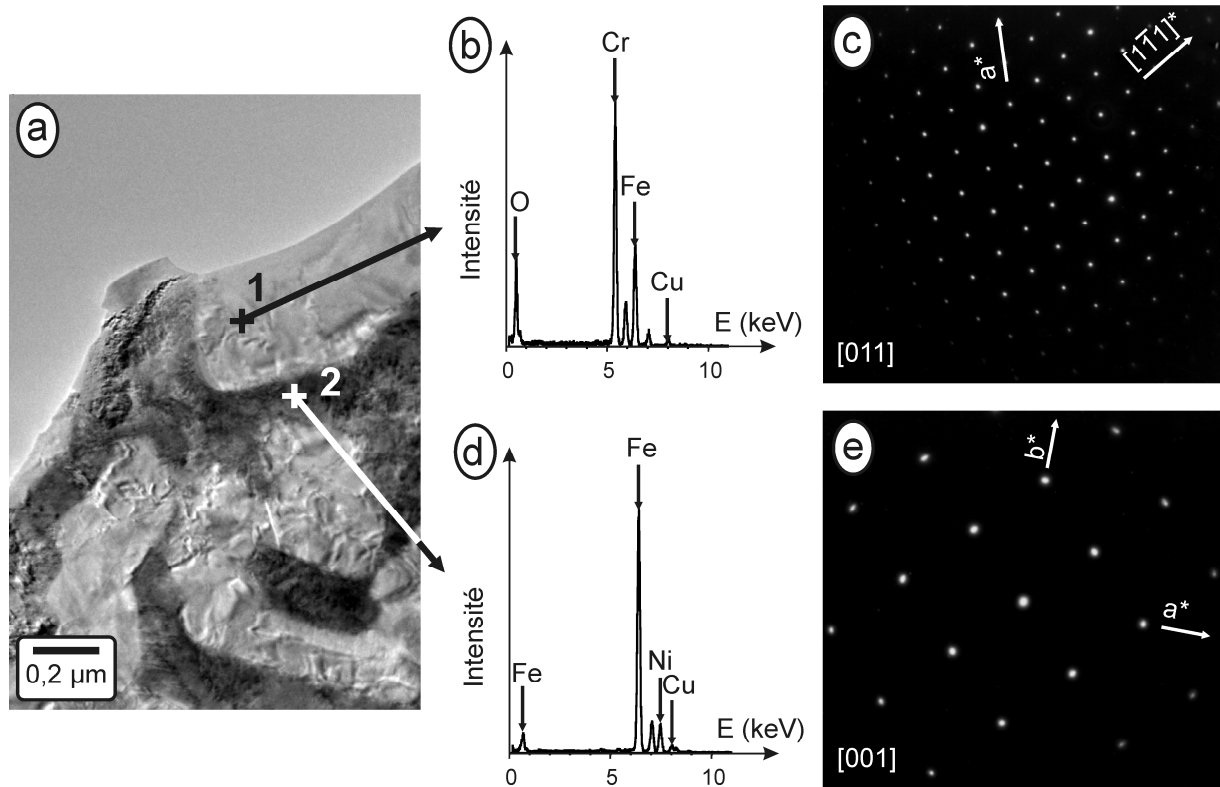


Figure 49 :

- (a) micrographie de la couche hétérogène,
 (b) pointé EDS dans la zone 1 montrant la présence d'oxygène, de chrome, de fer et l'absence de manganèse,
 (c) diagramme de diffraction issu de la zone 1 correspondant à une phase spinelle,
 (d) pointé EDS dans la zone 2 montrant la présence de fer, de nickel et la quasi absence d'oxygène,
 (e) diagramme de diffraction issu de la zone 2 correspondant soit à du fer alpha, soit à un alliage fer-nickel

2.5 Analyse des surfaces par XPS

2.5.1 Surfaces analysées et spectres globaux

Les pièces analysées sont des échantillons non oxydé (Figure 50 a), oxydé une minute à 1273 K sous 10^5 Pa de dioxyde de carbone ($\Delta m/S \approx 0,02 \text{ mg.cm}^{-2}$, Figure 50 b), cinq minutes ($\Delta m/S \approx 0,09 \text{ mg.cm}^{-2}$, Figure 50 c), quinze minutes ($\Delta m/S \approx 0,3 \text{ mg.cm}^{-2}$, Figure 50 d) et une heure ($\Delta m/S \approx 1 \text{ mg.cm}^{-2}$, Figure 50 e). Une croix blanche placée sur chacun des clichés de la Figure 50 indique le centre de la zone d'analyse.

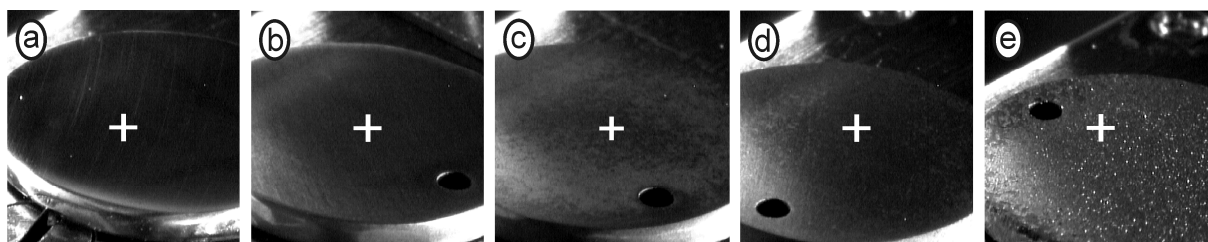


Figure 50 : centre des zones d'analyse sur un échantillon (a) non oxydé et oxydé à 1273 K sous 10^5 Pa de CO_2 pendant (b) 1 min ($\Delta m/S \approx 0,02 \text{ mg.cm}^{-2}$), (c) 5 min ($\Delta m/S \approx 0,09 \text{ mg.cm}^{-2}$), (d) 15 min ($\Delta m/S \approx 0,3 \text{ mg.cm}^{-2}$) et (e) 60 min ($\Delta m/S \approx 1 \text{ mg.cm}^{-2}$)

Les spectres globaux obtenus pour ces différents gains de masse sont présentés au Tableau 16. A la surface de tous les échantillons analysés apparaît du fer (pic 2p de 705 à 730 eV), du manganèse (pic 2p de 638 à 665 eV), de l'oxygène (pic 1s de 528 à 535 eV), et le pic 1s du carbone de 282 à 290 eV. L'intensité des pics de manganèse et de chrome s'accroît au cours des cinq premières minutes d'oxydation (jusqu'à $\Delta m/S \approx 0,09 \text{ mg.cm}^{-2}$) puis il décroît ensuite. Après une heure ($\Delta m/S \approx 1 \text{ mg.cm}^{-2}$), il n'y a plus que des traces de manganèse en surface, et plus du tout de chrome. Le nickel, bien détecté dans l'acier, n'est plus présent en surface des nuances oxydées.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus en microscopie électronique et par radiocristallographie pour les gains de masse inférieurs à $1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$: formation primitive d'oxyde de chrome en surface, accompagné de manganèse, et construction finale d'une couche externe de wüstite. Entre temps, par exemple pour un gain de masse de $0,30 \text{ mg.cm}^{-2}$, la présence simultanée de fer et de chrome à l'extrême surface, avant la formation de la couche de wüstite, commence à éclairer sur la nature de la phase spinelle superficielle identifiée en DRX : il pourrait s'agir du chromite de fer FeCr_2O_4 . Toutefois, il est également possible que l'oxyde de surface soit temporairement biphasé avec coexistence de chromine et de magnétite.

Pour lever cette ambiguïté, des analyses XPS haute résolution ont été entreprises en se focalisant sur les échantillons oxydés à des gains de masse de $0,02$ et $1,00 \text{ mg.cm}^{-2}$.

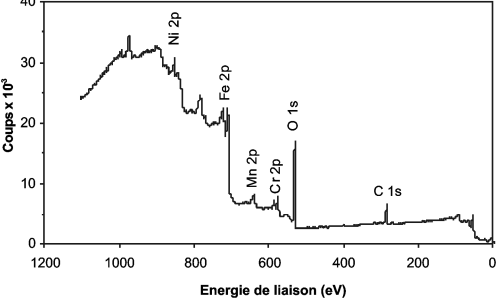
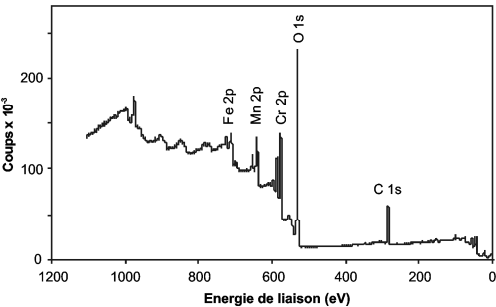
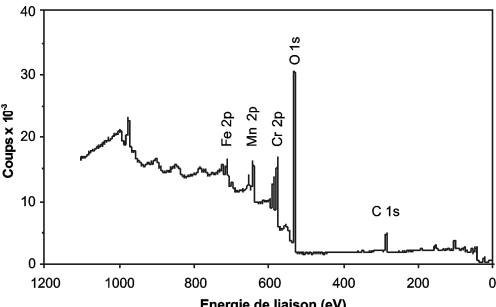
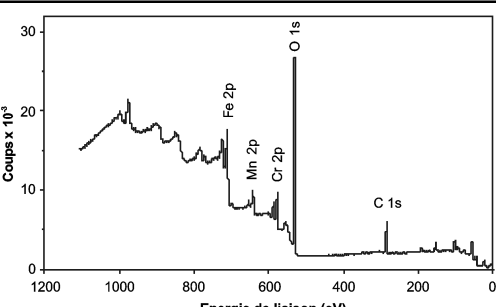
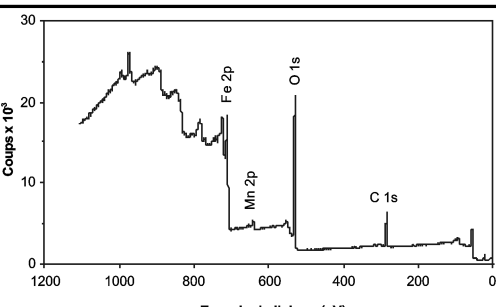
Gain de masse nul	
Gain de masse : 0,02 mg.cm ⁻²	
Gain de masse : 0,09 mg.cm ⁻²	
Gain de masse : 0,30 mg.cm ⁻²	
Gain de masse : 1,00 mg.cm ⁻²	

Tableau 16 : spectres XPS globaux de la surface d'échantillons partiellement oxydés

2.5.2 Spectres haute résolution

2.5.2.1. Spectre du chrome

La déconvolution du profil de l'état $2p_{3/2}$ du chrome pour un gain de masse de $0,02 \text{ mg.cm}^{-2}$ conduit à l'obtention de cinq pics qui permettent de reconstituer finement le profil expérimental (Figure 51). La nécessité du cinquième pic, à $579,4 \text{ eV}$, signifie que le chrome est présent dans un environnement Cr_2O_3 ou NiCr_2O_4 [162].

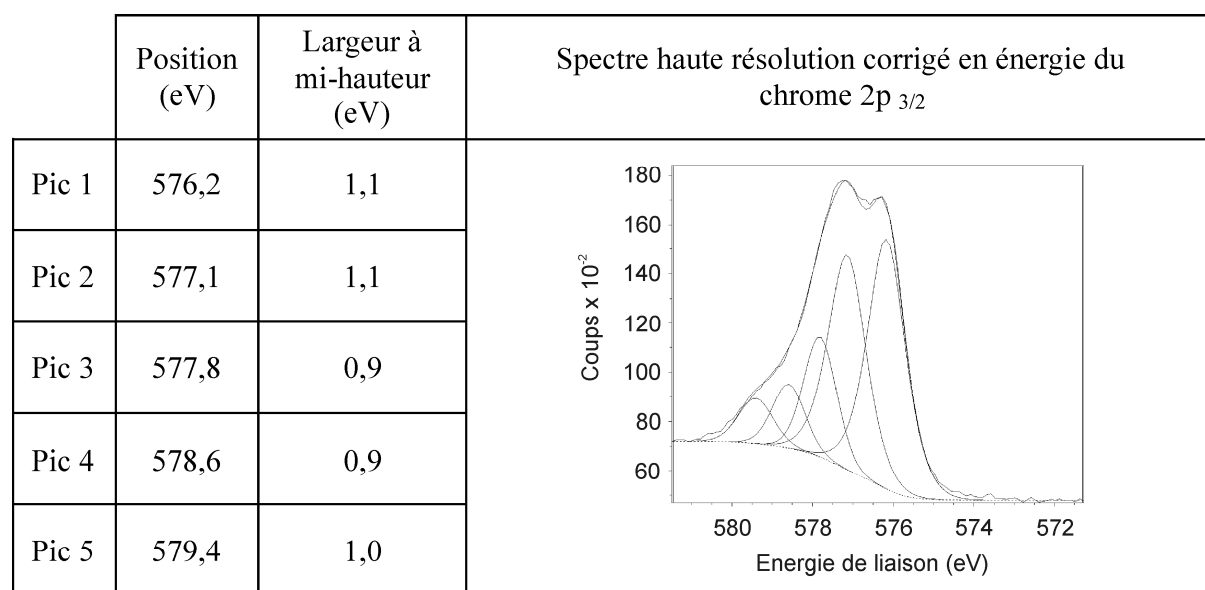


Figure 51 : profil de l'état spectroscopique $2p_{3/2}$ du chrome à la surface de l'acier oxydé ($\Delta m/S \approx 0,02 \text{ mg.cm}^{-2}$) montrant la présence de Cr^{3+}

Or, l'analyse haute résolution n'a pas révélé de nickel à la surface de l'échantillon : au début de l'oxydation, la surface contient donc de la chromine que, d'ailleurs, la DRX avait déjà bien identifiée (cf. Figure 36).

On retrouve ce même type de spectre pour des gains de masse plus importants, et tant qu'on y trouve du chrome (voir en annexe 2 les déconvolutions des autres profils), ce qui montre que le chrome présent en surface l'est toujours sous forme de chromine et non de chromite.

2.5.2.2. Spectre du fer

La Figure 52 présente le spectre obtenu pour l'état spectroscopique 2p du fer pour un gain de masse de $0,02 \text{ mg.cm}^{-2}$, et sa déconvolution. On identifie ainsi les états Fe^{2+} et Fe^{3+} (voir annexe 2).

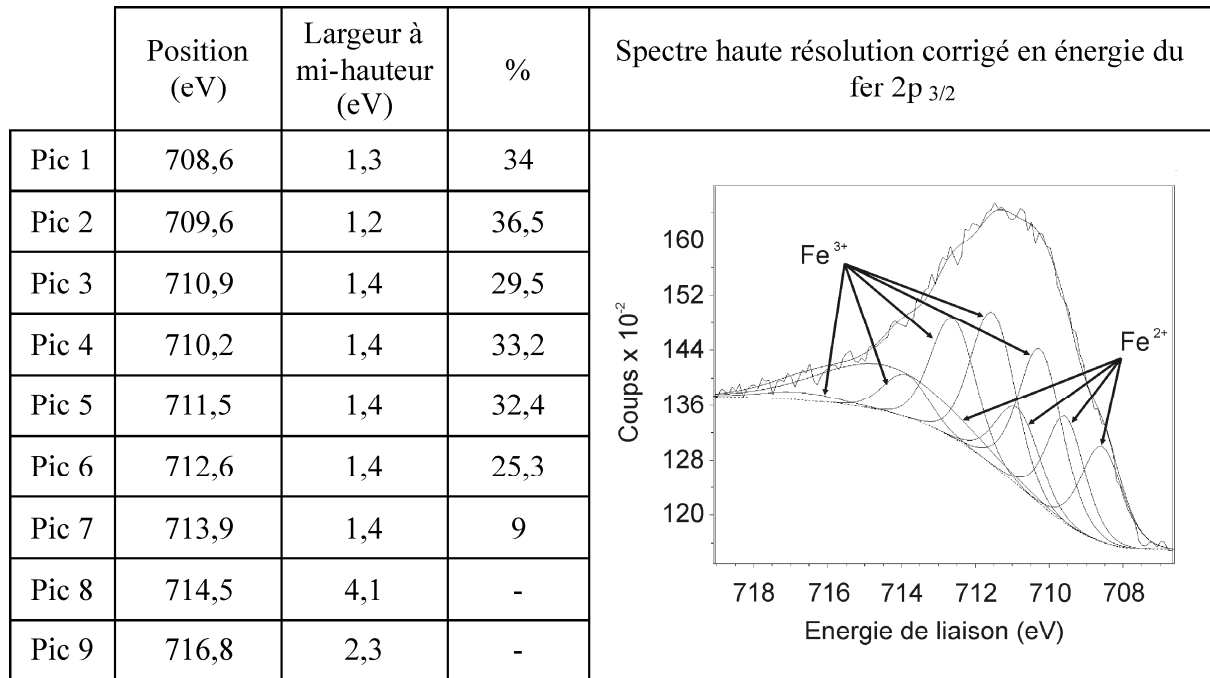


Figure 52 : profil de l'état spectroscopique 2p_{3/2} du fer à la surface de l'acier oxydé ($\Delta m/S \approx 0,02 \text{ mg.cm}^{-2}$) montrant la présence de fer sous ses deux formes oxydés (Fe^{2+} et Fe^{3+})

Ce type de spectre se retrouve de façon quasi-identique pour les avancements ultérieurs de la réaction. Ils sont présentés en annexe 2.

Le Tableau 17 récapitule les caractéristiques de tous les pics de déconvolution pour les multiplets des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} (position, largeur à mi-hauteur indiquée entre crochets et proportion, en italique). Il indique aussi les valeurs obtenues sur de la wüstite stœchiométrique et de la magnétite, en utilisant le même type de spectromètre, par Grosvenor et al. [163]. Les profils expérimentaux sont parfaitement reconstitués à l'aide de ces multiplets et l'environnement chimique des cations est sensiblement le même tout au long de l'oxydation comme en témoignent les faibles variations de position, comprises dans la marge d'erreur de $\pm 0,2 \text{ eV}$ (Tableau 17).

		Multiplet Fe ²⁺			Multiplet Fe ³⁺				Pics satellites		
		Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4	Pic 5	Pic 6	Pic 7	Pic 8	Pic 9	Pic 10
Gain de masse (mg.cm ⁻²)	0,02	708,6 [1,3] <i>34,0</i>	709,6 [1,2] <i>36,5</i>	710,9 [1,4] <i>29,5</i>	710,2 [1,4] <i>33,2</i>	711,5 [1,4] <i>32,4</i>	712,6 [1,4] <i>25,3</i>	713,9 [1,4] <i>9,1</i>	714,5 [4,1]	716,8 [2,3]	-
	1	708,6 [1,2] <i>31,4</i>	709,6 [1,2] <i>39,6</i>	710,8 [1,4] <i>29,0</i>	710,4 [1,4] <i>30,4</i>	711,5 [1,4] <i>31,1</i>	712,6 [1,4] <i>24,3</i>	713,7 [1,4] <i>14,2</i>	715,0 [2,0]	716,6 [1,5]	718,5 [1,9]
Fe ₃ O ₄ [163]		708,3 [1,2] <i>41,6</i>	709,3 [1,2] <i>43,2</i>	710,4 [1,4] <i>15,2</i>	710,2 [1,4] <i>34,9</i>	711,3 [1,4] <i>31,8</i>	712,4 [1,4] <i>22,6</i>	713,6 [1,4] <i>10,8</i>			
FeO [163]		708,4 [1,4] <i>35,2</i>	709,7 [1,6] <i>43,7</i>	710,9 [1,6] <i>21,1</i>							

Tableau 17 : récapitulatif de la position des pics de déconvolution obtenue à partir de considérations théoriques (première valeur, en eV), de la largeur à mi-hauteur de ces pics (entre crochets ; en eV) et de leur proportion au sein du multiplet (en italique, %)

Cette observation confirme l'absence de chromite à la surface de l'échantillon puisque le chrome, présent pour de faibles gains d'oxydation, est absent de la surface pour un gain de masse de 1 mg.cm⁻².

Ainsi, dans les premiers instants, à l'interface solide/gaz, l'oxyde de fer formé est constitué de germes de wüstite fortement déficitaire en fer et très proche de la magnétite. Par la suite, lorsque se forme la couche superficielle de wüstite ($\Delta m/S \geq 0,20$ mg.cm⁻²), de la magnétite est présente en surface, et la phase spinelle identifiée en DRX comprend donc de la magnétite. Il convient de noter que ceci ne contredit pas l'existence simultanée d'une phase type chromite, issue de la réaction en phase solide entre la chromine et la wüstite : simplement cette dernière réaction ne se produit pas en surface.

2.6 Marqueur de platine

Les cartographies en coupe d'un échantillon préalablement marqué au platine (cf Chapitre III.6) puis oxydé 200 min sous 10^5 Pa de dioxyde de carbone à une température de 1193 K sont présentées à la Figure 53 où la surface initiale de l'acier est repérée par des pointillés. La peinture de platine (Figure 53 c) à été recouverte par la couche externe riche en fer (Figure 53 e), et en oxygène (Figure 53 b) et qui ne contient ni nickel (Figure 53 d), ni chrome (Figure 53 f). Ceci prouve

1. que la couche oxydée externe s'est construite à partir de l'extérieur par diffusion centrifuge du fer ;
2. qu'au contraire la formation des oxydes contenant du chrome implique une diffusion centripète d'oxygène.

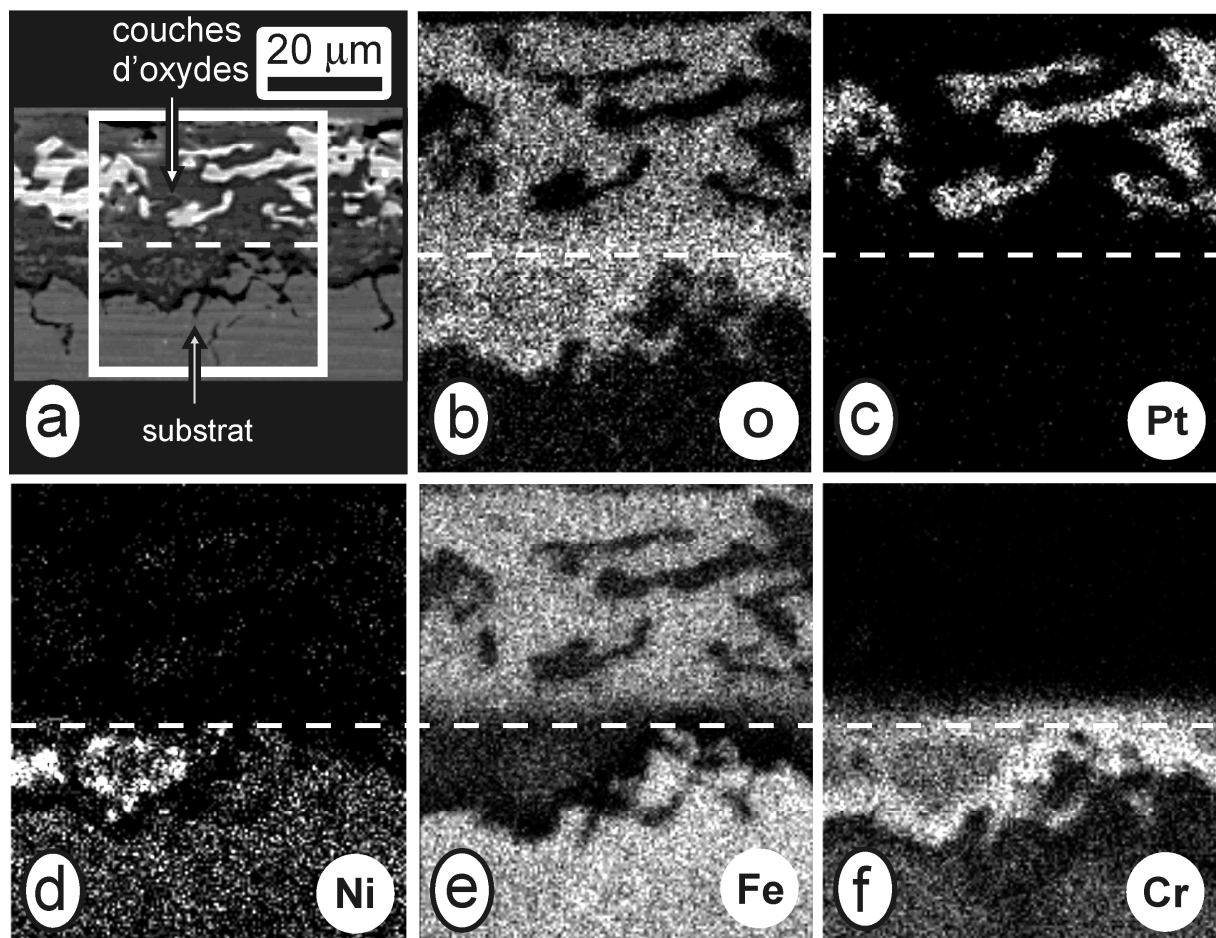


Figure 53 : cartographies X de coupes réalisées sur des échantillons initialement marqués au platine puis oxydés 200 min à 1193 K sous 10^5 Pa de CO_2 ($\Delta m/S \approx 1 \text{ mg.cm}^{-2}$) :

(a) cadre délimitant la zone cartographiée (b) O K_α (c) Pt L_α (d) Ni K_α (e) Fe K_α (f) Cr K_α

3.Mécanisme réactionnel

On se propose d'examiner successivement les trois domaines clairement repérés sur les courbes cinétiques :

- la période d'accélération cinétique initiale ($\Delta m/S < 0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$) ;
- la période de décélération cinétique ($0,35 < \Delta m/S < 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$) ;
- la ré-accélération des cinétiques (« breakaway ») suivie des ondulations aléatoires ($\Delta m/S > 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$) ;

et, préalablement, ce qui se produit pendant les tout premiers instants de l'oxydation.

D'emblée, il apparaît que les changements cinétiques observés correspondent de façon très probable à au moins trois mécanismes distincts. Cependant, la méthode des affinités, qui consiste à superposer les courbes cinétiques sur l'une d'entre elles dans une affinité par rapport au temps [164] donne une bonne superposition des isothermes d'une part (Figure 54) et des isobares d'autre part (Figure 55) jusqu'à $\Delta m/S = 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$. Ceci conduit à la conclusion inverse d'un mécanisme unique pour $0 < \Delta m/S < 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$. En fait, la contradiction n'est qu'apparente, car l'effet pondéral des premiers instants et de l'accélération initiale est faible, ajouté à l'incertitude sur « l'instant 0 » de la réaction, ce qui aboutit, lorsqu'on met en œuvre la méthode des affinités, à une superposition des cinétiques qui n'est pas rigoureuse aux temps très courts, mais qui se situe cependant dans les limites de reproductibilité habituelles des courbes.

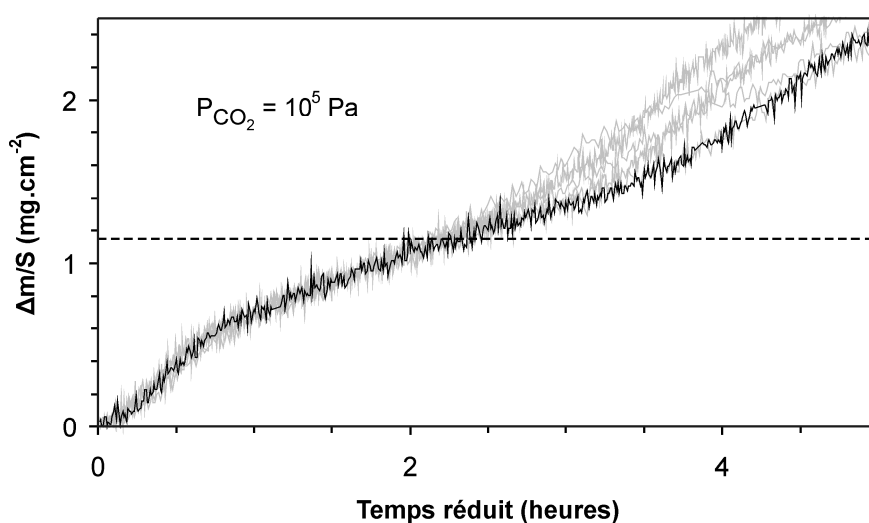


Figure 54 : superposition des isothermes par une affinité en temps (référence : isotherme à 1233 K)

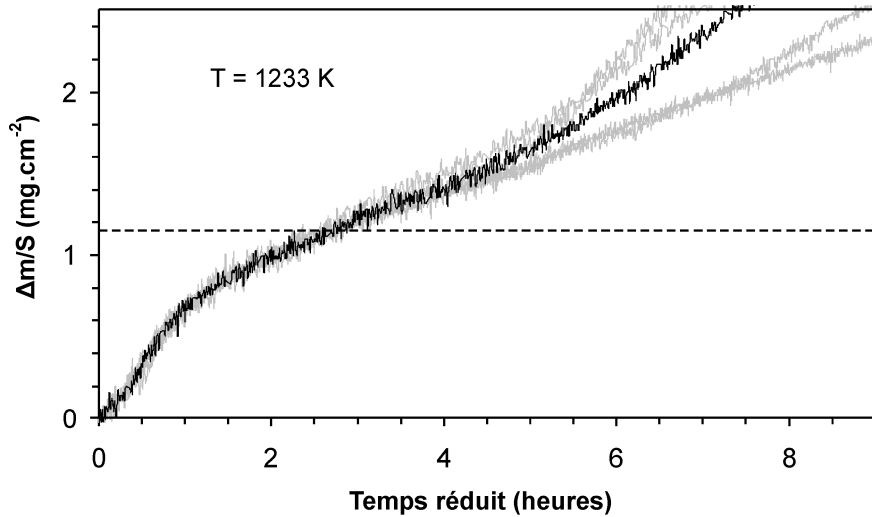


Figure 55 : superposition des isobares par une affinité en temps (référence : isobare à 6×10^4 Pa)

3.1 Le tout début de la réaction

Les premières minutes de la réaction ne sont pas exploitables cinétiquement parce qu'elles correspondent à des gains de masse très faibles ($\Delta m/S \approx 0,09 \text{ mg.cm}^{-2}$ au bout de 5 min d'oxydation à 1273 K) et parce que le régime isotherme n'est établi qu'après 2 à 3 min, le temps que l'échantillon atteigne sa température de consigne.

Pour autant, la microanalyse XPS haute résolution permet de savoir qu'il se forme au moins deux produits différents dès la première minute d'oxydation : la chromine et un ou deux oxydes de fer (wüstite et/ou magnétite), la nature de l'oxyde pouvant varier d'une zone à l'autre.

Au plan thermodynamique, le dioxygène présent initialement dans le four à une pression de quelques dizaines de pascals (cf. Chapitre II § 2.3.1) soit en quantité de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mole dans le volume gazeux de 6 litres contenu par la thermobalance réagit nécessairement très vite avec l'acier concurrentement au dioxyde de carbone qui fournit du monoxyde de carbone produit selon des réactions comme



ou



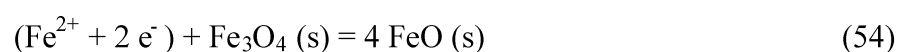
le monoxyde ainsi formé contribuant aussi à faire chuter rapidement la pression partielle de dioxygène à des valeurs très faibles par



jusqu'à, par exemple, 10^{-5} Pa environ pour des gains de masse d'oxydation de 2 mg.cm^{-2} . Dans ces conditions les diagrammes de volatilité des Figures 26 et 27 montrent que les oxydes stables sont la magnétite et la chromine : c'est bien ce qui est observé. Quant au nickel, dont on sait qu'il ne s'oxyde pas tant que subsiste du chrome et du fer (cf. le diagramme d'Ellingham de la Figure 23), il apparaît même possible que sa réaction ne puisse pas se produire à d'aussi faibles pressions de dioxygène, si l'on se rapporte à son diagramme de volatilité de la Figure 29.

L'acier 304L étant homogène (Figure 18), la différence de localisation entre les oxydes de chrome et de fer est liée aux joints de grains, la chromine s'y formant tandis que les oxydes de fer occupent plutôt le centre des grains superficiels, ce qu'illustrent les cartographies X de la Figure 41 ($\Delta m/S \approx 0,18 \text{ mg.cm}^{-2}$). Parallèlement, la DRX confirme que, dès que l'on peut détecter des oxydes, on identifie à la fois la chromine Cr_2O_3 et une phase spinelle, comme on le voit sur le diffractogramme d'un échantillon oxydé 15 min à 1193 K, pour un gain de masse $\Delta m/S \approx 0,08 \text{ mg.cm}^{-2}$ (cf. Figure 36).

En résumé, au tout début de la réaction, de la chromine se forme aux joints de grains superficiels en puisant le chrome des mailles voisines, ce qui n'est pas surprenant car les joints de grains constituent toujours des chemins de moindre résistance qu'empruntent les éléments diffusifs [139]. Autour de ces germes de chromine apparaissent vraisemblablement, en simultanément, des germes de magnétite ou éventuellement de wüstite Fe_{1-x}O , puisque cette phase peut être stabilisée instantanément par la diffusion très rapide des cations Fe^{2+} à ces températures [165, 166] selon la réaction (54)



Au total, on peut résumer le mécanisme du tout début de l'oxydation de l'acier par le schéma de la Figure 56. On y a noté la diffusion aux joints de grains du manganèse, cet

élément accompagnant systématiquement le chrome dans la chromine ainsi que l'ont notamment montré les cartographies X de la Figure 41.

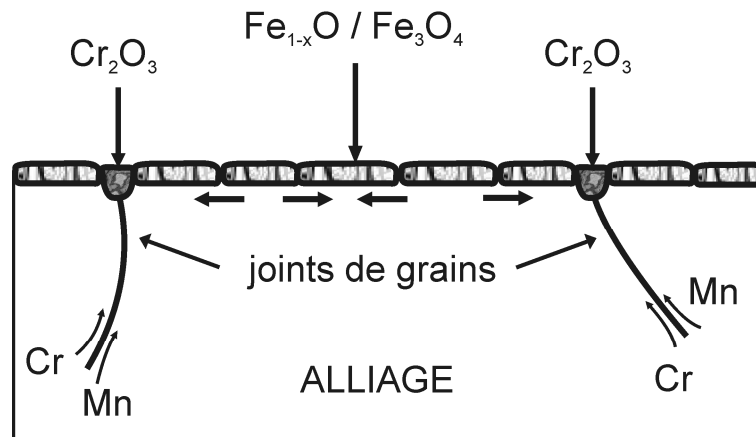


Figure 56 : coupe schématique de l'acier 304L après quelques minutes d'oxydation sous CO_2

En termes de régime cinétique, ces premiers instants pendant lesquels on ne peut pas définir d'espace de diffusion doivent être considérés comme gouvernés par un régime de réaction.

3.2 La période d'accélération cinétique initiale ($\Delta m/S < 0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$)

Dans cette période, qui s'achève pour des gains de masse encore faibles, les observations morphologiques montrent que la couche de chromine pénètre le long des joints de grains, séparant ainsi progressivement les grains superficiels du reste de l'acier. Dans le même temps, la réaction se continue à l'intérieur des grains de surface, tandis que subsistent des îlots de fer et nickel non oxydés (Figure 44). Le spinelle/chromite identifié en DRX sur la Figure 36 se développe dans les grains et le test du marqueur de platine prouve qu'à ce moment-là il y a diffusion centripète d'oxygène, puisque le marqueur demeure en surface des grains. Cependant, on voit qu'en approchant de gains de masse $\Delta m/S \approx 0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$ (cf. Figure 44) il commence à se former une pellicule de wüstite qui finit par recouvrir toute l'interface externe, avec toujours un peu de magnétite à l'extrême surface comme l'ont montré les analyses XPS.

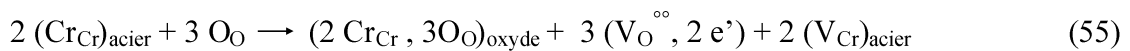
A ce stade, il y a donc trois réactions bien distinctes quant à leur localisation et leur produit formé :

- l'une, interne, qui produit la chromine, s'étend progressivement aux joints de grains, et voit s'accroître sa surface réactive et donc sa vitesse, jusqu'à ce qu'elle ait couvert toute la « surface interne » des grains superficiels de l'acier ;
- une seconde, de surface, qui donne la wüstite;
- entre les deux, une troisième, qui oxyde l'intérieur des grains superficiels formant en laissant des îlots rémanents de fer et de nickel.

On comprend que la somme de ces trois réactions se traduise, en thermogravimétrie, par une accélération de la prise de masse. Ces trois réactions sont examinées en détail ci-après.

3.2.1 La formation de la chromine aux joints de grains

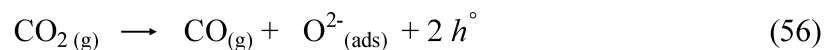
La chromine des joints de grains chasse complètement le fer et le nickel des endroits où elle se forme : fer, nickel et chromine ne coexistent jamais au même point. La Figure 44 montre que l'acier situé juste sous la chromine est très pauvre en chrome et possède une porosité bien visible, ce qui prouve que la chromine a puisé son métal dans l'acier selon la réaction

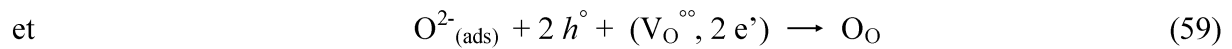
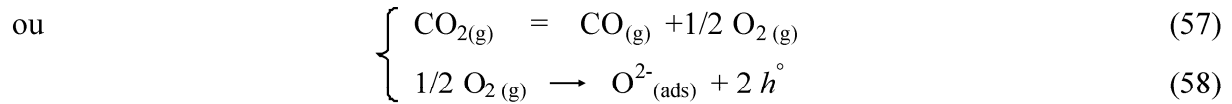


en utilisant la notation de Kröger-Vinck et en écartant les hypothèses très improbables de l'existence

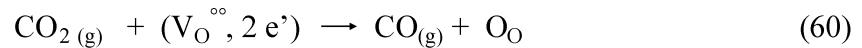
- de cations interstitiels, puisqu'on n'observe pas de diffusion quantitative du chrome qui donnerait des poussées cristallines externes ;
- d'anions interstitiels O^{2-} (trop gros pour une diffusion volumique) ;
- de lacunes cationiques [167].

La réaction (55) signifie qu'un flux centrifuge de lacunes d'oxygène et d'électrons se crée, autrement dit qu'il y a une migration centripète d'ions O^{2-} au niveau des joints de grains occupés par la chromine. En surface, le comblement des lacunes implique les réactions comme, par exemple





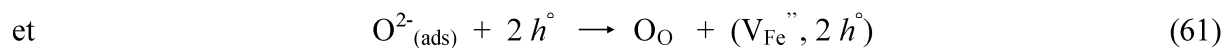
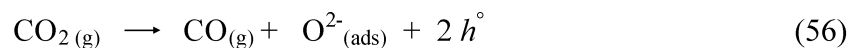
donnant, en tout cas, globalement



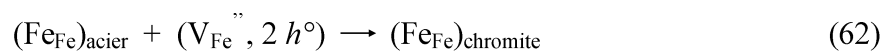
Il faut noter qu'à ce stade cette couche de chromine ne peut constituer une véritable barrière de diffusion, d'une part parce que sa construction n'est pas achevée, et d'autre part car elle n'est protectrice que lorsqu'elle est semi-conducteur de type p, ce qui n'est pas le cas ici [115].

3.2.2 La formation superficielle de wüstite

À la surface externe, couverte de magnétite et peut-être de wüstite après les tout premiers instants, comme vu à la Figure 56, la formation de la wüstite renvoie aux réactions de surface habituellement admises pour les oxydations du fer et de certains aciers sous CO_2 [168 - 172], à savoir



suivie d'une diffusion centripète des lacunes de fer, soit donc d'une remontée des ions Fe^{2+} en surface de l'échantillon, à travers la couche de spinelle/chromite formée au sein des grains, et s'achevant par l'oxydation interne du fer selon



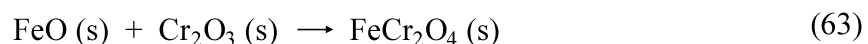
Ce mécanisme entraîne l'épaississement de la couche superficielle d'oxyde par la construction externe d'un réseau cristallin contenant seulement du fer et de l'oxygène, l'approvisionnement en fer par l'intérieur justifiant l'apparition de la couche de wüstite. En fait, il est probable que la phase spinelle/chromite la plus externe s'enrichit progressivement en fer, jusqu'à ce qu'elle ne puisse plus en intégrer dans sa structure, et c'est alors seulement

qu'apparaît véritablement la phase wüstite, à partir de $\Delta m/S \approx 0,20 \text{ mg.cm}^{-2}$, comme on l'observe sur les clichés radiocristallographiques de la Figure 36.

3.2.3 L'oxydation interne des grains superficiels d'acier

Simultanément, à l'intérieur même des grains d'acier situés à la surface, se développe l'oxydation du chrome, et de façon très rapide puisque dès $\Delta m/S \approx 0,30 \text{ mg.cm}^{-2}$ les grains superficiels sont oxydés « de haut en bas » (cf. les microanalyses de la Figure 44). Cette oxydation est incomplète, vu qu'elle laisse des îlots de fer et de nickel, mais elle implique nécessairement une diffusion d'oxygène à travers le spinelle/chromite formé à l'interface solide/gaz en tout début de réaction (cf. Figure 56). Le chrome ne migrant pas vers l'extérieur dans les cartographies X, son oxydation suit donc encore, ici comme aux joints de grains, l'équation (55). Toutefois, les clichés de DRX de la Figure 36 montrent que ce n'est pas la chromine qui s'accroît, mais la phase spinelle/chromite, et donc que le chrome en s'oxydant s'insère en fait dans la structure du spinelle/chromite.

La phase spinelle/chromite se forme nécessairement par réaction à l'état solide entre les oxydes de fer et de chrome par des réactions comme



en notant FeO la wüstite et FeCr₂O₄ la phase spinelle type chromite, par commodité d'écriture, sachant que sa composition exacte n'a pas pu être fournie et varie sans doute localement. En effet, cette couche de spinelle s'épaissit à la fois par l'extérieur, en intégrant des ions du fer (cf. *supra*), et par l'intérieur avec l'apport d'ions Cr³⁺ grâce à la réaction (55) entraînant dans les deux cas des glissements locaux de composition. Ceci explique à la fois l'augmentation de l'intensité des raies de la phase spinelle observée sur les diffractogrammes de la Figure 36 et l'élargissement de ces raies, le spinelle/chromite très riche en chrome ayant un paramètre de maille légèrement inférieur à celui du spinelle/chromite très riche en fer [145].

Cette période des cinétiques correspond donc manifestement à un mécanisme d'une très grande complexité, dont la Figure 57 rend compte schématiquement dans une coupe de la zone superficielle de l'acier, lorsque s'achève la partie accélérée des cinétiques.

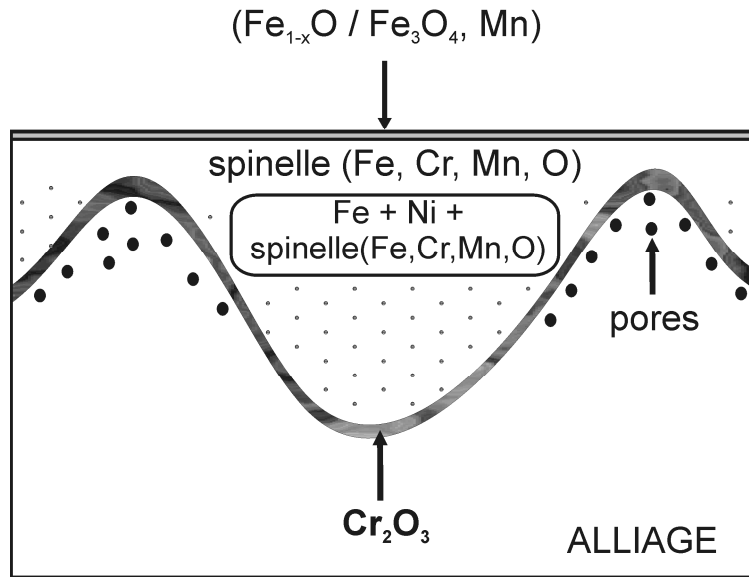


Figure 57 : coupe schématique de l'acier 304L oxydé pour un gain de masse $\Delta m/S = 0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$

3.3 La période de décélération cinétique ($0,35 < \Delta m/S < 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$)

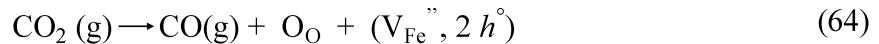
Dans le mécanisme proposé pour la période d'accélération des cinétiques, on remarquera que la consommation du chrome de l'acier est environ deux fois plus rapide que celle du fer, pour donner à la fois le spinelle/chromite et la chromine et donc que le chrome, en quantité initiale quatre fois moindre que le fer, s'épuise bien avant le fer et le nickel dans les grains de surface de l'acier, laissant nécessairement des nodules de ces métaux non oxydés en inclusions au sein de ces grains. Les méthodes d'investigation mises en œuvre dans ce travail n'ont pas permis d'identifier explicitement ces nodules, mais leur existence n'est pas douteuse compte tenu de l'étendue du terrain réactionnel et de l'effet pondéral observé.

Par exemple l'oxydation concerne très rapidement l'ensemble des grains superficiels de l'acier (cf. la Figure 44, pour $\Delta m/S \approx 0,30 \text{ mg.cm}^{-2}$) sur une épaisseur moyenne d'environ $5 \mu\text{m}$. Si tout l'acier correspondant était consommé, on devrait alors obtenir un gain de masse très supérieur à celui observé, de l'ordre de $1,25 \text{ mg.cm}^{-2}$ en admettant l'oxydation complète des trois métaux principaux de l'acier, ou plutôt de $1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$ puisque l'oxydation ne concerne que les seuls éléments chrome et fer. Il est donc clair que, malgré une oxydation pénétrante et concernant rapidement l'ensemble du volume des grains superficiels de l'acier, il y demeure des quantités importantes de fer et de nickel non oxydés. Considérant le chrome,

on s'aperçoit que, toujours pour une épaisseur d'acier attaquée de 5 μm , sa réaction totale pour former la chromine correspond, à elle seule, à un gain de masse $\Delta m/S = 0,32 \text{ mg.cm}^{-2}$: ainsi, la fin de la période accélérée des cinétiques peut-elle être associée à la fin - ou presque - de l'oxydation du chrome contenu dans les grains d'acier de la surface.

Au-delà, c'est donc principalement l'oxydation du fer des grains superficiels qui justifie le gain de masse pour $0,35 < \Delta m/S < 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$, la réaction d'épaississement de la couche interne de chromine ayant ici un effet pondéral faible. La croissance externe de la couche de wüstite, dont témoigne notamment le test du marqueur de platine, indique que le processus de diffusion lacunaire explicité précédemment se continue avec ses étapes élémentaires

- réaction de surface (équations (56) et (61)) donnant les lacunes de fer



- diffusion centripète des lacunes de fer à travers la wüstite
- diffusion centripète des lacunes de fer à travers le spinelle/chromite
- réaction interne à la surface des nodules de fer



La réaction de surface est lente [170], en particulier plus lente que la diffusion des lacunes de fer dans la wüstite [172], et que la réaction interne (65), mais elle n'est pas limitante car, se situant sur l'interface externe, elle donnerait alors des cinétiques linéaires comme observé sur le fer ou certains aciers bas carbone : ainsi, aucune de ces étapes ne peut être cinétiquement limitante.

La réaction est donc nécessairement gouvernée par la diffusion dans le spinelle/chromite. Ceci signifie que le flux de lacunes de fer traverse la wüstite (où leur concentration reste constante), puis une épaisseur de spinelle/chromite croissante au fur et à mesure que les nodules de fer les plus superficiels sont consommés, justifiant ainsi la décroissance cinétique. Pour vérifier la compatibilité de ce mécanisme avec les résultats cinétiques on a porté, pour les différentes températures, le carré du gain de masse observé pour $0,35 < \Delta m/S < 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$ en fonction de la durée de cette étape (Figure 58).

$$(\Delta m/S - 0,35)^2 = f(t - t_{0,35}) \quad (66)$$

$t_{0,35}$ représentant la durée de réaction nécessaire pour atteindre un gain de masse de $0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$, durée variable avec la température et la pression partielle en dioxyde de carbone.

La linéarité des représentations de la Figure 58 confirme le caractère diffusionnel de l'étape limitante et permet de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction $E = (209 \pm 8) \text{ kJ.mol}^{-1}$ en utilisant la représentation d'Arrhenius de la Figure 59. Le traitement analytique analogue des isobares, présenté à la Figure 60 vérifie aussi la linéarisation des cinétiques par l'équation (66).

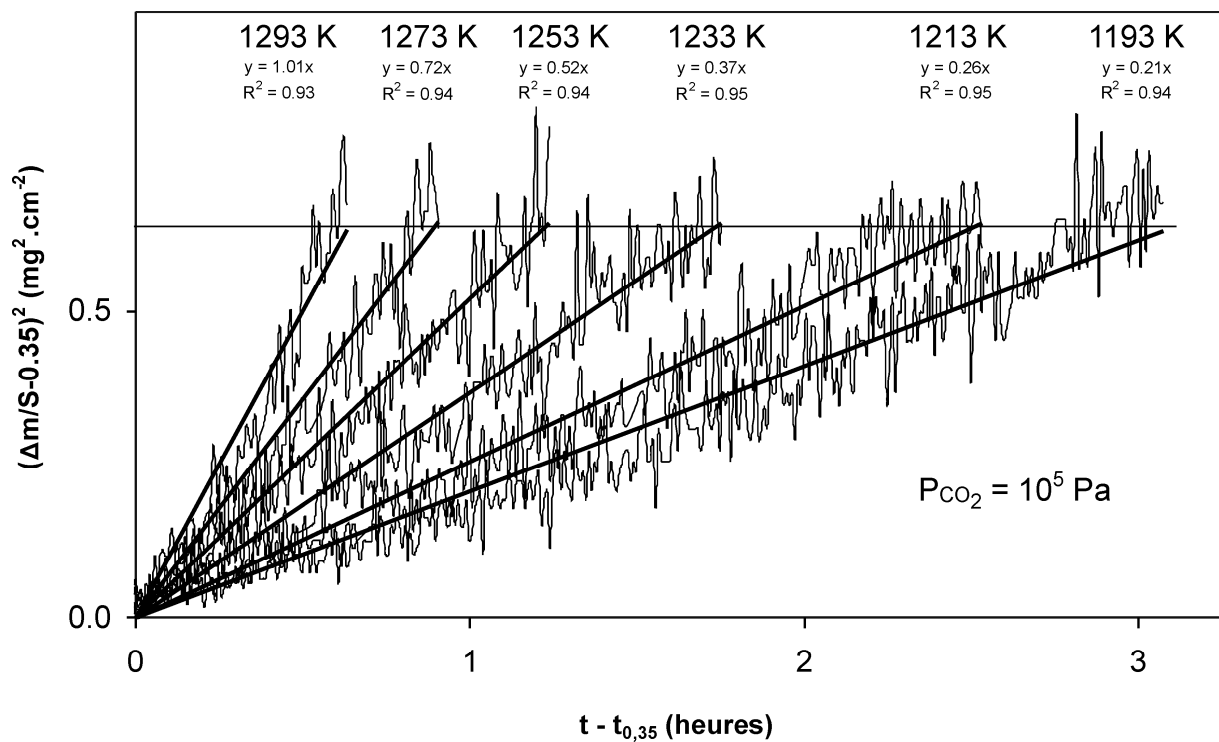


Figure 58 : carré du gain de masse observé pour $0,35 < \Delta m/S < 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$ $((\Delta m/S - 0,35)^2)$ en fonction de la durée de l'étape de décélération $t - t_{0,35}$

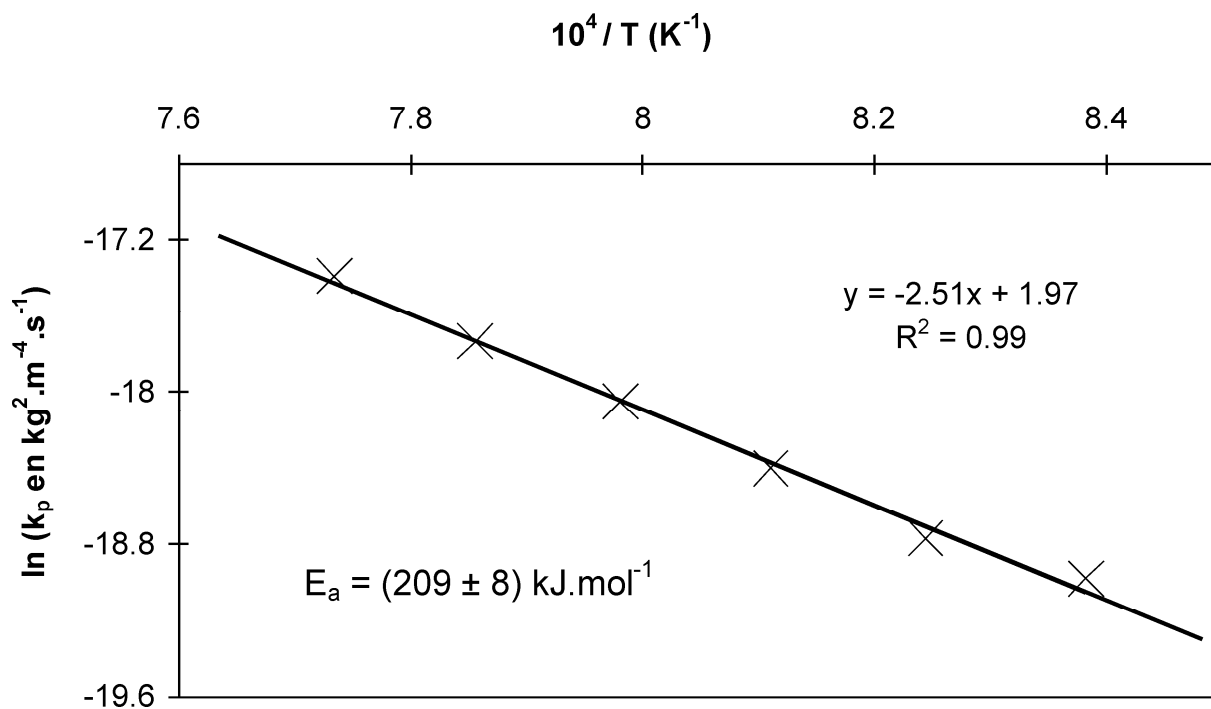


Figure 59 : représentation d'Arrhénius correspondant à la partie parabolique des isothermes

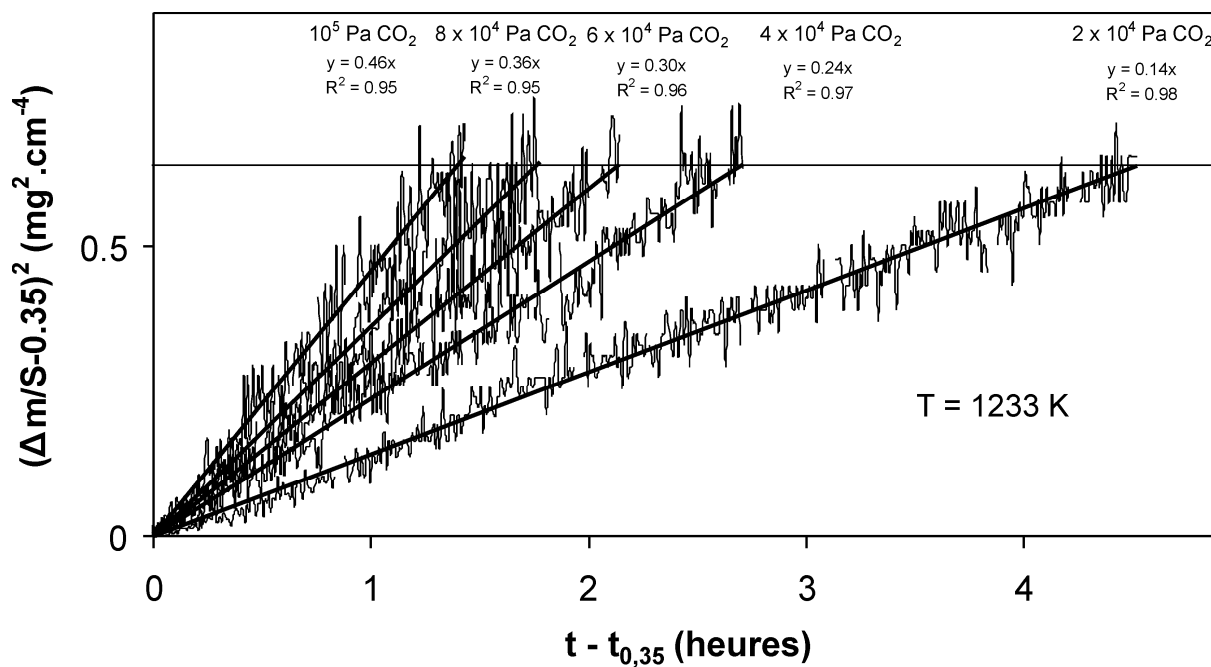


Figure 60 : carré du gain de masse observé pour $0,35 < \Delta m/S < 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$ $((\Delta m/S - 0,35)^2)$ en fonction de la durée de l'étape de décélération $t - t_{0,35}$

Les constantes de vitesses k_p (en $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) répondent à la relation de Langmuir (Figure 61).

$$k_p = \frac{16,59 \times \exp\left(-\frac{209\,000}{RT}\right) \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}}{1 + 0,99 \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}} \quad (67)$$

ce qui permet de décrire formellement les cinétiques, pour $0,35 < \Delta m/S < 1,15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, par l'équation.

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 (\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4}) = 10^4 \times \frac{16,59 \times \exp\left(-\frac{209\,000}{RT}\right) \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}}{1 + 0,99 \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}} \times (t - t_{0,35}) \quad (68)$$

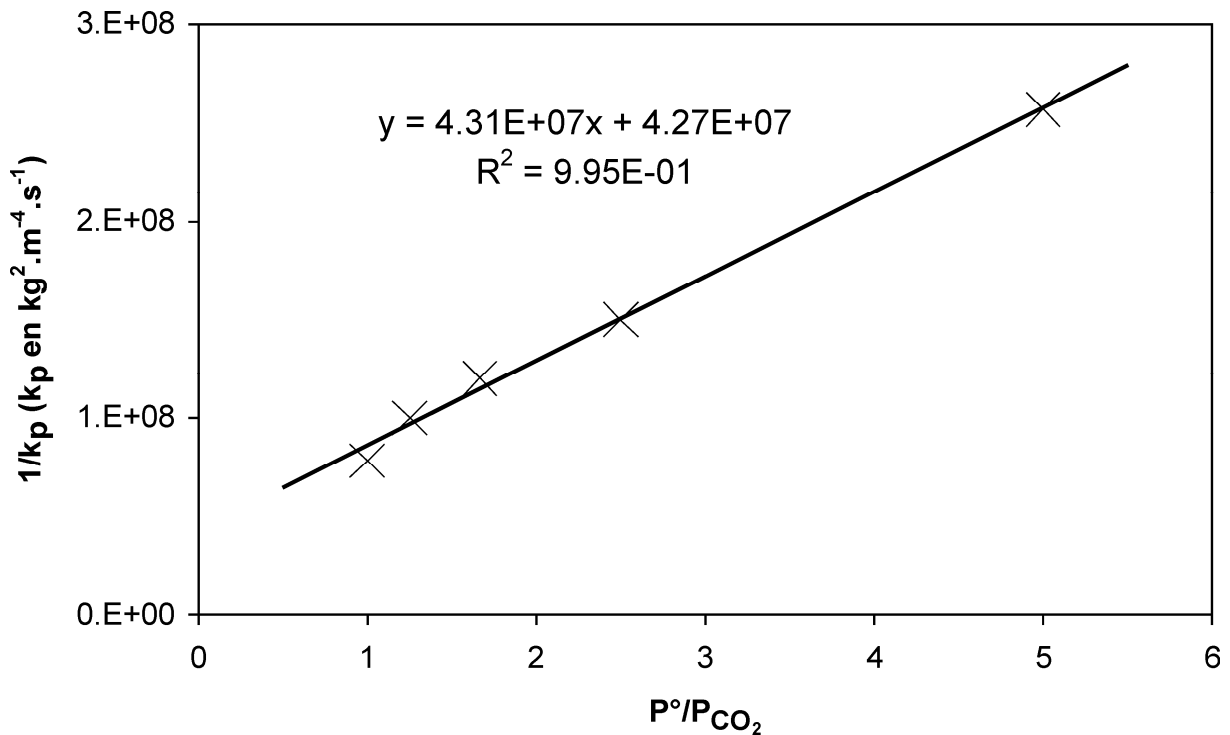
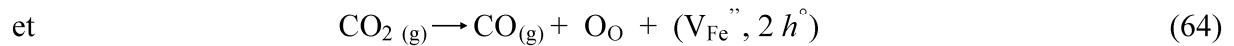
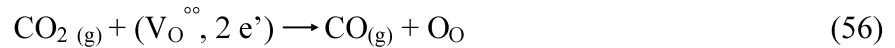


Figure 61 : constante parabolique selon la pression partielle en dioxyde de carbone à 1233 K

Il faut noter qu'une réaction limitée par la diffusion de défauts ponctuels dans un semi-conducteur de type p comme présenté ici (l'espèce diffusante étant $(V_{\text{Fe}}'', 2 h^\circ)$ dans le spinelle/chromite) devrait suivre une loi de pression linéaire [173], mais ici deux réactions sont en compétition sur les sites de sorption superficiels, à savoir



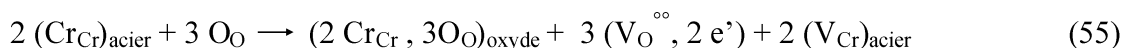
ce qui modifie, dans l'espace de diffusion des lacunes de fer, leur concentration externe et vraisemblablement aussi leur teneur en fonction de la pression de dioxyde de carbone.

En résumé, la partie décroissante des cinétiques observée pour $0,35 < \Delta m/S < 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$ s'explique par la superposition de deux réactions, l'une, de faible importance pondérale, étant l'épaississement interne de la couche de chromine gouvernée par une étape élémentaire non déterminée, et l'autre étant l'oxydation en wüstite du fer des grains superficiels, limitée par la diffusion des lacunes de fer dans le spinelle/chromite. C'est cette dernière étape qui confère à la couche des oxydes superficiels leur caractère protecteur.

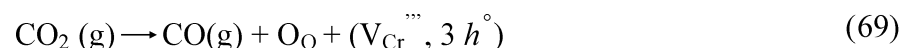
3.4 La ré-accélération des cinétiques et les ondulations aléatoires

($\Delta m/S > 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$)

Pour des gains de masse toujours très voisins de $1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$, lorsque tout le fer des grains superficiels est consommé, les grains d'acier plus internes sont attaqués à leur tour, ce qui signifie que la chromine n'est pas protectrice. Ceci n'est pas surprenant car, vu le mode de construction de cette couche suivant l'équation (55)



la chromine de la couche interne est semi-conducteur de type n, laquelle est connue pour n'être pas protectrice [115]. Il n'existe probablement jamais ici de chromine semi-conducteur de type p, protectrice, contrairement à ce qui est observé dans l'oxydation du chrome pur sous dioxygène [114] grâce à la réaction superficielle



Donc si l'on examine la situation à la fin de l'étape de décélération cinétique, lorsque tout le fer des grains superficiels est consommé ($\Delta m/S \approx 1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$), les lacunes $\text{V}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}$ du

spinelle/chromite peuvent probablement traverser sans difficulté la couche de chromine et donc puiser du fer dans les grains d'alliage sous-jacents. Alors on comprend que la zone située juste sous la chromine, déjà appauvrie en chrome et poreuse, comme le montrent les Figures 44, 45, 46, perdant, en plus, du fer, cesse, par places, d'être reliée à l'oxyde des couches supérieures. Consécutivement, des détachements peuvent commencer à se produire localement, permettant un début de pénétration du dioxyde de carbone en certains endroits.

Or, dès que l'oxydation commence au niveau d'un grain interne, il faut considérer que les oxydes qui se forment (chromine, spinelle/chromite, voire wüstite) sont plus volumineux que l'alliage dont ils proviennent. En effet, même s'il n'est pas possible de déterminer un coefficient d'expansion volumique global, compte tenu de la pluralité des réactions en cause, on doit se souvenir que l'oxydation du chrome en chromine s'accompagne d'un doublement de volume ($\Delta = 2,02$) et que le coefficient d'expansion volumique de la wüstite formée à partir du fer est également très élevé ($\Delta = 1,77$). Ainsi, dès le début de l'attaque des grains d'acier plus internes, leur gonflement pousse vers l'extérieur les couches superficielles d'oxydes, achevant leur décollement.

A partir de là, le dioxyde de carbone a un libre accès au nouveau grain d'acier attaqué, et l'oxydation peut repartir suivant le processus décrit précédemment : à l'image de ce qui se produit en début de réaction pour les grains d'acier de la surface, les grains plus internes sont assez rapidement entourés par une couche de chromine avec consommation simultanée du chrome et du fer contenu dans ces grains pour donner le spinelle/chromite, ceci étant bien illustré, notamment, par les cartographies de la Figure 46. A ce moment, les cinétiques redémarrent, et puis, ultérieurement, le fer du nouveau grain attaqué est consommé avec ralentissement de la vitesse.

La Figure 62 donne une représentation schématique en coupe de la répartition des phases après le « breakaway ».

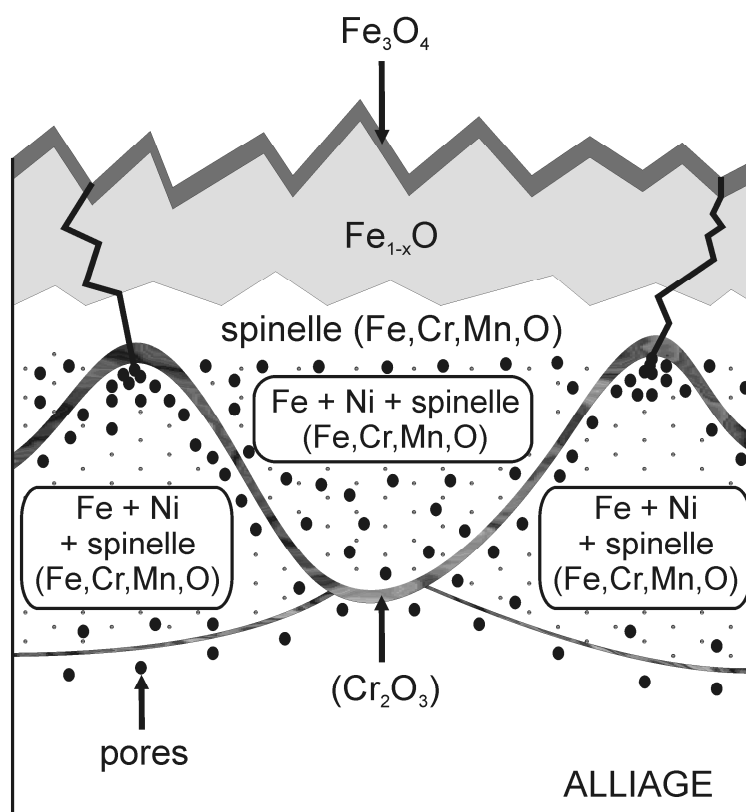


Figure 62 : coupe schématique de la couche oxydée après le « breakaway » des cinétiques

Dans la mesure où les décollements de tous les grains peuvent ne pas être parfaitement synchrones sur toute la surface de l'échantillon, les ondulations cinétiques qui devraient en résulter pour des gains de masse multiples de $1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$ environ arrivent en décalage, et il en résulte une cinétique globalement paralinéaire pour les gains de masse supérieurs à 5 mg.cm^{-2} environ, avec des ondulations aléatoires. Ce mécanisme rappelle notamment celui observé lors de l'oxydation, dans le dioxygène, du titane ou du nitrure de titane [174].

On remarquera, pour finir, que la question du nickel n'a pratiquement pas été évoquée dans l'ensemble des mécanismes décrits jusqu'ici. En fait, comme il n'a jamais été mis en évidence de trace d'oxyde de nickel, et qu'aucune migration de cet élément dans les couches d'oxydes n'a été vue sur les cartographies X, on en déduit qu'il demeure selon toute vraisemblance en inclusions métalliques à l'intérieur des grains, et qu'il n'est que spectateur des réactions, pour des raisons probablement uniquement thermodynamiques (cf. *supra* § 2.1).

CHAPITRE V
CARACTERISATION DES REVETEMENTS

Le procédé plasma mis en œuvre se base sur les études antérieures réalisées concernant l'acier C40E [1] et les résultats de l'étude cinétique. On a ainsi choisi de réaliser la pré-oxydation en four sous dioxyde de carbone N27 à une température de 1273K et pour des durées inférieures à une heure (zone de reproductibilité). Le préchauffage (cf. chap. I § 1-3) sous air ne dépasse pas 620 K environ afin de ne pas modifier de façon excessive la couche de pré-oxydation (la wüstite métastable au-dessous de 843 K se décomposant à ces températures [175, 176]).

1. Contrôle de la pré-oxydation

Afin de contrôler de façon précise le degré d'oxydation superficielle de l'alliage, les pièces à revêtir n'étant pas pré-oxydées en thermobalance mais en four traditionnel pour d'évidentes raisons pratiques, le gain de masse est déterminé par pesée pour chaque échantillon. La Figure 63, qui compile les résultats des pesées et ceux obtenus antérieurement par thermogravimétrie, montre leur cohérence.

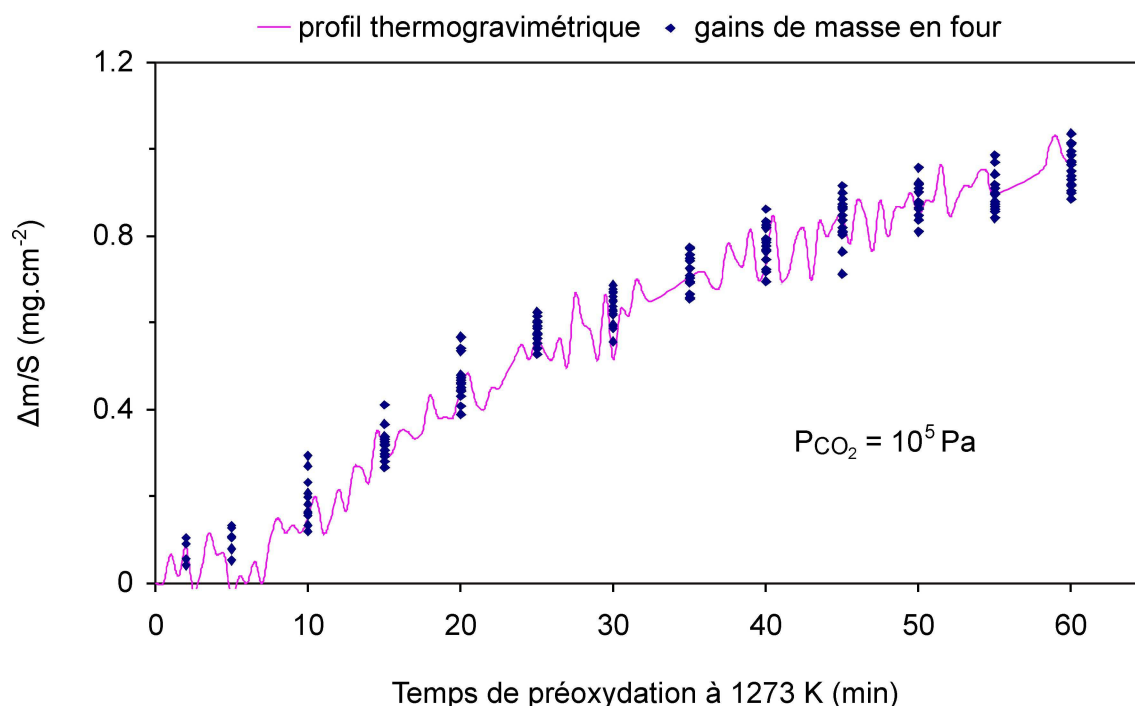


Figure 63 : comparaison entre le profil thermogravimétrique et les gains de masse en four de pré-oxydation

La rugosité étant un paramètre important pour la bonne accroche des revêtements, le R_a et le R_t de la surface des échantillons ont été déterminés selon leur degré de pré-oxydation à

1273 K sous 10^5 Pa de dioxyde de carbone. Le R_t correspond à la hauteur entre le point le plus bas et le point le plus élevé rencontrés lors de l'analyse. Le R_a se calcule à partir de l'équation (70).

$$R_a = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |z(x)| dx \quad (70)$$

où ℓ est la longueur d'analyse et $z(x)$ l'ordonnée au point x du profil enregistré

Les résultats présentés dans le Tableau 18 sont la moyenne de 12 mesures, chacune étant faite sur une longueur de 12,5 mm. Après une forte augmentation pendant les 20 premières minutes, la rugosité semble varier aléatoirement dans une bande large de 0,3 à 0,7 μm environ pour le R_a et de 6 à 15 μm environ pour le R_t . Si l'on se reporte aux clichés de la surface des Figures 39 et 40 qui montrent deux tailles de grains distinctes et une différence entre les joints de grains et le reste de la surface, on peut attribuer la dispersion des résultats au caractère bimodal des grains. L'intervalle de confiance donné correspond à l'écart-type des 12 mesures.

		$\Delta m/S$ (mg.cm^{-2})	$(R_a \pm \Delta R_a)$ (μm)	$(R_t \pm \Delta R_t)$ (μm)
Temps de pré-oxydation (min) à 1273 K sous 10^5 Pa CO_2	1	0,02	$0,0311 \pm 0,0009$	$0,3 \pm 0,2$
	2	0,04	$0,046 \pm 0,005$	3 ± 2
	5	0,09	$0,13 \pm 0,03$	6 ± 2
	10	0,18	$0,16 \pm 0,05$	6 ± 3
	15	0,30	$0,22 \pm 0,04$	6 ± 3
	20	0,42	$0,3 \pm 0,2$	7 ± 2
	25	0,57	$0,6 \pm 0,2$	14 ± 6
	30	0,67	$0,51 \pm 0,06$	10 ± 2
	35	0,74	$0,41 \pm 0,09$	8 ± 3
	40	0,80	$0,30 \pm 0,06$	6 ± 2
	45	0,86	$0,6 \pm 0,1$	12 ± 4
	50	0,90	$0,36 \pm 0,04$	6 ± 2
	55	0,95	$0,44 \pm 0,05$	8 ± 3
60	1,00	$0,36 \pm 0,03$	6 ± 2	

Tableau 18 : évolution du R_a et du R_t de la couche d'oxydes en fonction du temps de pré-oxydation

2. Influence du préchauffage sur la couche d'oxydes

Les diagrammes de diffraction montrent, dans la limite des possibilités de détection, que la structure globale de la couche de pré-oxydation est conservée (Figure 64). La wüstite est en effet détectée ainsi que la phase spinelle. Les observations MEB réalisées avant et après préchauffage à 620 K environ confirment la faible modification de l'aspect surfacique des grains d'oxydes (Figure 65).

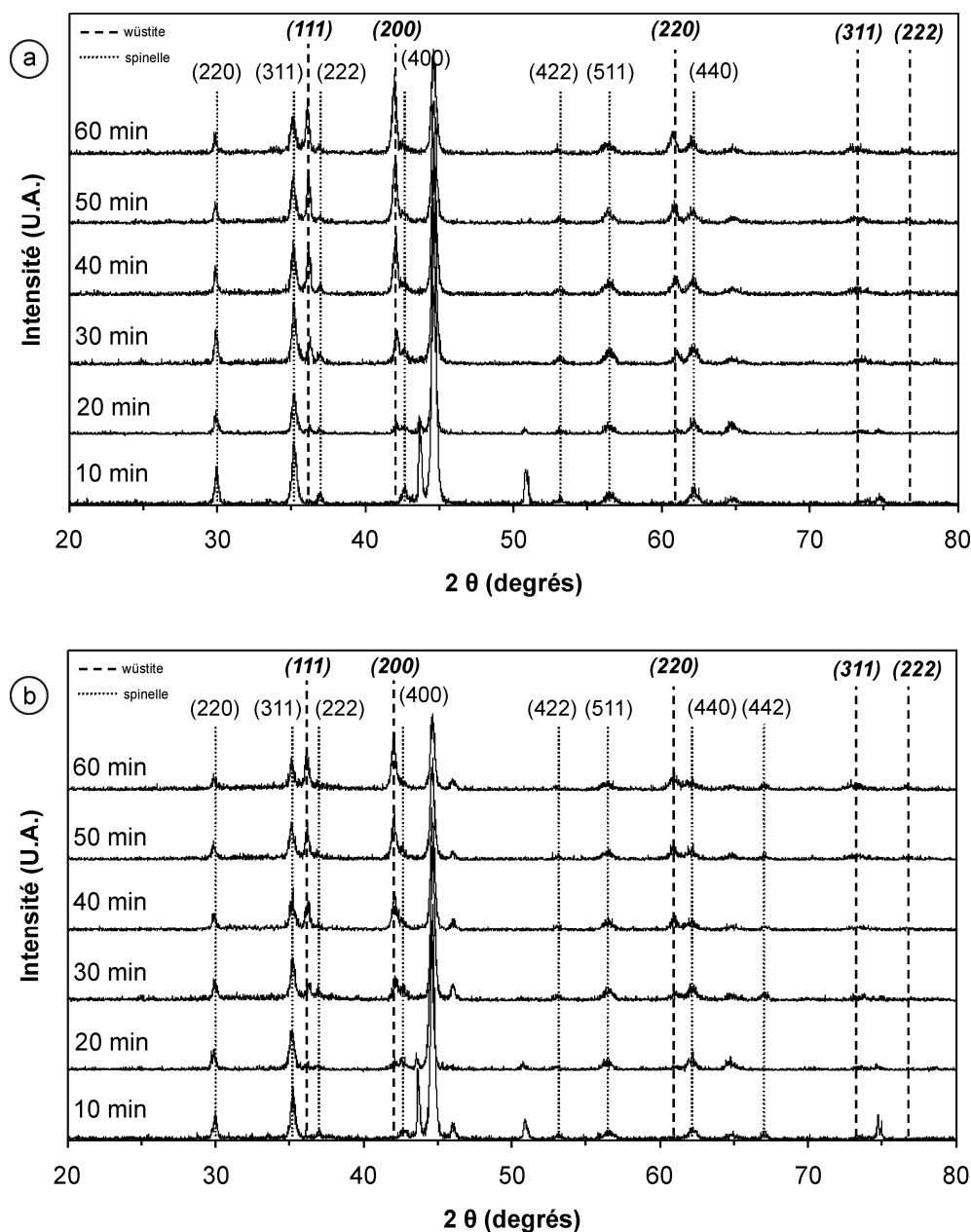


Figure 64 : diffractogramme de la surface d'échantillons pour différents temps d'oxydation sous 10^5 Pa de CO_2 à 1273 K (a) avant préchauffage et (b) après préchauffage

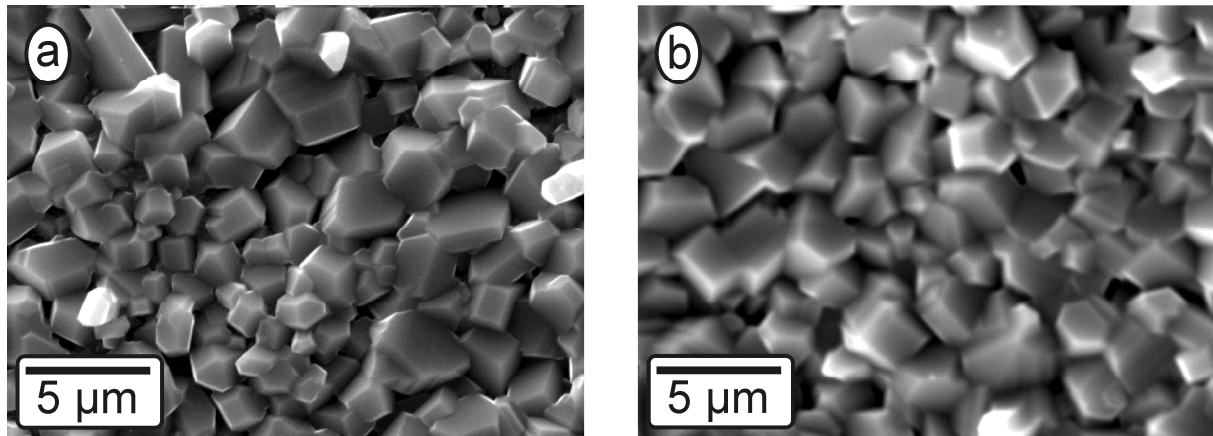


Figure 65 : micrographie MEB de la surface d'un échantillon pré-oxydé 40 min à 1273 K avant (a) et après (b) préchauffage à 620 K

3.Étalement des lamelles d'alumine

L'étalement des lamelles d'alumine se fait sur un substrat à une température voisine de 573 K, légèrement plus faible que la température de préchauffage compte tenu du délai nécessaire à la stabilisation du débit de poudre (cf. Figure 10) mais supérieure à la température de transition du couple alumine/acier. Pour une pré-oxydation nulle (Figure 66 a) ou faible (Figures 66 b, c et d), les splats d'alumine présentent généralement des formes parfaitement circulaires (Figure 66 b), avec des réseaux de microfissures (Figure 66 d).

Lorsque la surface est couverte de cristaux d'oxydes, les splats produisent le plus souvent des éclaboussures au moment de l'étalement du matériau fondu sur le substrat (Figure 67 a) même si l'on en retrouve encore de forme circulaire (Figure 67 b). Les splats d'alumine comblent alors les vides entre les cristaux d'oxyde qui sont parfois encore visibles par transparence (Figure 67 c) et présentent des bords découpés lorsqu'ils sont tombés sur de gros cristaux, ce qui rappelle la morphologie observée sur des substrats sablés (Figure 67 d) : on confirme ici que la rugosité du substrat et sa température sont des paramètres déterminant de la morphologie des premières lamelles déposées, ainsi que cela a été fréquemment observé sur d'autres types d'échantillons. Il n'a pas été noté de différence forte entre le comportement des splats issus de la poudre fine [+5-22] et de la poudre grossière [+22-45] si ce n'est une tendance aux éclaboussures plus marquée pour les gros splats (comparer les Figures 67 b et 68 a de splats de taille différente projetés sur le même substrat, ou encore les Figures 67 c et 68 b, concernant également des substrats pré-oxydés de façon semblable). Ceci est

vraisemblablement relié à l'énergie cinétique de la particule au moment de l'impact, d'autant plus grande que son diamètre est plus élevé.

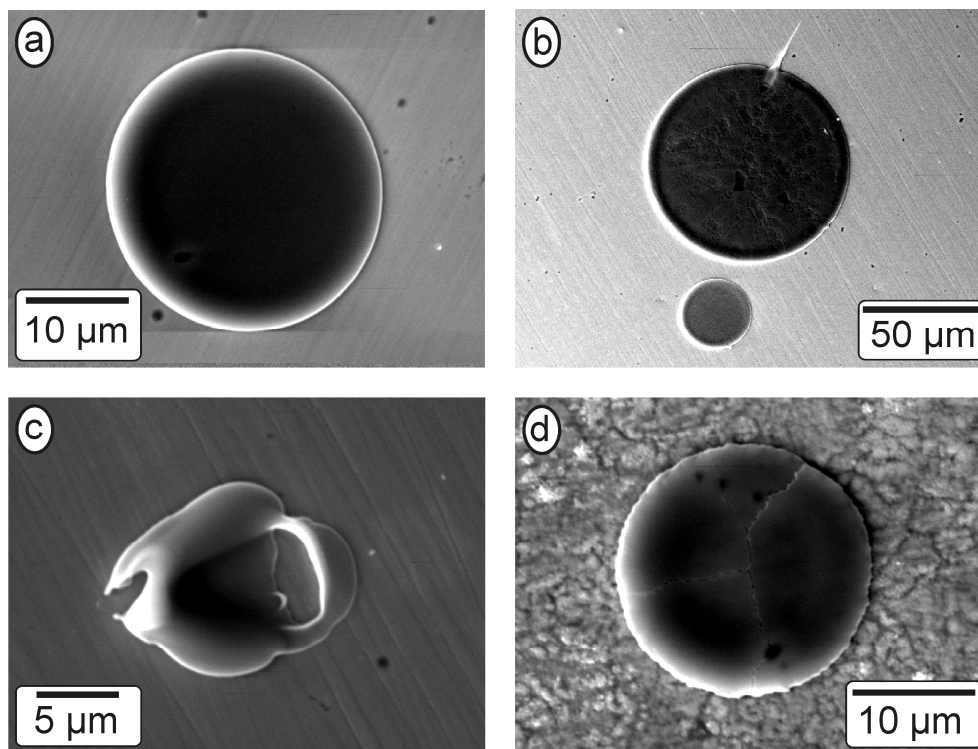


Figure 66 : lamelles obtenues à partir de la poudre [+5-22] sur un échantillon poli miroir non oxydé (a), pré-oxydé à 1273 K sous 10^5 Pa de CO_2 pendant 1 min (b) et (c) et 5 min (d)

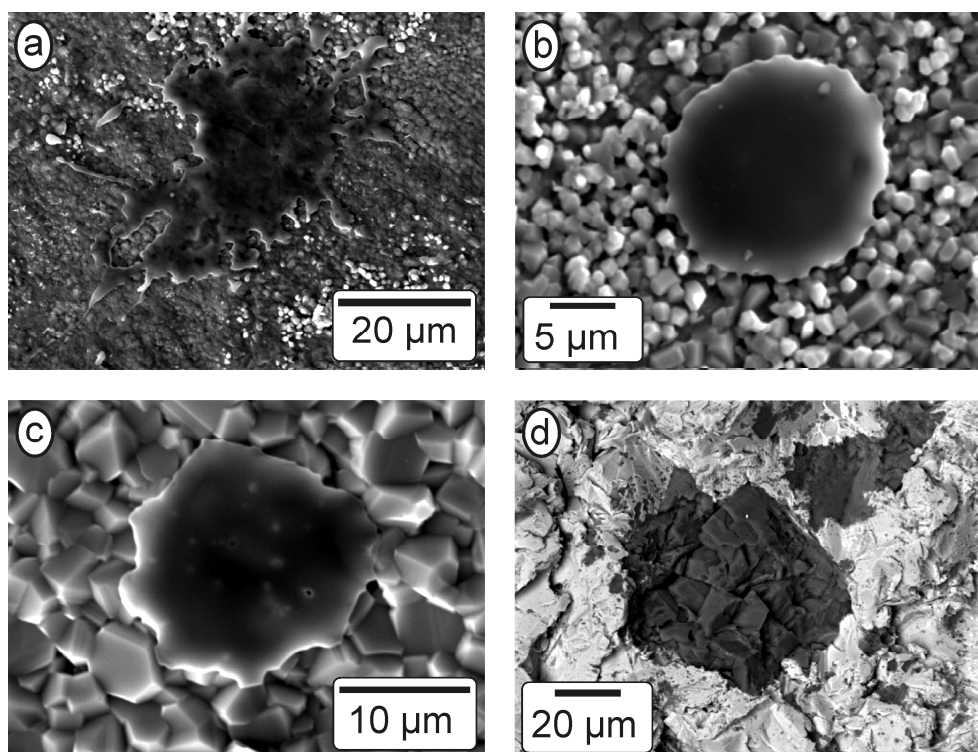


Figure 67 : lamelles obtenues à partir de la poudre [+5-22] sur un échantillon pré-oxydé à 1273 K sous 10^5 Pa de CO_2 pendant 10 min (a), 20 min (b), 60 min (c) et sur un échantillon sablé (d)

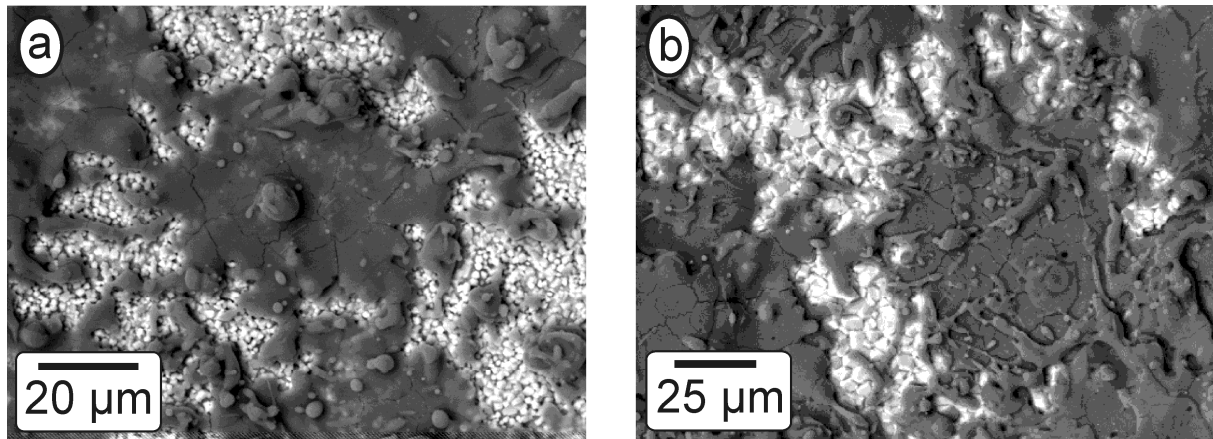


Figure 68 : lamelles obtenues à partir de la poudre [+22-45] sur un échantillon pré-oxydé à 1273 K sous 10^5 Pa de CO_2 pendant 20 minutes (a) et 60 minutes (b)

4. Morphologie du revêtement

La projection se fait en 16 ou 19 passes selon les conditions décrites au Chapitre III.8. Elle conduit au dépôt d'un revêtement relativement dense, avec une porosité qui semble être essentiellement fermée, et d'une épaisseur voisine de 260 μm . La surface externe du revêtement présente toujours le même aspect caractéristique avec la juxtaposition des derniers splats fondus déposés, comme on peut le voir à la Figure 69 a et b pour les poudres [+5-22] et [+22-45] respectivement. Les micrographies des Figures 70 a et 71 a qui représentent les coupes d'échantillons pré-oxydés 35 minutes à 1273 K, la première avec de l'alumine [+5-22], la seconde avec de l'alumine [+22-45], montrent que la granulométrie de la poudre n'influe pas sur la morphologie du revêtement. Il en va de même pour les zones interfaciales des deux mêmes échantillons, visibles respectivement aux Figures 70 b et 71 b : quelle que soit la durée du traitement de pré-oxydation correspondant à des gains de masse compris entre 0,35 et 1,15 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, l'aspect de la zone interfaciale garde la même allure avec, de l'intérieur vers l'extérieur (cf. Figures 70 b et 71 b) :

- Le substrat d'acier 304L ;
- Une zone poreuse (ayant perdu en partie son chrome, cf Chapitre IV3) ;
- Une fine couche de chromine ;
- Une couche de spinelle/chromite avec des inclusions de fer, de nickel, et de la chromine ;
- Une couche superficielle de wüstite/magnétite sur laquelle vient s'accrocher le dépôt.

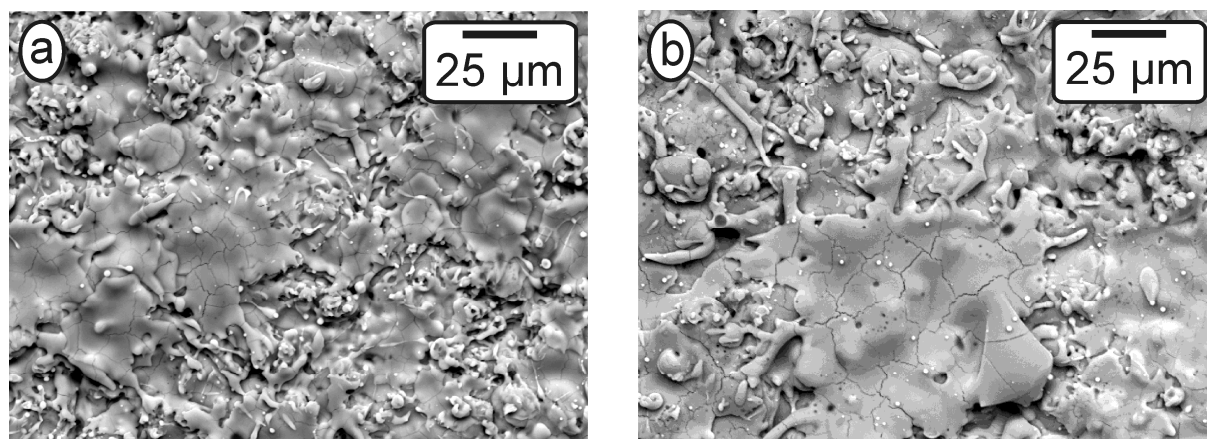


Figure 69 : vue plane du dépôt issu (a) de la poudre [+5-22] et (b) de la poudre [+22-45]

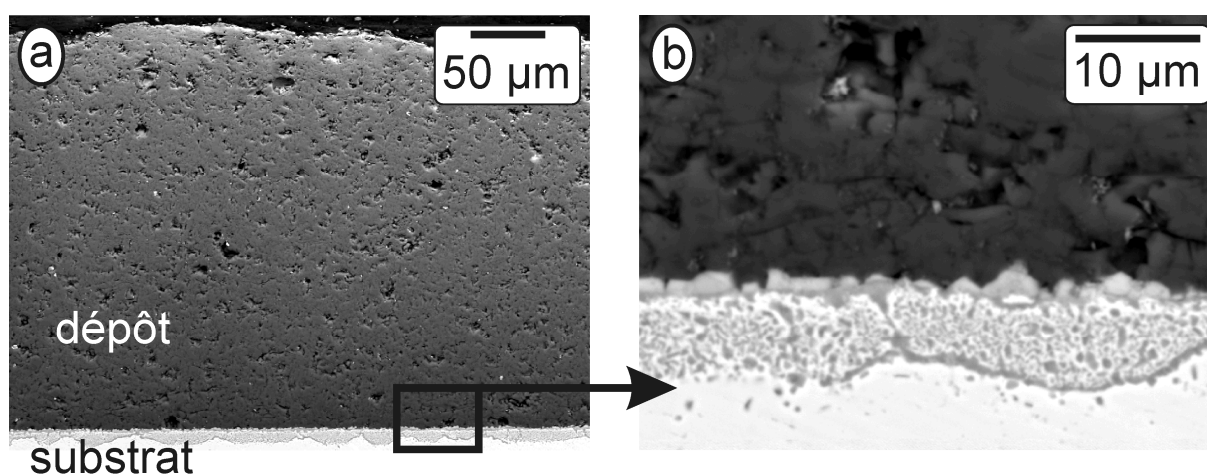


Figure 70 : vue en coupe du dépôt issu de la granulométrie [+5-22] sur un échantillon pré-oxydé 35 minutes à 1273 K : vue générale (a) et détail de l'interface (b)

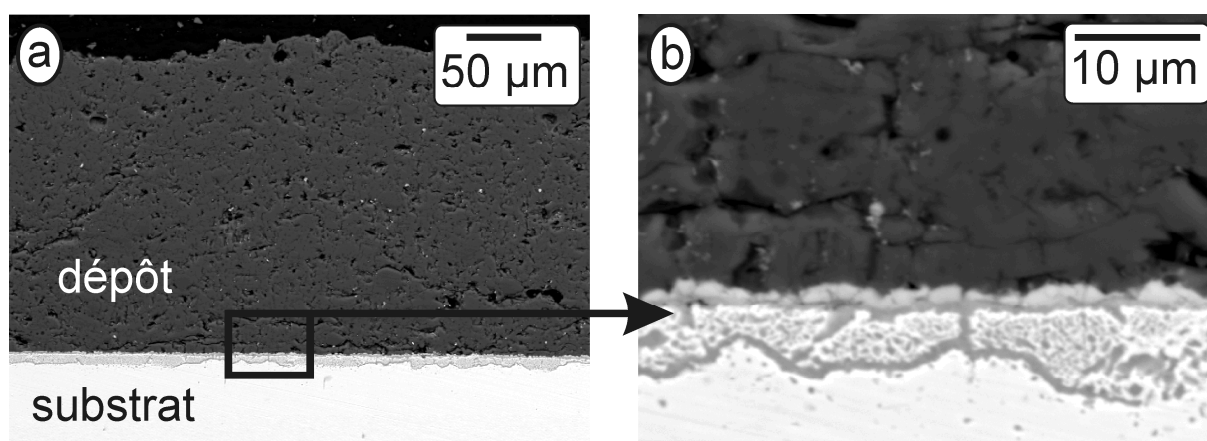


Figure 71 : vue en coupe du dépôt issu de la granulométrie [+22-45] sur un échantillon pré-oxydé 35 minutes à 1273 K : vue générale (a) et détail de l'interface (b)

A fin de comparaison, les examens analogues de coupes d'échantillons d'acier 304L simplement sablés puis revêtus présentent une microstructure semblable en ce qui concerne le dépôt (Figure 72 a) mais beaucoup plus simple dans la zone interfaciale où la Figure 72 b illustre bien la pénétration des splats liquides dans les aspérités de la surface de l'acier.

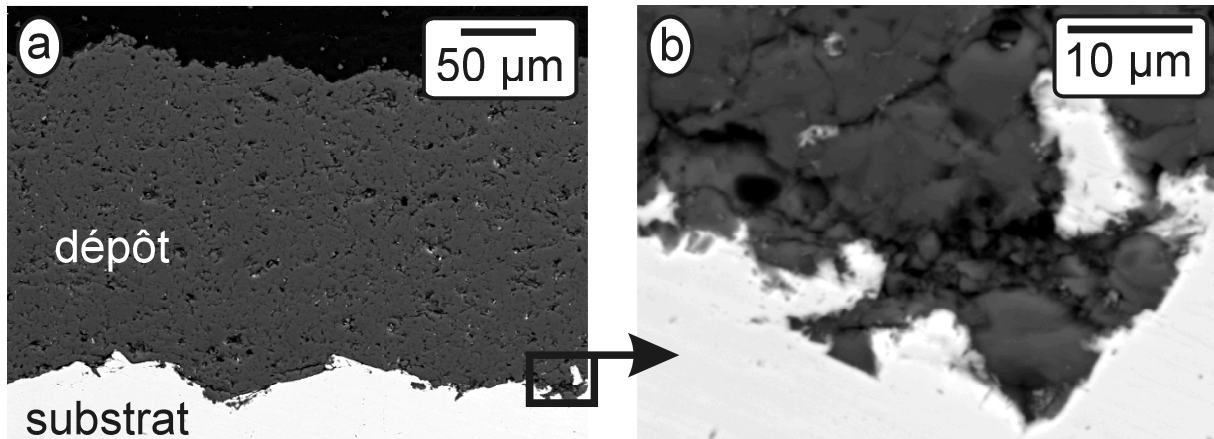


Figure 72 : vue en coupe du dépôt issu de la granulométrie [+22-45] sur un échantillon sablé :
vue générale (a) et détail de l'interface (b)

5. Caractérisation cristallographique du dépôt

L'analyse par diffraction des rayons X des dépôts d'alumine fait apparaître différentes variétés d'alumine (Figure 73). La phase métastable cubique γ [177] apparaît clairement et s'indexe avec la fiche JCPDS n° 50-0741. Les raies $(400)_\gamma$ et $(440)_\gamma$ sont bien définies et étroites comparativement aux raies $(220)_\gamma$, $(311)_\gamma$ et $(511)_\gamma$. Cette différence est attribuée aux lacunes présentes sur le réseau cationique formé par les ions aluminium qui occupent la moitié des 16 sites octaédriques et le huitième des sites tétraédriques d'un empilement parfait cubique à faces centrées d'oxygène (structure spinelle) [178, 179]. La phase α (fiche JCPDS n° 46-1212) thermodynamiquement stable au-dessous de 2300 K [157] est repérée à l'état de traces, de même que les alumines de transition (zone entourée) qui résultent de la transformation en phase solide de l'alumine γ suite à l'impact d'une particule liquide sur une lamelle solide [180, 181]. On notera que ces analyses correspondent à la surface du revêtement, sachant qu'il n'est pas possible, avec les dispositifs de diffraction des rayons X utilisés, de connaître la structure cristallographique de la zone interfaciale qui est analysée plus loin à l'aide de la microscopie électronique à transmission.

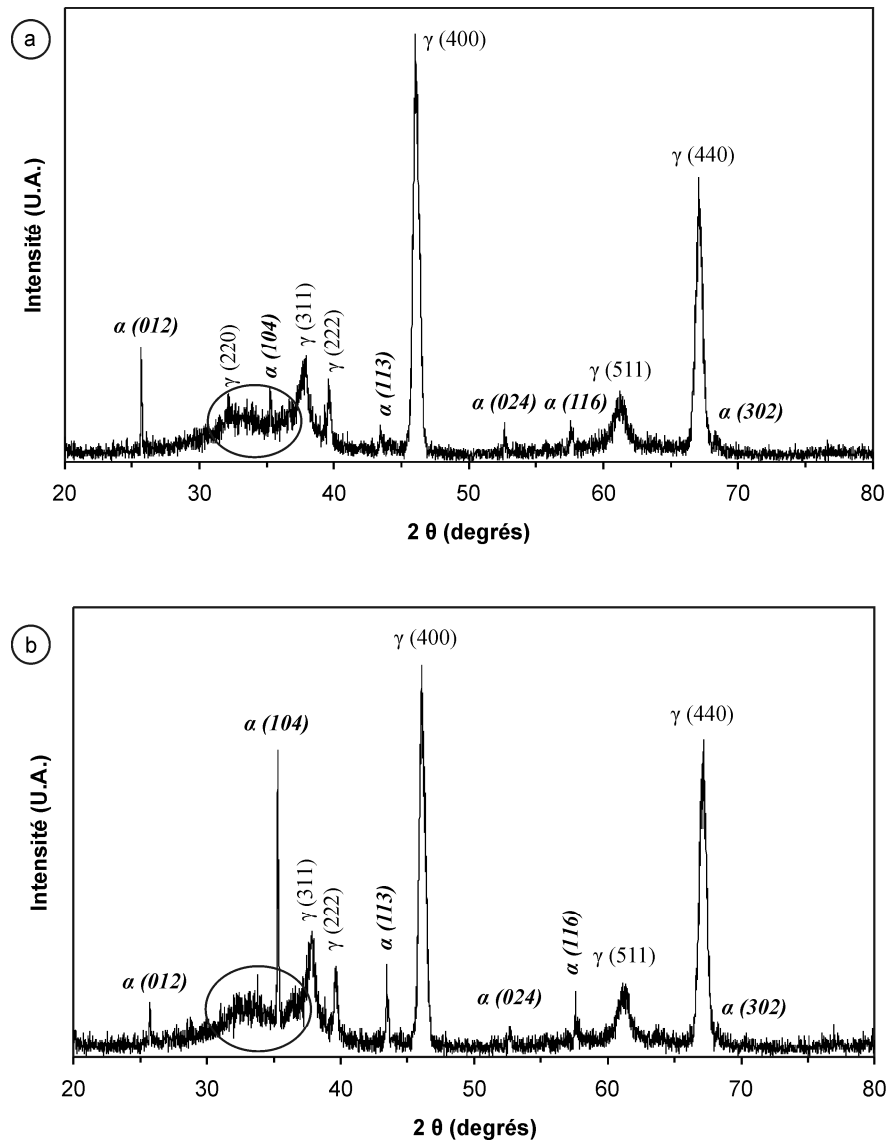


Figure 73 : diagramme de diffraction de la surface des dépôts réalisés à partir de la poudre [+5-22] (a) et de la poudre [+22-45] (b)

6. Adhérence du revêtement

Les résultats des tests d'adhérence sont résumés à la Figure 74. L'adhérence est nulle pour les échantillons pré-oxydés moins de 10 minutes. Sur les autres nuances, elle n'a pas pu être quantifiée du fait de la rupture au niveau de l'interface plot/dépôt, lors de tous les tests en traction. Certaines ruptures plot/colle s'étant produites pour des adhérences de l'ordre de 70 MPa, on est fondé à affirmer que les meilleurs résultats correspondent à des adhérences supérieures à cette valeur. Une seule fois la rupture s'est produite à l'interface dépôt/oxydes

(voir Figure 74 a). Il s'agissait d'un échantillon pré-oxydé 10 minutes (c'est-à-dire à un gain de masse $\Delta m/S \approx 0,20 \text{ mg.cm}^{-2}$), ce qui signifie que cette durée, qui correspond au début de la formation de la couche superficielle de wüstite, à 1273 K, est le seuil bas pour l'obtention d'une bonne adhérence. On établit ainsi une corrélation entre la présence d'une couche superficielle de wüstite et l'adhérence, sans pour autant qu'il soit possible de savoir si ceci est dû à sa rugosité de surface ou à d'autres paramètres (cf *infra*). On remarque aussi qu'il n'y a pas de différence apparente entre les deux granulométries d'alumine projetée, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de la similitude de microstructure des revêtements obtenus dans les deux cas (cf. les Figures 69, 70 a, 71 a). Enfin, il n'est pas possible de savoir si le degré de pré-oxydation est un critère déterminant ou non puisqu'on obtient des ruptures dans la colle avec des adhérences supérieures à 70 MPa pour des durées de pré-oxydation de 20, 30 et 50 minutes.

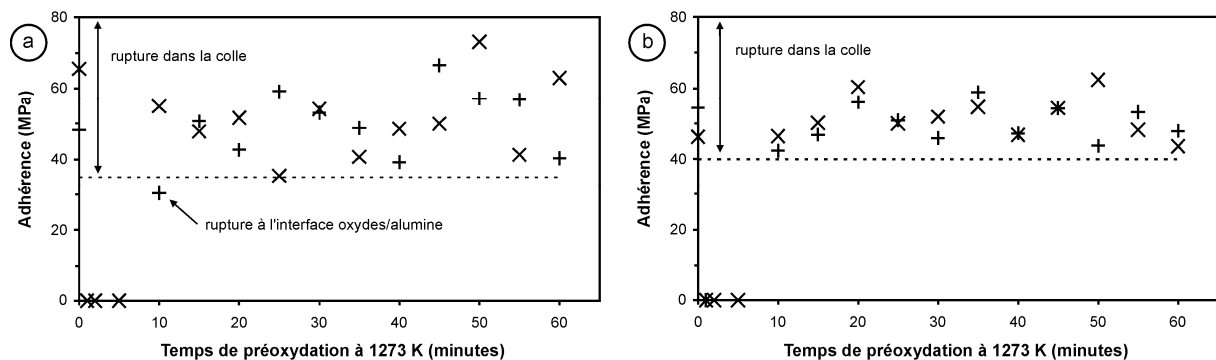


Figure 74 : résultats des tests d'adhérence concernant les dépôts réalisés à partir de la poudre [+5-22] (a) et de la poudre [+22-45] (b)

7. Caractérisation des interfaces

Les lames minces pour l'étude en microscopie électronique à transmission présentées au chapitre IV, § 2.4 sont examinées à nouveau ici en se focalisant sur la relation interfaciale entre la couche externe d'oxyde et le revêtement d'alumine. Elles ont été préparées à partir d'échantillons pré-oxydés 35 min à 1273 K sous 10^5 Pa de dioxyde de carbone (pour un gain de masse $\Delta m/S \approx 0,75 \text{ mg.cm}^{-2}$) puis recouverts de l'alumine des poudres [+5-22] et [+22-45]. Une vue générale de l'ensemble pour la granulométrie [+5-22] est présentée à la Figure 75 où

le revêtement d'alumine apparaît en haut à droite et la zone hétérogène des grains superficiels en cours d'oxydation, en bas de l'image, à gauche.

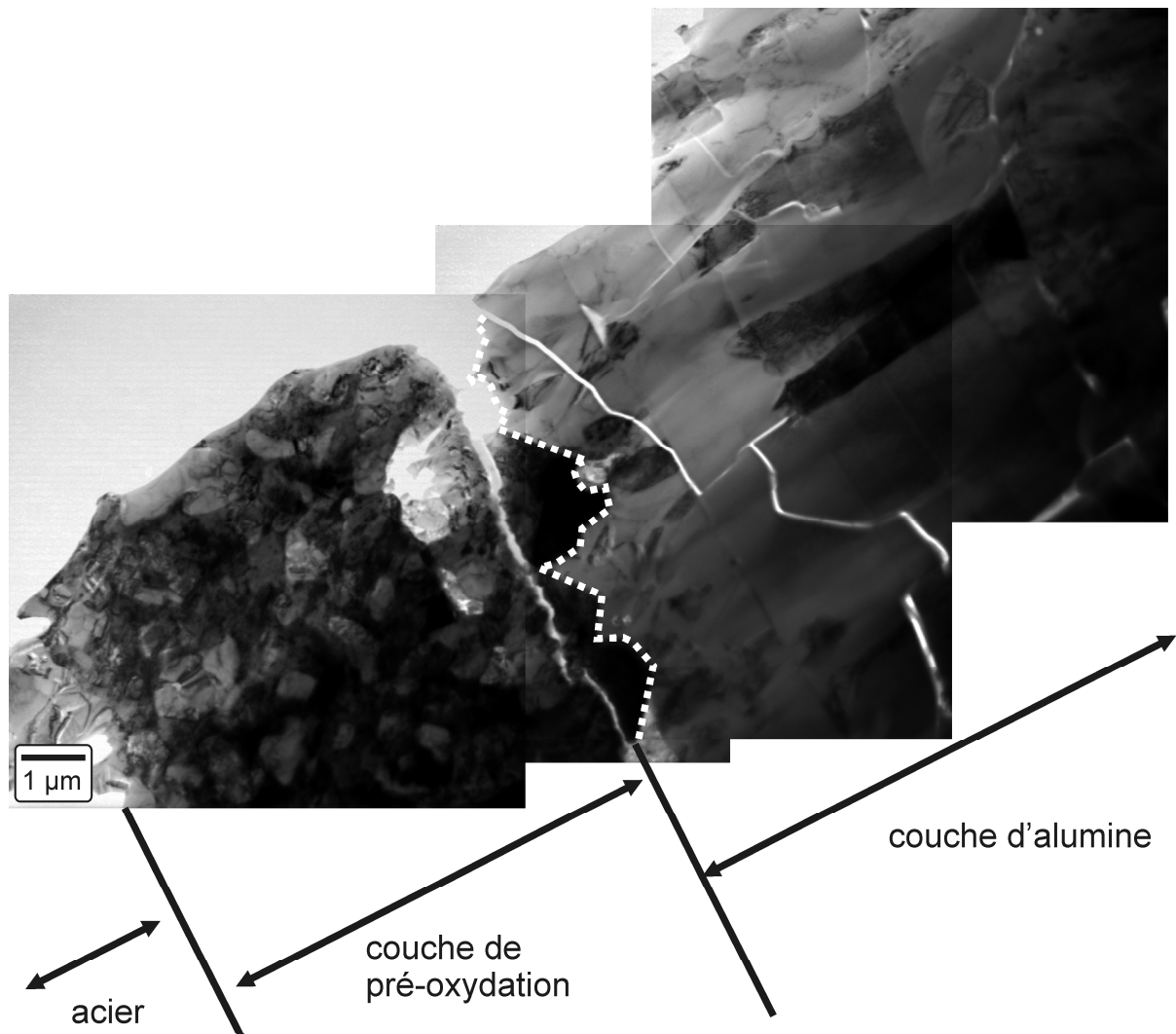


Figure 75 : vue générale au MET de l'interface substrat/revêtement obtenue après projection des poudres d'alumine [+5-22]

Le dépôt d'alumine présente des fissures ainsi que la couche d'oxydes, conséquence des importantes contraintes mécaniques auxquelles l'échantillon est soumis lors de la préparation des lames minces. L'alumine a une microstructure de type colonnaire (cf. Figure 76 a, flèche). Il s'agit d'alumine γ comme le montre le cliché de diffraction correspondant (Figure 76 b) sur lequel une légère diffusion le long de la rangée b^* est visible. Cette diffusion est due au réseau cationique lacunaire de l'alumine γ , où les lacunes et les cations sont plus ou moins ordonnés [35, 179].

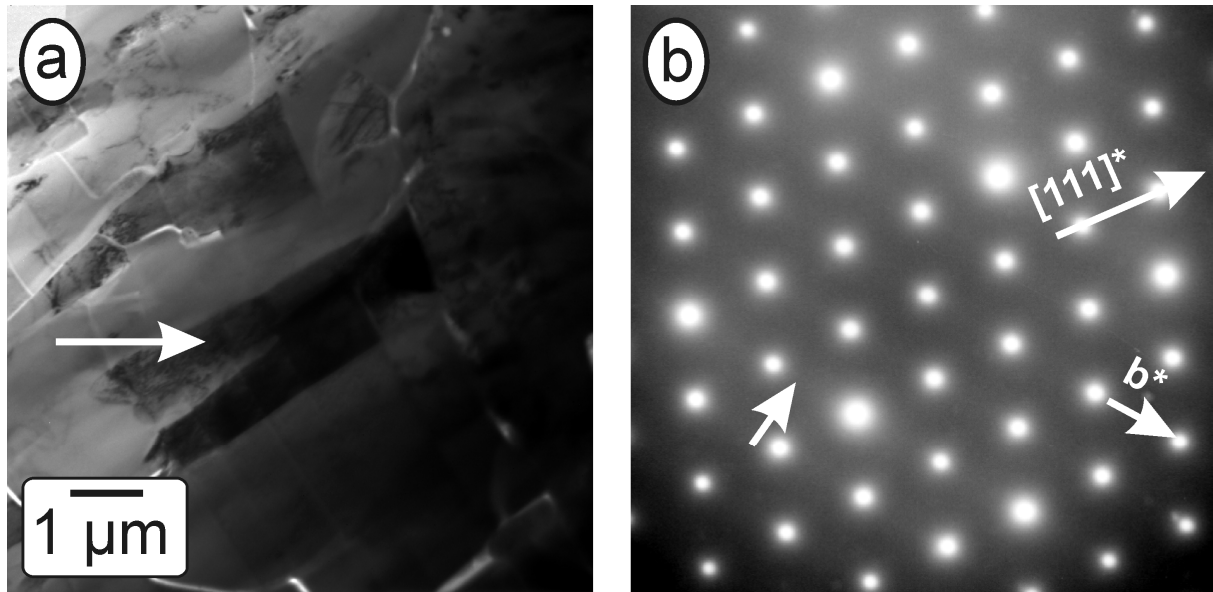


Figure 76 :

- (a) vue générale du dépôt issu de la poudre [+5-22] montrant la microstructure colonnaire et
 (b) diagramme de diffraction de la zone fléchée en (a) caractéristique de
 l'alumine γ orientée selon l'axe de zone $[\bar{1}\bar{1}0]$

Des observations analogues ont été faites avec l'échantillon revêtu d'un dépôt issu de la poudre [+22-45] (Figure 77 a). La wüstite est clairement présente sous la forme P' d'après les taches de surstructure (Figure 77 b).

Le diagramme de diffraction de la Figure 77 c correspond à l'interface entre la wüstite et l'alumine. Deux réseaux sont clairement présents, comme en témoigne le dédoublement des taches (voir les flèches). Il s'agit des réseaux de la magnétite et de l'alumine. L'axe de zone étant commun pour ses deux oxydes ($[100]$), ces derniers sont hétéroépitaxiés. L'axe de zone de la wüstite, phase sous-jacente à la magnétite, est lui aussi un axe de zone $[100]$ (Figure 77 b) et donc une relation d'hétéroépitaxie existe aussi entre la wüstite et la magnétite. La Figure 78 (sans échelle) illustre schématiquement ces relations qui constituent un ensemble dont la continuité cristallographique justifie les excellentes valeurs d'adhérence obtenues. La wüstite stœchiométrique, mise en évidence dans des études antérieures [35], a été ajoutée. Elle résulte de la transformation en magnétite de la wüstite sous-stœchiométrique en fer lors du préchauffage [161]. L'analyse des éventuelles relations entre la wüstite et les oxydes sous-jacents est délicate et nécessite une étude plus approfondie, non réalisée au cours de cette étude.

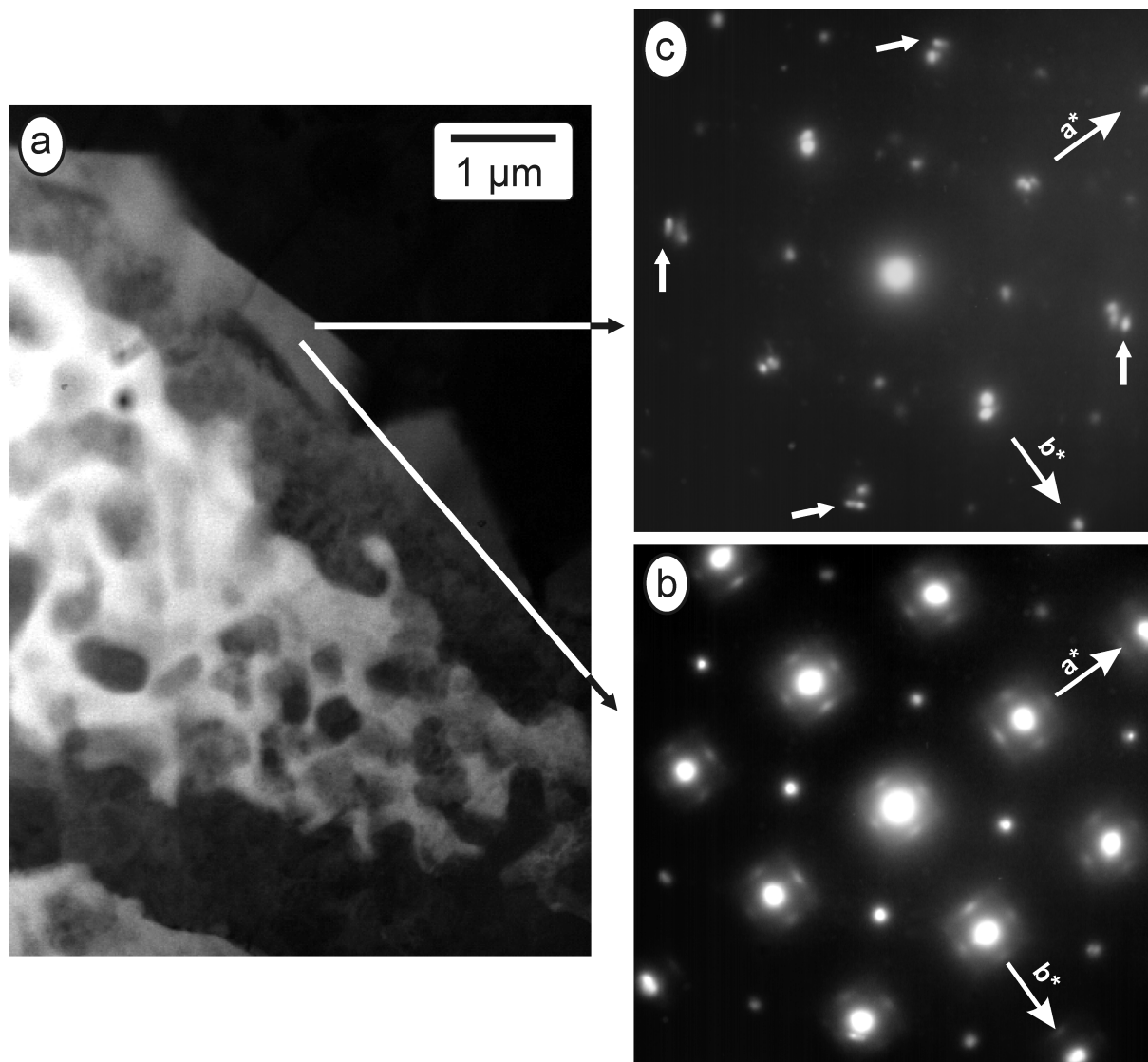


Figure 77 :

- (a) vue générale de l'interface alumine/wüstite issue du dépôt avec la granulométrie [+22-45],
 (b) diagramme de diffraction caractéristique de la phase P' de la wüstite orientée selon l'axe de zone [100] et
 (c) diagramme de diffraction selon l'axe de zone [100] à l'interface alumine/oxyde

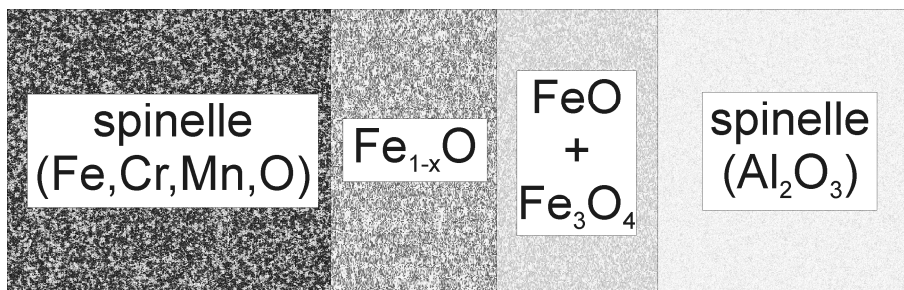


Figure 78 : construction schématique de la continuité des phases superficielles du système oxydes/alumine

CHAPITRE VI
COMPORTEMENT DE L'ENSEMBLE
COUCHE/SUBSTRAT
EN CONDITIONS REELLES

Les tests de corrosion haute température de pièces revêtues par projection thermique sont peu nombreux et, pour augmenter la résistance à la corrosion, il est nécessaire de densifier la surface des dépôts HVOF Ni-Cr par un procédé laser [21]. L'objectif de ce chapitre est de présenter une première approche du comportement des pièces d'acier 304L revêtues d'alumine selon le procédé mis au point dans ce travail, au cours de tests dans un incinérateur.

1. Conditions des essais

Les dépôts ont été réalisés sur des substrats pré-oxydés pendant 55 min à 1273 K puis revêtus par de l'alumine des poudres de granulométries [+5-22] et [+22-45].

Les conditions générales de réalisation des tests ont été précisées au chapitre II § 1.10. Les échantillons, soudés sur un barreau d'acier inoxydable austénitique 316L, ont été introduits entre la grille de combustion et le premier niveau de traitement des fumées à l'urée. Ils ont été ainsi soumis à une température comprise entre 1073 K et 1223 K pendant une semaine. Afin de pouvoir évaluer l'efficacité du revêtement contre la corrosion, un échantillon d'acier non revêtu a été introduit dans l'incinérateur en même temps que les autres pièces, et a donc subi le même traitement qu'elles.

Au moment de la sortie du four, toutes les pièces sont apparues très dégradées, au point que les dépôts d'alumine se sont détachés du substrat. Certains ont néanmoins pu être récupérés pour analyse. De plus, les surfaces en contact avec les gaz se sont recouvertes d'un dépôt d'environ 3 cm d'épaisseur dont seules les parties les plus adhérentes, qui constituent une couche de calamine d'environ 200 μm d'épaisseur, ont été analysées. Cette couche est majoritairement constituée, comme éléments métalliques, de zinc, calcium, sodium et silicium.

2. Microanalyse EDS de l'acier 304L mis en incinérateur

Une coupe de l'acier non revêtu est présentée à la Figure 79 a avec les cartographies X des métaux de la couche de calamine, zinc, calcium et sodium, respectivement aux Figures 79 b, c et d. L'interface interne apparaît tourmentée (Figure 79 a) selon une morphologie similaire à celle obtenue lors de la pré-oxydation sous dioxyde de carbone

(Figure 46), mais l'épaisseur de la couche oxydée est près de 10 fois plus grande, dépassant 80 μm . La cartographie de l'oxygène (Figure 79 e) délimite une zone oxydée dans laquelle on retrouve, de l'intérieur vers l'extérieur, une couche continue d'environ 10 μm d'épaisseur riche en chrome (Figure 79 f) qui contient du manganèse (Figure 79 g) mais ni fer (Figure 79 h), ni nickel (Figure 79 i), identifiée comme la couche de chromine. Au dessus se trouve une couche de plus en plus riche en fer (Figure 79 h) et de plus en plus pauvre en chrome (Figure 79 f) et contenant du manganèse (Figure 79 g) assimilable à la couche de spinelle/chromine repérée dans l'étude cinétique, et allant jusqu'à un ou des oxydes de fer.

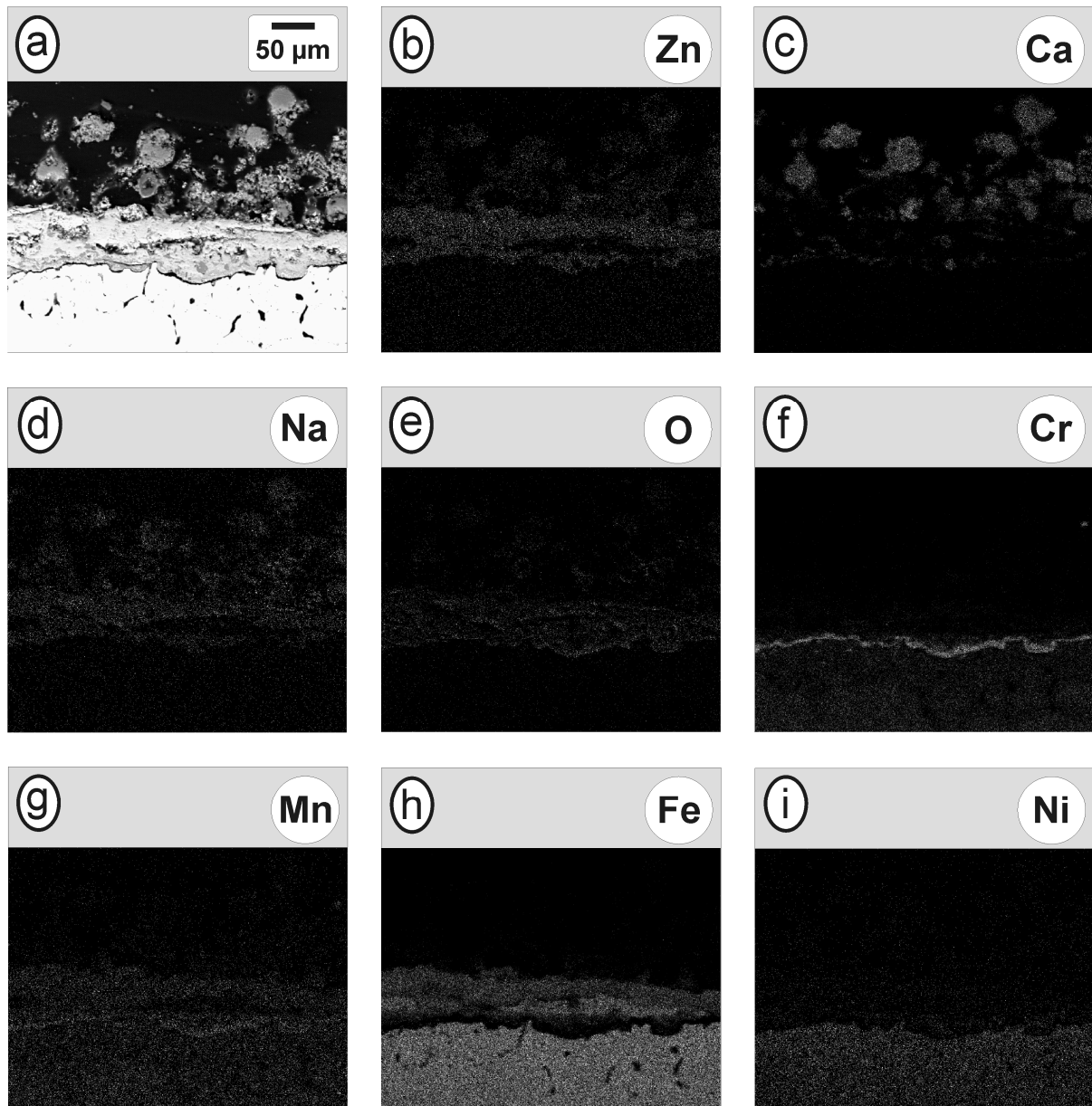


Figure 79 : cartographies X d'une coupe réalisées sur l'acier 304L après une semaine à 1150 K environ dans les gaz de combustion d'ordures ménagères : (a) zone cartographiée (b) Zn K_{α} (c) Ca K_{α} (d) Na K_{α} (e) O K_{α} (f) Cr K_{α} (g) Mn K_{α} (h) Fe K_{α} (i) Ni K_{α}

3. Analyse des dépôts

3.1 Micrographies optiques

Les micrographies optiques des Figures 80 a et b sur les revêtements d'alumine font apparaître, pour les deux granulométries et de bas en haut, la couche d'alumine puis le dépôt formé en cours de test dans l'incinérateur. Des fissures perpendiculaires aux interfaces sont nettement visibles, ainsi que des cavités.

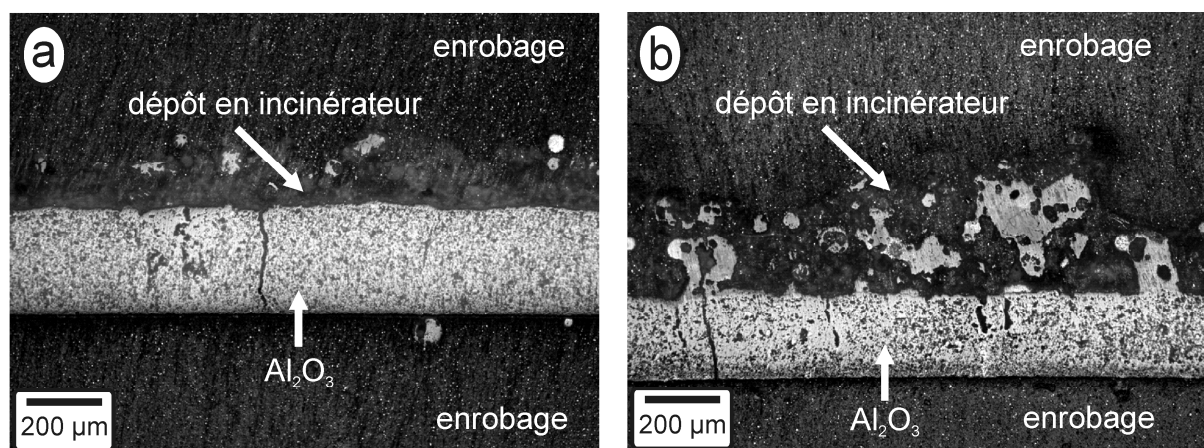


Figure 80 : micrographies optiques des couches d'alumine après un test d'une semaine en incinérateur : dépôts issus de la poudre [+5-22] (a) et de la poudre [+22-45] (b)

3.2 Microanalyse EDS

La couche d'alumine issue de la poudre de granulométrie [+22-45] (Figure 81 a et b) apparaît fissurée perpendiculairement aux interfaces, et surmontée du dépôt de « calamine ». Dans ce dernier on identifie encore de l'oxygène (Figure 81 i) du zinc (Figure 81 c), du calcium (Figure 81 d) et du silicium (Figure 81 e). La présence de chrome au niveau de l'interface interne (Figure 81 g) accompagné de manganèse (Figure 81 h) montre que la rupture mécanique ne s'est pas faite à l'interface revêtement/wüstite mais entre le substrat et la couche de chromine ou dans la couche de spinelle/chromite. La pénétration du zinc à l'intérieur des fissures est nettement visible (Figure 81 c). Cet élément est même présent au niveau de l'interface interne, mais sa progression à l'intérieur de la fissure s'arrête au contact du fer qui, lui, a diffusé de façon centrifuge (Figure 81 f).

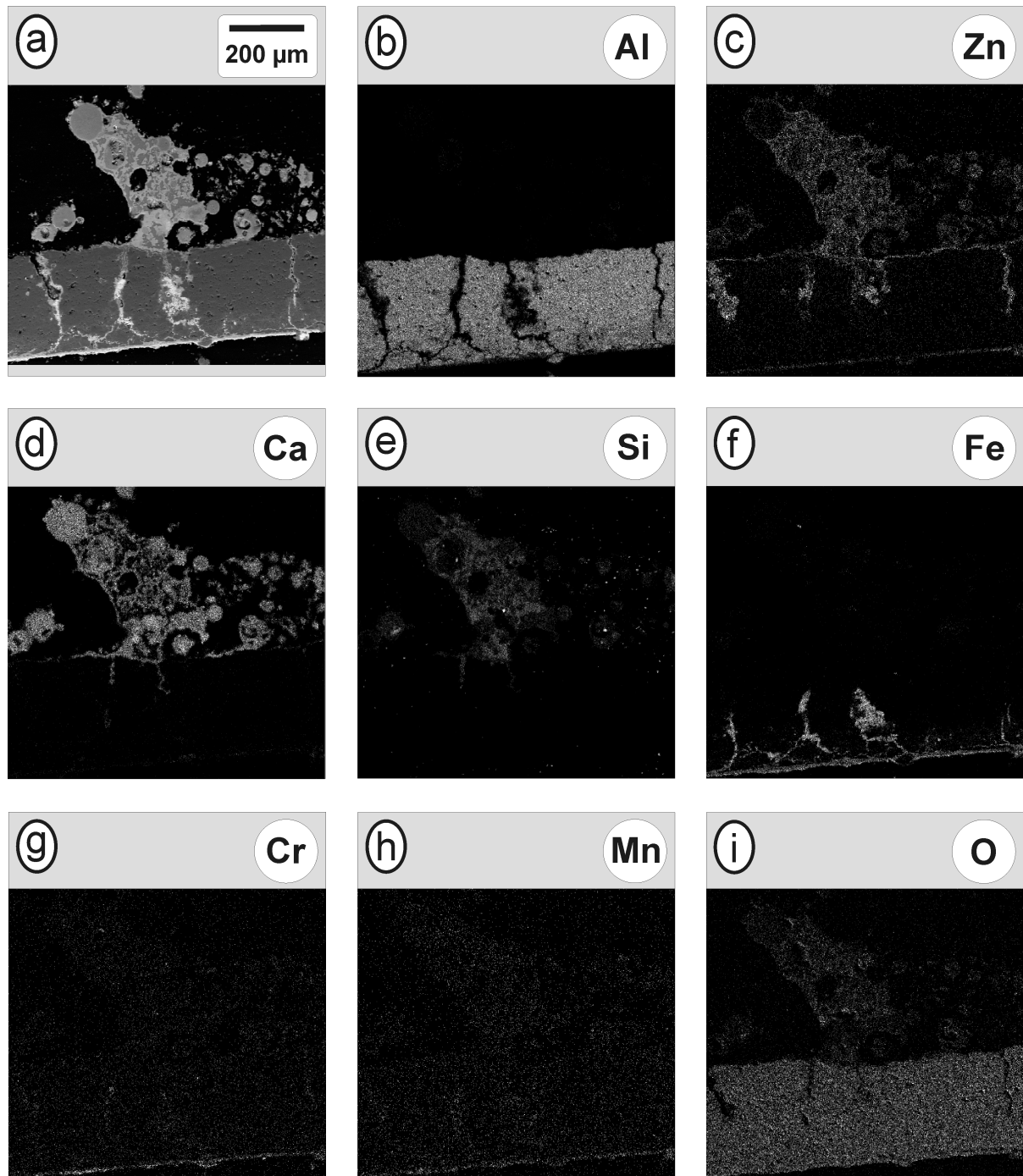


Figure 81 : cartographies X d'une coupe réalisées sur le dépôt d'alumine issu de la poudre [+22-45] après une semaine à 1150 K environ dans les gaz de combustion d'ordures ménagères :

(a) zone cartographiée (b) Al K_{α} (c) Zn K_{α} (d) Ca K_{α} (e) Si K_{α} (f) Fe K_{α} (g) Cr K_{α} (h) Mn K_{α} (i) O K_{α}

Cet ensemble d'observations permet d'affirmer que la couche d'alumine s'est fissurée dans l'incinérateur, soit au moment de l'introduction des pièces, par choc thermique, soit par décollement à cause de l'oxydation de l'acier (qui forme un oxyde interne volumineux), mais la diffusion du fer dans la fissure plaide fortement en faveur d'un décollement par oxydation

du substrat. Il paraît difficile, en effet, de comprendre comment le fer aurait pu diffuser dans la couche d'alumine s'il ne lui était pas relié.

Une analyse de la couche issue de la granulométrie [+5-22] (Figure 82) confirme ces résultats.

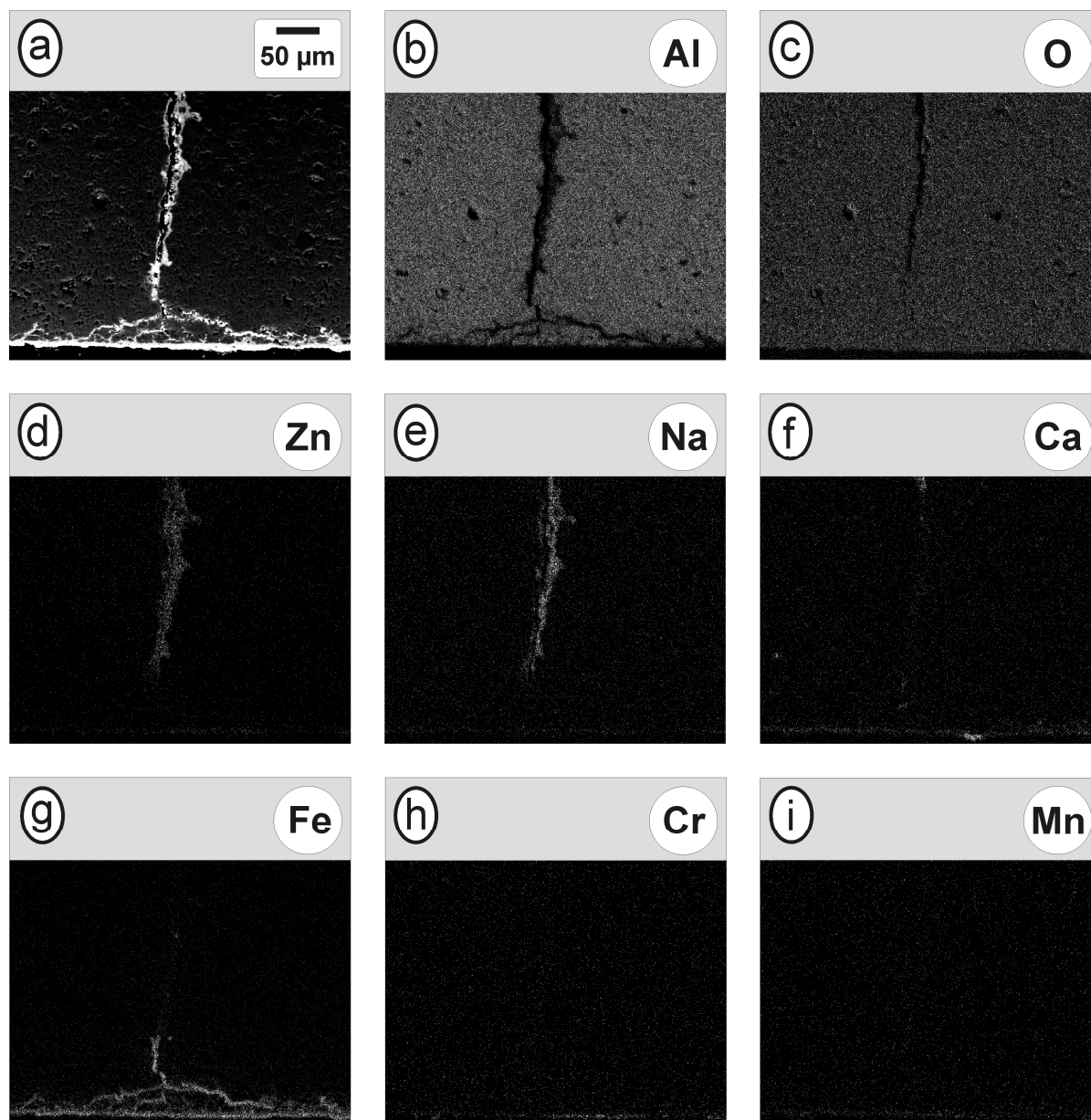


Figure 82 : cartographies X d'une coupe réalisées sur le dépôt d'alumine issu de la poudre [+5-22] après une semaine à 1150 K environ dans les gaz de combustion d'ordures ménagères : (a) zone cartographiée (b) Al K_{α} (c) O K_{α} (d) Zn K_{α} (e) Na K_{α} (f) Ca K_{α} (g) Fe K_{α} (h) Cr K_{α} (i) Mn K_{α}

Les fissures ne contiennent pas d'oxygène (Figure 82 c) mais toujours du zinc (Figure 82 d), du sodium (Figure 82 e) et du calcium (Figure 82 f) qui se retrouvent encore dans la couche de spinelle/chromite ou au niveau de l'ancienne interface acier/chromine, cet oxyde étant, comme précédemment, resté fixé du côté du revêtement au moment du décollement : on retrouve en effet, au niveau de l'interface interne, du chrome (Figure 82 h) et son accompagnement de manganèse (Figure 82 i). De même, la diffusion centrifuge du fer (Figure 82 g) à partir de l'acier est encore nettement visible ici.

4. Analyse des substrats pré-oxydés puis revêtus

A cause des décollements, les substrats sont analysés séparément de leur revêtement. L'analyse de l'acier présent sous la couche d'alumine issue de la granulométrie [+22-45] (Figure 83 a) montre une interface relativement proche de celle du substrat pré-oxydé sous dioxyde de carbone pour des gains de masse situés après le « breakaway » (Figure 46).

On voit qu'il lui reste accrochée une couche d'oxyde relativement épaisse, et irrégulière pouvant approcher 100 μm . Au voisinage de l'acier, les cartographies de l'oxygène (Figure 83 b) et du chrome (Figure 83 d) témoignent de la présence d'une couche de chromine particulièrement épaisse et irrégulière. Au-dessus, on retrouve ces mêmes éléments ainsi que du fer (Figure 83 c) ce qui caractérise la couche de spinelle/chromite. Ici encore, l'élément manganèse (Figure 83 e) est présent là où se trouve le chrome, et le nickel se retrouve à la fois dans le substrat, et à l'état rémanent dans les grains d'aciers superficiels oxydés (Figure 83 f). On note enfin la présence de calcium (Figure 83 g) au niveau de la couche de chromine, ce qui confirme la diffusion profonde des métaux de la calamine à travers le revêtement d'alumine.

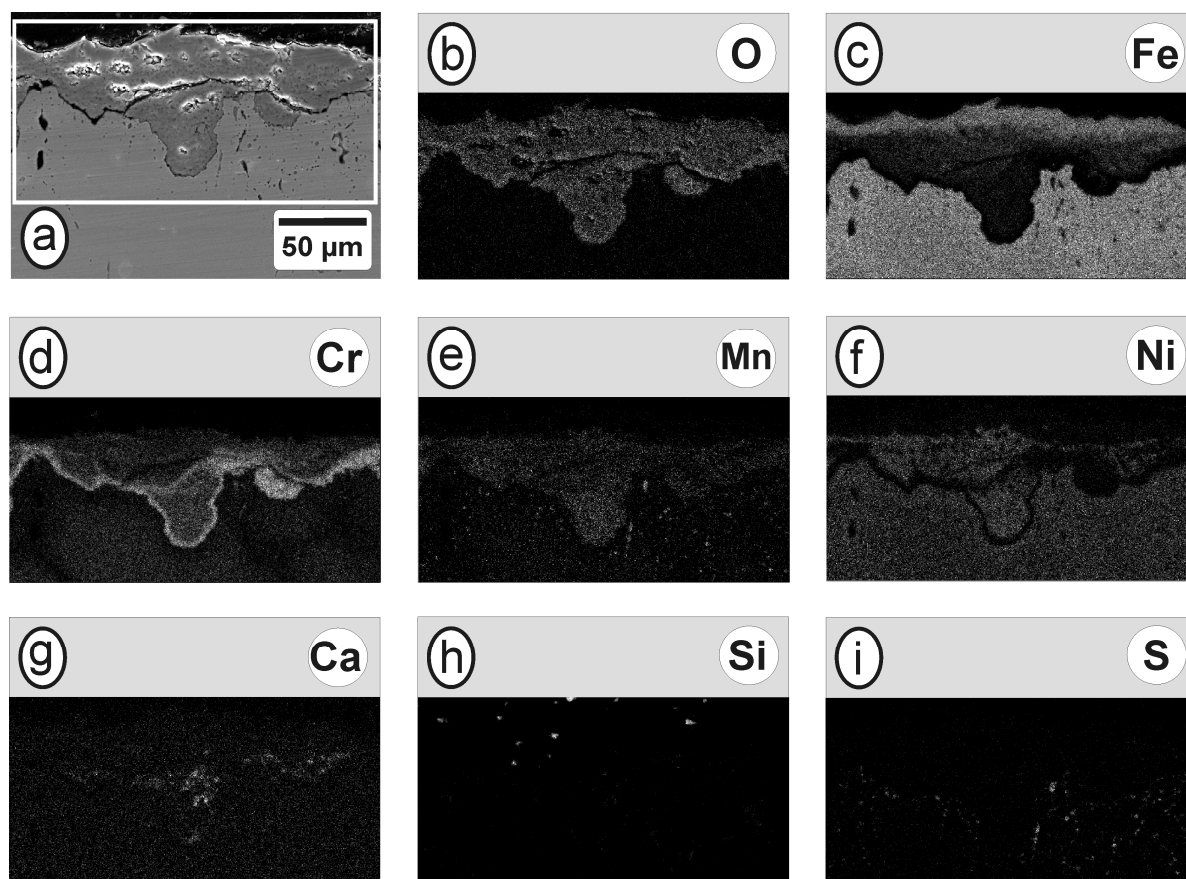


Figure 83 : cartographies X d'une coupe réalisée sur le substrat présent sous le dépôt d'alumine issu de la poudre [+22-45] après une semaine à 1150 K environ dans les gaz de combustion d'ordures ménagères :
 (a) zone cartographiée (b) O K_{α} (c) Fe K_{α} (d) Cr K_{α} (e) Mn K_{α} (f) Ni K_{α} (g) Ca K_{α} (h) Si K_{α} (i) S K_{α}

5. Conclusion

La présence de fissures perpendiculaires au dépôt a conduit à la diffusion centripète d'une ou plusieurs phases non identifiées appartenant à la « calamine » (oxydes, chlorures, silicates,... ?) contenant de nombreux éléments métalliques (zinc, sodium, calcium, silicium,...) et à la diffusion centrifuge du fer oxydé en provenance du substrat.

L'analogie morphologique des couches d'oxydation donne à penser que le mécanisme réactionnel se rapproche de celui de l'oxydation de l'acier sous dioxyde de carbone ou sous dioxygène, même si la présence dans les gaz d'incinération de soufre et de chlore, notamment, le complexifie certainement. Quoiqu'il en soit, il est clair que la couche d'alumine ne protège pas de l'oxydation, par manque d'étanchéité : l'utilisation de ce type de dépôt plasma comme

revêtement anti-corrosion en four d'incinération est donc à écarter, surtout en dépôt sur un acier chrominoformeur comme le 304L.

En effet, l'oxydation produit, au-dessous du revêtement d'alumine, une couche volumineuse d'oxydes à base de chrome qui entraîne des fissurations au sein même de la couche d'oxydes, se propageant dans l'alumine, qui finissent par la décoller complètement du substrat.

Au vu de cette conclusion, il est même apparu illusoire d'espérer une amélioration de la tenue de ce type de revêtement en modifiant le procédé, notamment les paramètres de la pré-oxydation : le revêtement plasma d'alumine ne constitue pas une barrière de diffusion de bonne qualité pour ce type d'applications, surtout associé à l'acier 304L dont le mécanisme d'oxydation favorise la fissuration du revêtement.

CONCLUSION GENERALE

La faisabilité d'un procédé d'élaboration de revêtement par projection plasma *via* une pré-oxxydation sous CO₂ préalablement testé sur un acier fer-carbone (C40E) a été étudiée au cours de ce travail sur un acier inoxydable austénitique bas carbone, l'acier 304L. Une des étapes, cruciale pour l'adhérence ultérieure des dépôts d'alumine réalisés par plasma thermique, est de contrôler le développement d'une couche d'oxydes à la surface des substrats, ce qui nécessite une étude cinétique préalable.

L'analyse par thermogravimétrie a montré une parfaite reproductibilité du processus d'oxydation entre 1193 K et 1293 K pour des gains de masses inférieurs à 1,15 mg.cm⁻². Les premiers instants de la réaction font apparaître à la surface de l'acier, au niveau des joints de grains, des germes de chromine. L'oxydation superficielle du fer en germes de wüstite/magnétite entraîne ensuite, par réaction avec la chromine, la formation d'une structure de type spinelle/chromite contenant du fer, du chrome ainsi que du manganèse. Sous cette couche de surface se forme la chromine contenant de petites quantités de manganèse, localisée aux joints internes des grains superficiels. Cet oxyde se développe en chassant les éléments fer et nickel et créant des lacunes de chrome, partiellement comblées par ces derniers, au sein même des grains. Les grains de surface sont aussi le siège d'une oxydation du chrome et du manganèse, puis du fer pour donner une phase de structure spinelle type chromite, tandis que le nickel reste en inclusion dans les grains, sans s'oxyder pour des raisons d'ordre thermodynamique. Durant cette période, on observe une augmentation progressive de la vitesse de la réaction jusqu'à un gain de masse d'environ 0,35 mg.cm⁻², où tout le chrome des grains superficiels ou presque a réagi, formant en particulier une couche continue de chromine au niveau des joints de grains.

A partir de ce moment là, le gain de masse suit une cinétique parabolique, influencée par la pression selon une loi type Langmuir non dissociatif, avec une énergie d'activation de 209 ± 8 kJ.mol⁻¹ correspondant à l'oxydation du fer restant encore inoxydé au sein des grains de surface. Le mécanisme réactionnel fait alors appel à une diffusion cationique centrifuge à

travers le spinelle, cinétiquement limitante, et à une réaction à l'interface externe qui forme la wüstite avec des traces superficielles de magnétite. Le fer des grains externes est entièrement consommé pour des gains de masse de $1,15 \text{ mg.cm}^{-2}$ environ, et l'oxydation se poursuit en s'attaquant aux grains sous-jacents, la couche inter-granulaire de chromine ne jouant pas le rôle de barrière de diffusion. Mais le départ initial du chrome, puis du fer, est à l'origine de la formation de nombreuses lacunes, et l'oxydation interne forme un produit volumineux (chromine et spinelle/chromite) qui pousse les grains superficiels oxydés : finalement tout ceci entraîne la formation d'écailles et le libre accès du dioxyde de carbone au niveau des premiers grains internes. Il en résulte une reprise de l'oxydation, analogue à celle des grains superficiels.

Cette étude a ainsi montré que pour espérer obtenir une couche d'accroche solide pour le revêtement ultérieur d'alumine, il faut limiter la pré-oxydation à des durées inférieures à celle de l'oxydation complète des grains de surface.

Concernant le dépôt lui-même, une étape de préchauffage est nécessaire pour favoriser le bon étalement des gouttes d'alumine fondues. Elle se fait à une température limitée à 620 K pour ne pas modifier la structure globale de la couche de pré-oxydation. Les dépôts ont été réalisés à partir de deux granulométries de poudres ([+5-22] et [+22-45]). Peu de différences existent entre eux sur le plan microstructural, mais ils requièrent une pré-oxydation d'au moins $0,20 \text{ mg.cm}^{-2}$, c'est-à-dire qu'il faut que la surface soit couverte d'une couche de wüstite, même faible, pour espérer obtenir un revêtement bien accroché sur son substrat. Dans ces conditions, l'adhérence est excellente, mais elle n'a pu être quantifiée du fait de la rupture systématique à l'interface alumine/colle à une valeur moyenne de $(50 \pm 10) \text{ MPa}$.

Le mécanisme d'accroche des premières lamelles d'alumine γ se fait via une cristallisation en rapport avec la phase wüstite/magnétite de surface, dans une relation d'hétéroépitaxie, créant une « jonction cristallographique » où les relations entre phases impliquent une accommodation des paramètres cristallins, à l'origine de la très bonne adhérence des revêtements.

Les pièces revêtues soumises au milieu gazeux chaud et agressif de l'intérieur d'un four d'incinération de déchets ne se comportent cependant pas de façon satisfaisante en raison de

l'insuffisante étanchéité du revêtement d'alumine, malgré une épaisseur supérieure à 200 μm . L'oxydation du substrat se produit suivant un mécanisme vraisemblablement proche de celui de la pré-oxydation sous dioxyde de carbone avec les mêmes étapes de formation de chromine au niveau des joints de grains puis de formation de spinelle/chromite. La reprise de l'oxydation au niveau des grains plus internes décolle les grains de surface et leur revêtement d'alumine, ruinant l'ensemble de la pièce.

L'origine de ce mauvais comportement se situant dans l'une des caractéristiques du dépôt plasma d'alumine (étanchéité imparfaite) et dans le mécanisme de l'oxydation de l'acier, il n'y a aucun espoir d'amélioration du procédé, qui ne permet donc pas les applications envisagées initialement en atmosphères gazeuses chaudes et agressives.

Annexes

Annexe 1 : préparation des lames minces

Dans les échantillons revêtus, de diamètre 25 mm et d'épaisseur 7 mm, deux coupes espacées de 4 mm sont réalisées, perpendiculairement au dépôt, avec une micro-tronçonneuse BUEHLER (ISOMET[®] 5000). On peut suivre sur la Figure 84 cette étape ainsi que les suivantes, jusqu'à l'obtention de la lame mince. Des parallélépipèdes de largeur 4 mm et d'épaisseur 7 mm sont ainsi obtenus. Ils sont ensuite coupés en deux, ce qui conduit à deux parties de dimensions 7mm x 4 mm x 12,5 mm. Après dégraissage dans deux bains d'acétone de 5 minutes, les échantillons sont plongés dans deux bains d'éthanol pendant 5 minutes puis séchés. Les deux faces d'alumine sont collées l'une contre l'autre en utilisant une colle à deux composants thermodurcissable (EPOXY BOND 110, fournie par la société TED PELLA, INC.) Les proportions sont de 1 g de durcisseur pour 10 g de l'autre composé.

L'assemblage réalisé est coupé en deux, perpendiculairement au dépôt, afin de diminuer la largeur de coupe à la scie à fil (ESCIL, fil diamant de 60 μm). Cette scie est utilisée pour la réalisation de parallélépipèdes de section 2mm x 2mm centrée sur les interfaces acier/alumine/colle/alumine/acier (Figure 84). Ces derniers sont nettoyés à l'acétone et à l'éthanol, enduits de colle EPOXY BOND 110 et introduits dans des tubes en laiton. Après séchage, des pastilles de 250 μm d'épaisseur sont réalisées. Ces échantillons sont amincis par polissage manuel pour obtenir une épaisseur d'environ 70 μm (utilisation de films diamantés BUEHLER avec la séquence 30 μm , 15 μm , 9 μm , 6 μm , 3 μm , 1 μm , 0,5 μm). Pour minimiser encore l'épaisseur des échantillons, une « cuvette » est formée à la surface de l'échantillon avec un polisseur (Gatan 656) puis un trou est percé par abrasion ionique à l'argon, l'énergie du faisceau étant de 5 keV (amincisseur ionique de précision Gatan 691).

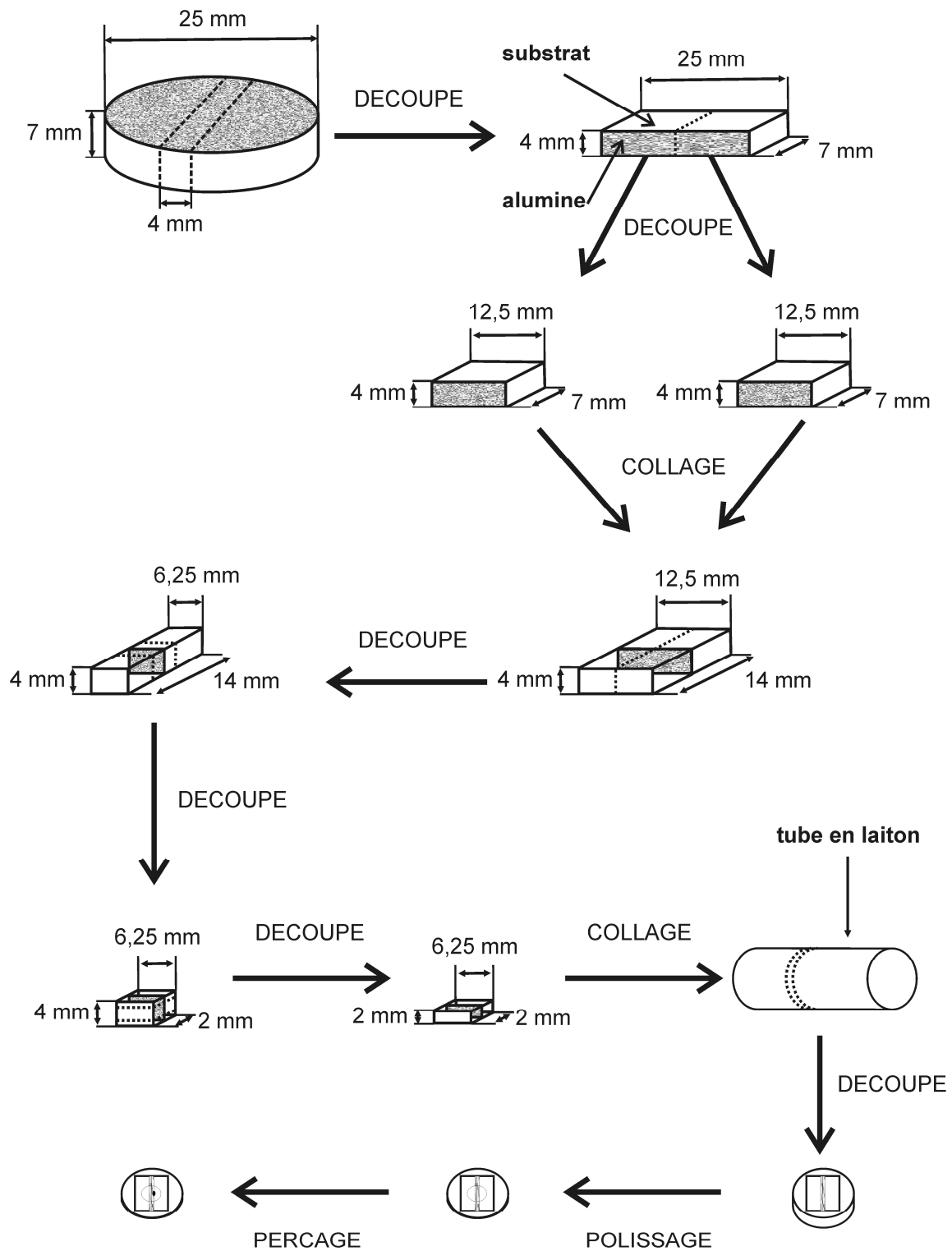


Figure 84 : schéma de principe de la réalisation des lames minces pour l'observation en microscopie électronique à transmission

Annexe 2 : spectres XPS haute résolution

Correction en énergie

On présente ci-dessous à titre d'exemple la méthode de correction en énergie des spectres haute résolution en prenant pour référence la raie correspondant à l'état spectroscopique 1s du carbone, observée sur le spectre d'un échantillon oxydé à un gain de masse de $0,02 \text{ mg.cm}^{-2}$. Elle peut être déconvoluée en trois pics comme présenté à la Figure 85. Pour chacun des spectres, la déconvolution a été faite avec des profils mixtes gaussien/lorentzien en respectant le plus possible un écart constant entre les différentes positions ainsi qu'une largeur à mi-hauteur de même ordre de grandeur. Cette méthode de déconvolution a été également appliquée pour les raies des différents éléments présentes sur les spectres.

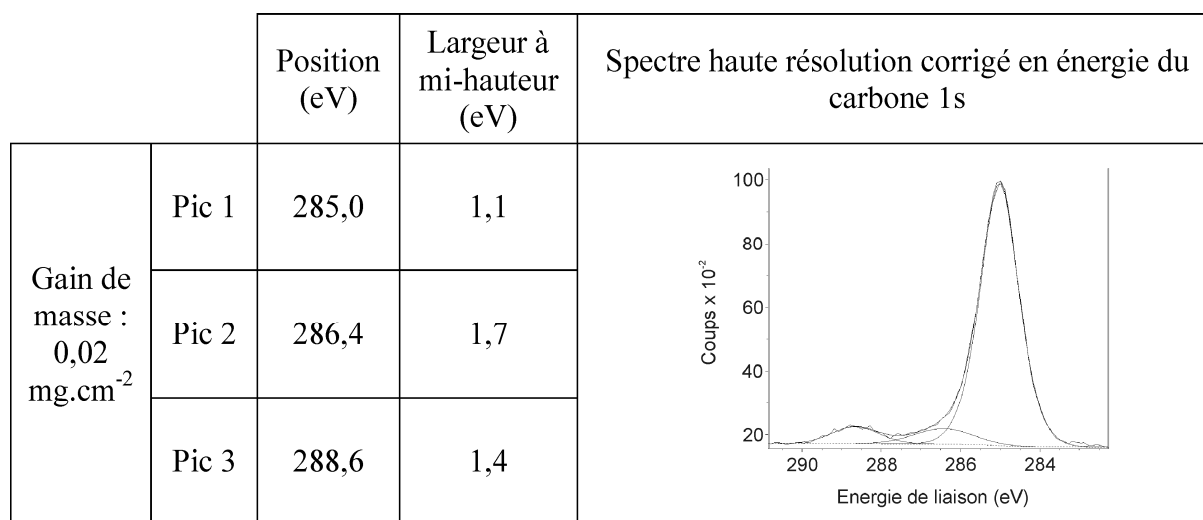


Figure 85 : spectre haute résolution du carbone 1s et position des pics de déconvolution pour un gain de masse de $0,02 \text{ mg.cm}^{-2}$

On en déduit le décalage entre les énergies mesurées et les énergies théoriques. Le Tableau 19 en rend compte pour les différents spectres haute résolution. L'énergie de chacune des raies des éléments apparaissant sur les différents spectres est ainsi recalculée en lui additionnant le décalage indiqué dans le Tableau 19.

Gain de masse (mg.cm ⁻²)	Position expérimentale du premier pic du carbone 1 s (eV)	Décalage des énergies expérimentales (eV)
0	285,4	- 0,4
0,02	284,7	+ 0,3
0,09	284,3	+ 0,7
0,3	284,9	+ 0,1
1	284,9	+ 0,1

Tableau 19 : valeur des corrections en énergie pour les différents gains de masse

Déconvolution du profil de l'état 2p_{3/2} du chrome

La déconvolution des profils pour les échantillons correspondant à des gains de masse de 0,09 et 0,30 mg.cm⁻² est présentée aux Figures 86 et 87. Dans les deux cas, il est nécessaire d'utiliser 5 pics ce qui indique la présence de chromine [162].

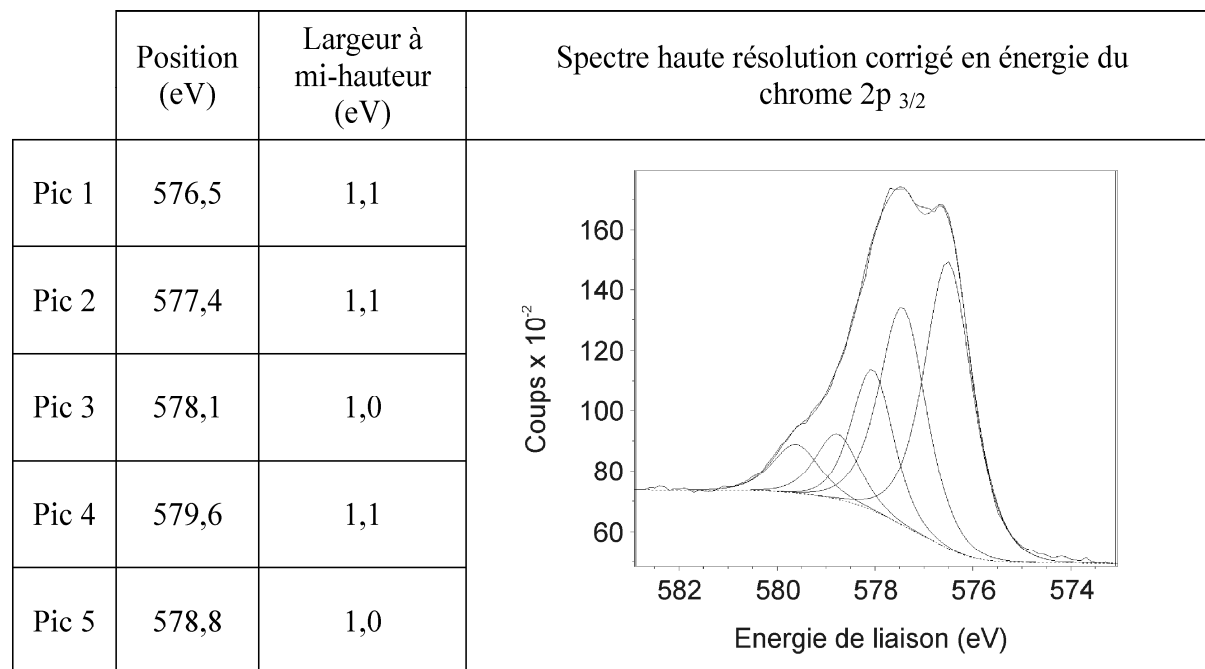


Figure 86 : profil de l'état spectroscopique 2p_{3/2} du chrome à la surface de l'acier oxydé ($\Delta m/S \approx 0,09$ mg.cm⁻²) montrant la présence de chromine (5 pics)

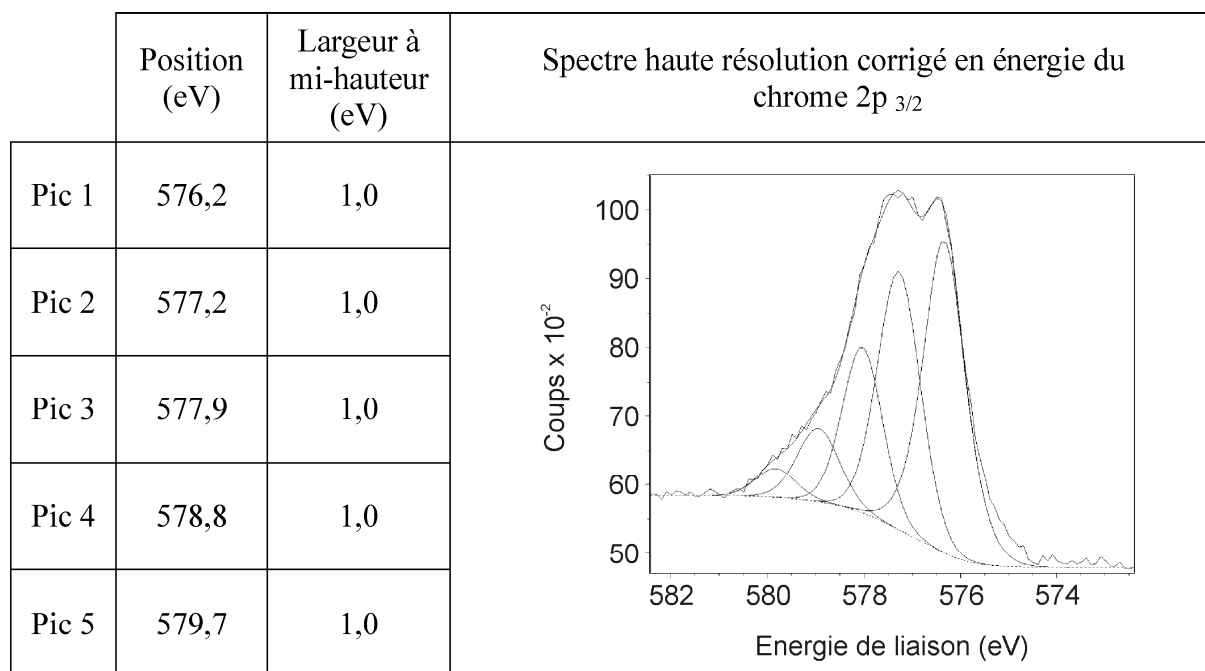


Figure 87 : profil de l'état spectroscopique 2p_{3/2} du chrome à la surface de l'acier oxydé ($\Delta m/S \approx 0,30 \text{ mg.cm}^{-2}$) montrant la présence de chromine (5 pics)

Déconvolution du profil de l'état 2p_{3/2} du fer

Les déconvolutions pour l'état spectroscopique 2p_{3/2} du fer ont été réalisées d'une part à partir de la méthode précédemment décrite, et d'autre part à partir de la position théorique des multiplets constituant les raies des cations Fe²⁺ et Fe³⁺. La composante des cations Fe²⁺ à haut spin (électrons 3d non appariés) peut être décrite par un triplet [163] reconstruisant le profil théorique [182] et un pic satellite. Les ions Fe³⁺ à haut spin se décrivent par un quadruplet [163] décrivant aussi le profil théorique [182] et un pic satellite. Les pics satellites sont des pics dont la largeur à mi-hauteur peut être plus importante que celle des multiplets. Ils correspondent au mouvement d'un électron d'une orbitale 3d vers une orbitale 4s vide lors de l'éjection d'un photo-électron de cœur [183].

Les déconvolutions sont présentées pour les gains de masse de 0,09 mg.cm⁻², (Figure 88), 0,3 mg.cm⁻² (Figure 89) et 1 mg.cm⁻² (Figure 90).

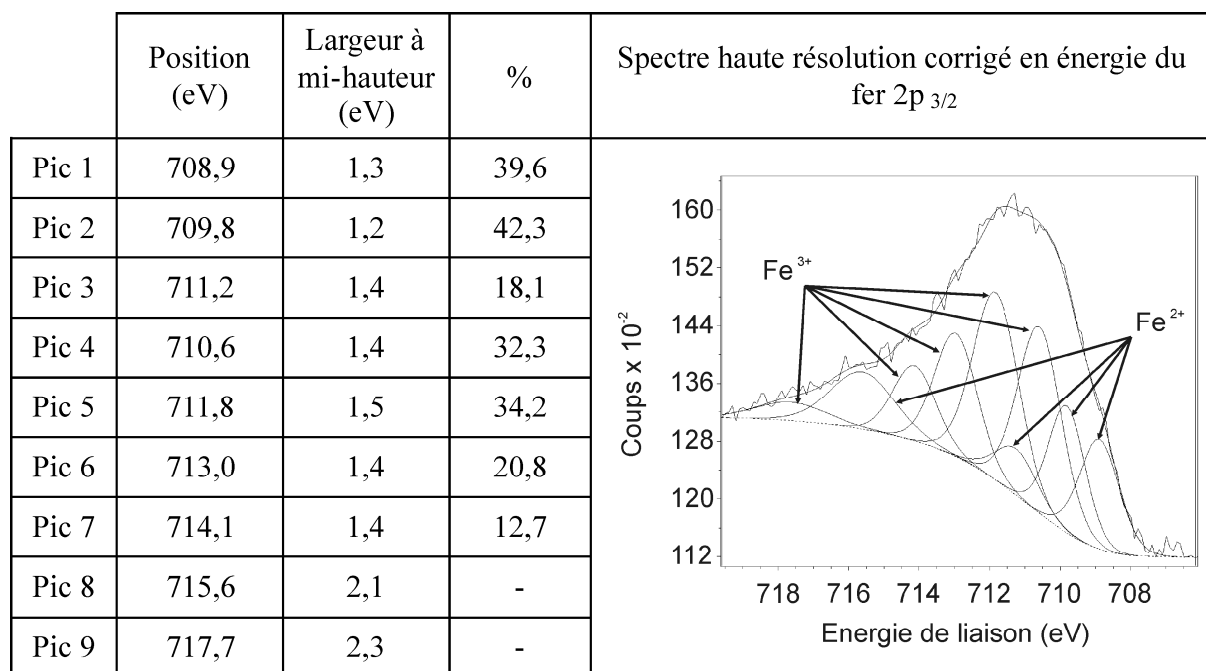


Figure 88 : profil de l'état spectroscopique 2p_{3/2} du fer à la surface de l'acier oxydé ($\Delta m/S \approx 0,09 \text{ mg.cm}^{-2}$) déconvolué avec les multiplets théoriques des cations Fe²⁺ et Fe³⁺

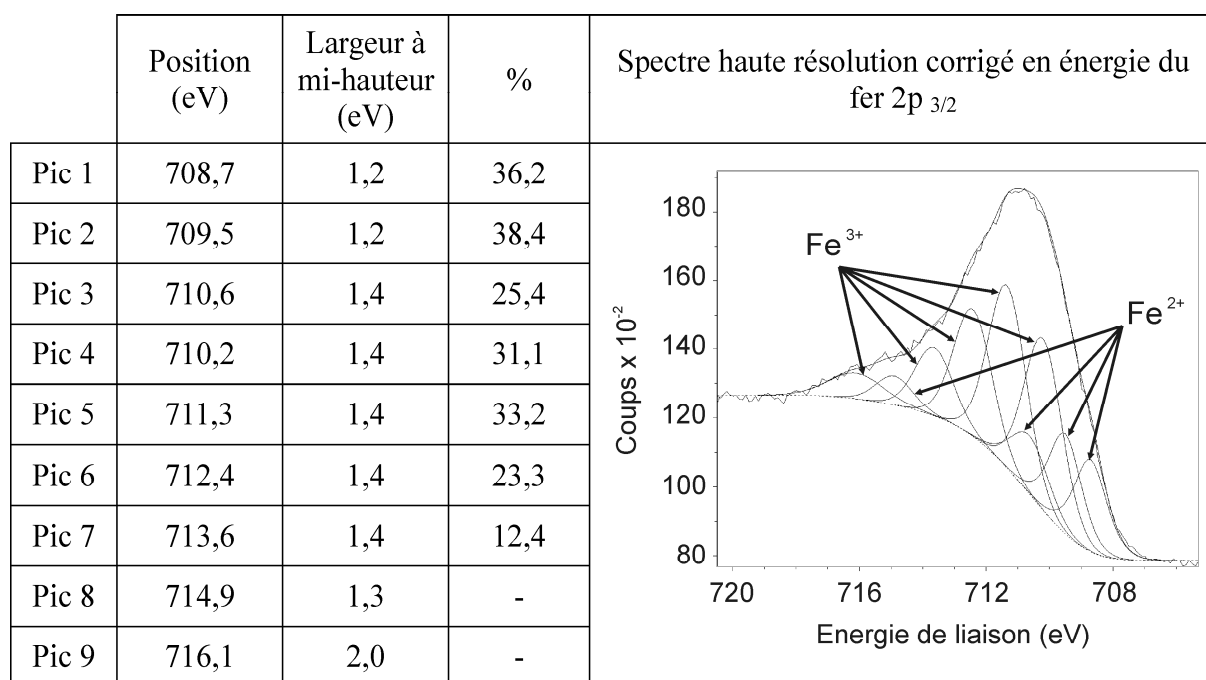


Figure 89 : profil de l'état spectroscopique 2p_{3/2} du fer à la surface de l'acier oxydé ($\Delta m/S \approx 0,30 \text{ mg.cm}^{-2}$) déconvolué avec les multiplets théoriques des cations Fe²⁺ et Fe³⁺

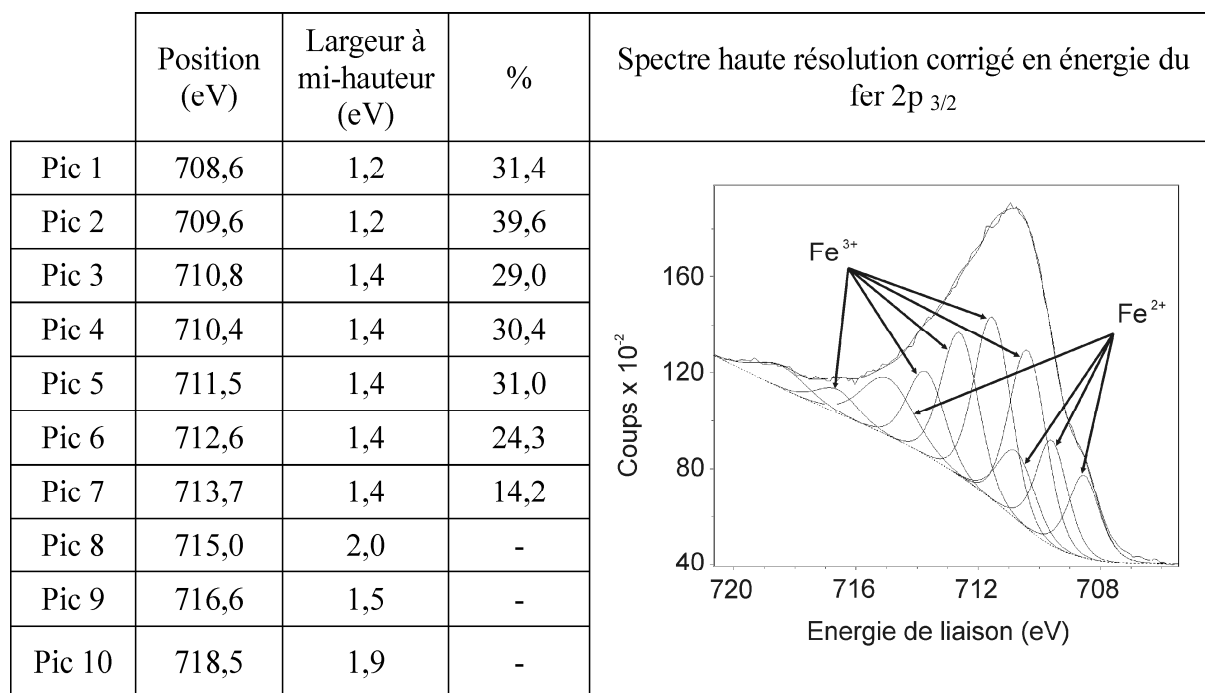


Figure 90 : profil de l'état spectroscopique 2p_{3/2} du fer à la surface de l'acier oxydé ($\Delta m/S \approx 1,00 \text{ mg.cm}^{-2}$) déconvolué avec les multiplets théoriques des cations Fe²⁺ et Fe³⁺

Annexe 3 : procédure de collage pour la mesure de l'adhérence

Afin que les faces des plots de traction soient rigoureusement parallèles, chaque plot est usiné à l'aide d'un tour (Cazeneuve, Optica 360). Les surfaces à encoller sont préalablement sablées sous 7×10^5 Pa à l'aide de corindon brun F20 fourni par la société CERADEL-RICHOUX. Le dépôt ne doit pas être sablé sous peine de le fragiliser fortement. Il faut donc le protéger soigneusement avec du papier et du ruban adhésif. Avant collage, un dégraissage des plots est réalisé dans de l'acétone soumise à des ultrasons pendant 5 minutes. Les surfaces sont ensuite séchées au décapeur thermique et la base des plots est protégée par du téflon afin de ne pas les coller au support. Ceci fait, un dernier nettoyage par pulvérisation d'acétone et séchage au décapeur thermique est réalisé. La colle HTK ULTRA BOND 100[®] est ensuite étalée sur toutes les faces à l'aide d'une petite baguette en bois. Les bulles d'air sont chassées par un court chauffage avec le décapeur thermique. Une fois l'empilement réalisé et ajusté, l'ensemble est mis en pression, d'une part par la masse du dispositif lui-même (environ 2 kg), et d'autre part par l'utilisation de vis serrées manuellement.

Tout le dispositif est mis dans une étuve à 423 K. Un thermocouple mis au contact d'un plot permet de suivre une température plus proche de la température de l'assemblage que celle donnée par le régulateur de l'étuve. Lorsque la température de surface du plot atteint 423 K, le collage débute. Il dure 1h30. Ce temps écoulé, l'étuve est éteinte et sa porte ouverte de temps en temps afin de faire décroître plus rapidement la température tout en limitant les chocs thermiques.

Annexe 4 : données thermodynamiques pour le système C-O

C[g]		CARBON (GAS)								12.011
Phase	T [K]	C _p [$\frac{J}{(K mol)}$]	S J / (K mol)	$-(G-H298)/T$	H	H-H298	G kJ / mol	ΔH_f	ΔG_f	log K _f [-]
GAS	298.15	20.786	158.093	158.093	716.652	0.000	669.517	716.652	671.228	-117.596
	300.00	20.786	158.222	158.093	716.690	0.038	669.224	716.675	670.946	-116.822
	400.00	20.791	164.202	158.909	718.769	2.117	653.088	717.716	655.537	-85.604
	500.00	20.797	168.842	160.449	720.849	4.197	636.428	718.465	639.900	-66.850
	600.00	20.802	172.634	162.173	722.929	6.277	619.348	718.964	624.137	-54.336
	700.00	20.807	175.841	163.903	725.009	8.357	601.920	719.267	608.306	-45.392
	800.00	20.813	178.620	165.572	727.090	10.438	584.194	719.424	592.442	-38.682
	900.00	20.818	181.072	167.161	729.172	12.520	566.207	719.473	576.565	-33.463
	1000.00	20.824	183.266	168.664	731.254	14.602	547.988	719.435	560.688	-29.287
	1100.00	20.829	185.250	170.083	733.336	16.684	529.561	719.329	544.818	-25.871
	1200.00	20.835	187.063	171.423	735.420	18.768	510.944	719.167	528.960	-23.025
	1300.00	20.840	188.731	172.691	737.503	20.851	492.153	718.959	513.118	-20.617
	1400.00	20.846	190.276	173.893	739.588	22.936	473.202	718.714	497.293	-18.554
	1500.00	20.851	191.714	175.034	741.672	25.020	454.101	718.439	481.486	-16.767
	1600.00	20.856	193.060	176.119	743.758	27.106	434.862	718.141	465.699	-15.204
	1700.00	20.862	194.324	177.153	745.844	29.192	415.492	717.823	449.931	-13.825
	1800.00	20.867	195.517	178.140	747.930	31.278	396.000	717.489	434.182	-12.600
	1900.00	20.873	196.645	179.085	750.017	33.365	376.391	717.141	418.452	-11.504
	2000.00	20.878	197.716	179.990	752.105	35.453	356.672	716.782	402.741	-10.519
	2100.00	20.992	198.739	180.858	754.200	37.548	336.849	716.418	387.048	-9.627
	2200.00	21.063	199.717	181.694	756.303	39.651	316.926	716.051	371.373	-8.818
	2300.00	21.135	200.655	182.498	758.413	41.761	296.907	715.681	355.714	-8.079
	2400.00	21.206	201.556	183.273	760.530	43.878	276.797	715.311	340.071	-7.401
	2500.00	21.278	202.423	184.022	762.654	46.002	256.597	714.939	324.443	-6.779
	2600.00	21.349	203.259	184.746	764.786	48.134	236.313	714.567	308.831	-6.204
	2700.00	21.421	204.066	185.446	766.924	50.272	215.947	714.195	293.233	-5.673
	2800.00	21.492	204.846	186.125	769.070	52.418	195.501	713.823	277.648	-5.180
	2900.00	21.564	205.601	186.784	771.222	54.570	174.978	713.451	262.077	-4.721
	3000.00	21.635	206.334	187.424	773.382	56.730	154.381	713.080	246.519	-4.292
	3100.00	21.707	207.044	188.045	775.550	58.898	133.712	712.710	230.973	-3.892
	3200.00	21.779	207.735	188.650	777.724	61.072	112.973	712.340	215.439	-3.517
	3300.00	21.850	208.406	189.238	779.905	63.253	92.166	711.971	199.917	-3.164
	3400.00	21.922	209.059	189.812	782.094	65.442	71.292	711.602	184.405	-2.833
	3500.00	21.993	209.696	190.371	784.290	67.638	50.355	711.235	168.905	-2.521
	3600.00	22.065	210.316	190.916	786.493	69.841	29.354	710.868	153.415	-2.226
	3700.00	22.136	210.922	191.449	788.703	72.051	8.292	710.502	137.935	-1.947
	3800.00	22.208	211.513	191.969	790.920	74.268	-12.830	710.136	122.465	-1.683
	3900.00	22.279	212.091	192.478	793.144	76.492	-34.010	709.771	107.005	-1.433
	4000.00	22.351	212.656	192.975	795.376	78.724	-55.248	709.406	91.554	-1.196

References

Phase	H / S	C _p
GAS	Co1	Ja1

Tableau 20 : données thermodynamiques pour le carbone gazeux [157]

12.011 CARBON (GRAPHITE) C										
Phase	T [K]	C_p [————— J / (K mol) —————]	S	$-(G-H298)/T$ [—————]	H	H-H298	G kJ / mol	ΔH_f	ΔG_f	log K_f [-]
SOL	298.15	8.512	5.740	5.740	0.000	0.000	-1.712	0.000	0.000	0.000
	300.00	8.594	5.793	5.741	0.016	0.016	-1.722	0.000	0.000	0.000
	400.00	11.927	8.754	6.122	1.053	1.053	-2.449	0.000	0.000	0.000
	500.00	14.633	11.713	6.945	2.384	2.384	-3.473	0.000	0.000	0.000
	600.00	16.884	14.588	7.981	3.964	3.964	-4.789	0.000	0.000	0.000
	700.00	18.590	17.326	9.122	5.742	5.742	-6.386	0.000	0.000	0.000
	800.00	19.827	19.893	10.310	7.666	7.666	-8.248	0.000	0.000	0.000
	900.00	20.792	22.286	11.509	9.699	9.699	-10.358	0.000	0.000	0.000
	1000.00	21.566	24.518	12.700	11.818	11.818	-12.700	0.000	0.000	0.000
	1100.00	22.192	26.604	13.870	14.007	14.007	-15.257	0.000	0.000	0.000
	1200.00	22.702	28.558	15.013	16.253	16.253	-18.016	0.000	0.000	0.000
	1300.00	23.117	30.392	16.127	18.545	18.545	-20.965	0.000	0.000	0.000
	1400.00	23.453	32.118	17.208	20.874	20.874	-24.091	0.000	0.000	0.000
	1500.00	23.725	33.745	18.257	23.233	23.233	-27.385	0.000	0.000	0.000
	1600.00	23.946	35.284	19.273	25.617	25.617	-30.837	0.000	0.000	0.000
	1700.00	24.127	36.741	20.258	28.021	28.021	-34.439	0.000	0.000	0.000
	1800.00	24.278	38.125	21.213	30.441	30.441	-38.183	0.000	0.000	0.000
	1900.00	24.410	39.441	22.138	32.876	32.876	-42.061	0.000	0.000	0.000
	2000.00	24.533	40.696	23.034	35.323	35.323	-46.069	0.000	0.000	0.000
	2100.00	24.648	41.896	23.904	37.783	37.783	-50.199	0.000	0.000	0.000
	2200.00	24.745	43.045	24.748	40.252	40.252	-54.446	0.000	0.000	0.000
	2300.00	24.835	44.147	25.568	42.731	42.731	-58.806	0.000	0.000	0.000
	2400.00	24.919	45.206	26.364	45.219	45.219	-63.274	0.000	0.000	0.000
	2500.00	24.997	46.224	27.138	47.715	47.715	-67.846	0.000	0.000	0.000
	2600.00	25.071	47.206	27.891	50.218	50.218	-72.518	0.000	0.000	0.000
	2700.00	25.142	48.154	28.625	52.729	52.729	-77.286	0.000	0.000	0.000
	2800.00	25.211	49.069	29.338	55.247	55.247	-82.148	0.000	0.000	0.000
	2900.00	25.278	49.955	30.034	57.771	57.771	-87.099	0.000	0.000	0.000
	3000.00	25.344	50.813	30.713	60.302	60.302	-92.138	0.000	0.000	0.000
	3100.00	25.409	51.645	31.374	62.840	62.840	-97.261	0.000	0.000	0.000
	3200.00	25.473	52.453	32.021	65.384	65.384	-102.466	0.000	0.000	0.000
	3300.00	25.537	53.238	32.652	67.935	67.935	-107.751	0.000	0.000	0.000
	3400.00	25.601	54.001	33.268	70.492	70.492	-113.113	0.000	0.000	0.000
	3500.00	25.665	54.744	33.872	73.055	73.055	-118.550	0.000	0.000	0.000
	3600.00	25.730	55.468	34.461	75.625	75.625	-124.061	0.000	0.000	0.000
	3700.00	25.795	56.174	35.039	78.201	78.201	-129.643	0.000	0.000	0.000
	3800.00	25.861	56.863	35.604	80.784	80.784	-135.295	0.000	0.000	0.000
	3900.00	25.928	57.535	36.158	83.373	83.373	-141.015	0.000	0.000	0.000
	4000.00	25.996	58.193	36.700	85.969	85.969	-146.802	0.000	0.000	0.000
	4100.00	26.066	58.836	37.233	88.572	88.572	-152.653	0.000	0.000	0.000

References

Phase	H / S	C_p	Remarks
SOL	Co1	Ja1	Ja1 NSPT= 4070. (approx.), GAS (C3, C2, C1, C4)

Tableau 21 : données thermodynamiques pour le carbone graphite [157]

28.010		CARBON MONOXIDE (GAS)								CO[g]
Phase	T [K]	C_p [—————]	S J / (K mol)	$-(G-H_{298})/T$ [—————]	H [—————]	H-H ₂₉₈ [—————]	G kJ / mol	ΔH_f [—————]	ΔG_f [—————]	log K_f [-]
GAS	298.15	29.140	197.661	197.661	-110.541	0.000	-169.474	-110.541	-137.180	24.033
	300.00	29.144	197.841	197.662	-110.487	0.054	-169.840	-110.530	-137.345	23.914
	400.00	29.342	206.250	198.807	-107.564	2.977	-190.064	-110.129	-146.354	19.112
	500.00	29.794	212.841	200.977	-104.609	5.932	-211.030	-110.035	-155.426	16.237
	600.00	30.444	218.328	203.424	-101.599	8.942	-232.596	-110.185	-164.494	14.320
	700.00	31.171	223.075	205.900	-98.518	12.023	-254.671	-110.510	-173.522	12.948
	800.00	31.898	227.285	208.315	-95.364	15.177	-277.193	-110.949	-182.494	11.916
	900.00	32.578	231.082	210.637	-92.140	18.401	-300.114	-111.460	-191.408	11.109
	1000.00	33.183	234.547	212.857	-88.851	21.690	-323.398	-112.021	-200.261	10.461
	1100.00	33.710	237.735	214.976	-85.506	25.035	-347.014	-112.619	-209.056	9.927
	1200.00	34.172	240.688	216.997	-82.111	28.430	-370.937	-113.245	-217.796	9.480
	1300.00	34.573	243.440	218.926	-78.674	31.867	-395.145	-113.890	-226.482	9.100
	1400.00	34.919	246.015	220.770	-75.199	35.342	-419.619	-114.551	-235.118	8.772
	1500.00	35.220	248.434	222.535	-71.691	38.850	-444.343	-115.224	-243.707	8.487
	1600.00	35.481	250.716	224.225	-68.156	42.385	-469.302	-115.906	-252.250	8.235
	1700.00	35.710	252.874	225.848	-64.596	45.945	-494.482	-116.596	-260.751	8.012
	1800.00	35.912	254.921	227.407	-61.015	49.526	-519.873	-117.293	-269.210	7.812
	1900.00	36.090	256.868	228.906	-57.415	53.126	-545.463	-117.997	-277.631	7.633
	2000.00	36.249	258.723	230.351	-53.797	56.744	-571.243	-118.708	-286.015	7.470
	2100.00	36.391	260.495	231.745	-50.165	60.376	-597.205	-119.429	-294.362	7.322
	2200.00	36.519	262.191	233.090	-46.520	64.021	-623.340	-120.157	-302.675	7.186
	2300.00	36.634	263.817	234.391	-42.862	67.679	-649.641	-120.893	-310.955	7.062
	2400.00	36.740	265.378	235.650	-39.193	71.348	-676.101	-121.639	-319.203	6.947
	2500.00	36.836	266.880	236.869	-35.514	75.027	-702.714	-122.393	-327.419	6.841
	2600.00	36.924	268.326	238.052	-31.826	78.715	-729.475	-123.157	-335.605	6.742
	2700.00	37.005	269.722	239.199	-28.130	82.411	-756.378	-123.929	-343.762	6.650
	2800.00	37.081	271.069	240.313	-24.425	86.116	-783.418	-124.712	-351.889	6.565
	2900.00	37.151	272.371	241.396	-20.714	89.827	-810.590	-125.503	-359.989	6.484
	3000.00	37.216	273.632	242.450	-16.995	93.546	-837.891	-126.305	-368.061	6.409

References

Phase	H / S	C_p
GAS	Co1	Ja1

Tableau 22 : données thermodynamiques pour le monoxyde de carbone [157]

CO ₂ [g]		CARBON DIOXIDE (GAS)								44.010
Phase	T [K]	C _p [—————]	S J / (K mol)	-(G-H298)/T [—————]	H [—————]	H-H298 kJ / mol	G kJ / mol	ΔH _f kJ / mol	ΔG _f kJ / mol	log K _f [-]
GAS	298.15	37.132	213.770	213.770	-393.505	0.000	-457.240	-393.505	-394.364	69.091
	300.00	37.217	214.000	213.770	-393.436	0.069	-457.636	-393.506	-394.370	68.666
	400.00	41.326	225.291	215.282	-389.501	4.004	-479.618	-393.580	-394.646	51.535
	500.00	44.625	234.880	218.266	-385.198	8.307	-502.638	-393.666	-394.903	41.255
	600.00	47.323	243.262	221.748	-380.596	12.909	-526.554	-393.805	-395.139	34.400
	700.00	49.563	250.731	225.364	-375.749	17.756	-551.260	-393.990	-395.347	29.501
	800.00	51.434	257.475	228.963	-370.696	22.809	-576.676	-394.198	-395.527	25.825
	900.00	52.999	263.626	232.478	-365.472	28.033	-602.735	-394.412	-395.680	22.965
	1000.00	54.308	269.280	235.879	-360.105	33.400	-629.384	-394.626	-395.810	20.675
	1100.00	55.412	274.509	239.156	-354.617	38.888	-656.577	-394.837	-395.918	18.801
	1200.00	56.342	279.371	242.307	-349.028	44.477	-684.274	-395.042	-396.007	17.238
	1300.00	57.130	283.913	245.335	-343.354	50.151	-712.441	-395.242	-396.079	15.915
	1400.00	57.803	288.172	248.244	-337.606	55.899	-741.047	-395.437	-396.136	14.780
	1500.00	58.381	292.180	251.041	-331.796	61.709	-770.067	-395.628	-396.179	13.796
	1600.00	58.883	295.965	253.732	-325.932	67.573	-799.476	-395.815	-396.210	12.935
	1700.00	59.321	299.548	256.322	-320.022	73.483	-829.253	-396.000	-396.229	12.175
	1800.00	59.705	302.950	258.819	-314.070	79.435	-859.379	-396.185	-396.237	11.499
	1900.00	60.046	306.187	261.228	-308.082	85.423	-889.837	-396.371	-396.235	10.893
	2000.00	60.349	309.275	263.553	-302.062	91.443	-920.612	-396.561	-396.223	10.348
	2100.00	60.620	312.226	265.801	-296.013	97.492	-951.688	-396.757	-396.201	9.855
	2200.00	60.864	315.052	267.976	-289.939	103.566	-983.053	-396.961	-396.170	9.406
	2300.00	61.086	317.762	270.082	-283.841	109.664	-1014.694	-397.173	-396.129	8.996
	2400.00	61.288	320.366	272.124	-277.722	115.783	-1046.602	-397.394	-396.079	8.620
	2500.00	61.473	322.872	274.104	-271.584	121.921	-1078.764	-397.627	-396.020	8.274
	2600.00	61.644	325.286	276.026	-265.428	128.077	-1111.173	-397.870	-395.951	7.955
	2700.00	61.804	327.616	277.894	-259.256	134.249	-1143.819	-398.126	-395.872	7.659
	2800.00	61.953	329.866	279.710	-253.068	140.437	-1176.694	-398.393	-395.784	7.383
	2900.00	62.094	332.043	281.477	-246.865	146.640	-1209.790	-398.673	-395.686	7.127
	3000.00	62.228	334.150	283.198	-240.649	152.856	-1243.100	-398.965	-395.578	6.888

References

Phase	H / S	C _p
GAS	Co1	Ja1

Tableau 23 : données thermodynamiques pour le dioxyde de carbone [157]

Annexe 5 : données thermodynamiques pour le système Fe-O

55.847 IRON (GAS) Fe[g]										
Phase	T [K]	C _p [—————]	S J / (K mol)	-(G-H298)/T [—————]	H [—————]	H-H298 [—————]	G kJ / mol	ΔH _f [—————]	ΔG _f [—————]	log K _f [- -]
GAS	298.15	25.671	180.486	180.486	415.471	0.000	361.659	415.471	369.793	-64.786
	300.00	25.685	180.645	180.486	415.519	0.048	361.325	415.472	369.509	-64.337
	400.00	25.546	188.045	181.496	418.090	2.619	342.872	415.418	354.190	-46.252
	500.00	24.868	193.674	183.392	420.612	5.141	323.775	415.088	338.914	-35.406
	600.00	24.197	198.148	185.492	423.065	7.594	304.176	414.452	323.734	-28.184
	700.00	23.620	201.833	187.571	425.455	9.984	284.171	413.513	308.685	-23.034
	800.00	23.146	204.955	189.554	427.792	12.321	263.828	412.234	293.792	-19.183
	900.00	22.771	207.659	191.419	430.087	14.616	243.194	410.497	279.085	-16.198
	1000.00	22.488	210.043	193.164	432.349	16.878	222.307	407.983	264.609	-13.822
	1100.00	22.292	212.176	194.797	434.588	19.117	201.194	404.672	250.446	-11.893
	1200.00	22.180	214.110	196.327	436.811	21.340	179.878	401.766	236.535	-10.296
	1300.00	22.149	215.884	197.764	439.026	23.555	158.377	400.539	222.814	-8.953
	1400.00	22.158	217.525	199.118	441.241	25.770	136.706	399.226	209.192	-7.805
	1500.00	22.234	219.056	200.397	443.460	27.989	114.876	397.834	195.666	-6.814
	1600.00	22.363	220.495	201.608	445.690	30.219	92.898	396.370	182.236	-5.949
	1700.00	22.534	221.856	202.760	447.934	32.463	70.780	393.885	168.918	-5.190
	1800.00	22.738	223.149	203.857	450.198	34.727	48.529	391.952	155.740	-4.519
	1900.00	22.969	224.385	204.905	452.483	37.012	26.152	375.859	143.373	-3.942
	2000.00	23.222	225.569	205.909	454.792	39.321	3.654	373.566	131.196	-3.426
	2100.00	23.491	226.709	206.872	457.128	41.657	-18.961	371.299	119.134	-2.963
	2200.00	23.773	227.808	207.799	459.491	44.020	-41.687	369.060	107.179	-2.545
	2300.00	24.066	228.871	208.692	461.883	46.412	-64.521	366.850	95.324	-2.165
	2400.00	24.365	229.902	209.555	464.304	48.833	-87.460	364.669	83.566	-1.819
	2500.00	24.671	230.903	210.389	466.756	51.285	-110.500	362.518	71.897	-1.502
	2600.00	24.980	231.876	211.196	469.238	53.767	-133.640	360.398	60.315	-1.212
	2700.00	25.291	232.825	211.980	471.752	56.281	-156.875	358.309	48.813	-0.944
	2800.00	25.603	233.750	212.741	474.297	58.826	-180.204	356.252	37.388	-0.697
	2900.00	25.916	234.654	213.481	476.873	61.402	-203.624	354.225	26.035	-0.469
	3000.00	26.228	235.538	214.202	479.480	64.009	-227.134	352.230	14.753	-0.257
	3100.00	26.538	236.403	214.904	482.118	66.647	-250.731	350.266	3.536	-0.060
	3200.00	26.846	237.250	215.589	484.787	69.316	-274.414	0.000	0.000	0.000

References

Phase	H / S	C _p
GAS	Hu1	Hu1

Tableau 24 : données thermodynamiques pour le fer gazeux [157]

Fe		IRON								55.847	
Phase	T [K]	C _p [$\frac{J}{(K mol)}$]	S [$\frac{J}{(K mol)}$]	$-(G-H298)/T$ [$\frac{kJ}{mol}$]	H [$\frac{kJ}{mol}$]	H-H298 [$\frac{kJ}{mol}$]	G [$\frac{kJ}{mol}$]	ΔH_f [$\frac{kJ}{mol}$]	ΔG_f [$\frac{kJ}{mol}$]	log K _f [-]	
SOL-A	298.15	24.978	27.280	27.280	0.000	0.000	-8.133	0.000	0.000	0.000	
	300.00	25.039	27.434	27.280	0.046	0.046	-8.184	0.000	0.000	0.000	
	400.00	27.365	34.974	28.293	2.672	2.672	-11.317	0.000	0.000	0.000	
	500.00	29.699	41.328	30.279	5.524	5.524	-15.140	0.000	0.000	0.000	
	600.00	32.063	46.952	32.598	8.613	8.613	-19.559	0.000	0.000	0.000	
	700.00	34.592	52.079	35.019	11.942	11.942	-24.513	0.000	0.000	0.000	
	800.00	37.943	56.903	37.455	15.558	15.558	-29.964	0.000	0.000	0.000	
	900.00	43.089	61.646	39.879	19.590	19.590	-35.891	0.000	0.000	0.000	
	1000.00	54.434	66.668	42.302	24.366	24.366	-42.302	0.000	0.000	0.000	
	1042.00	83.680	69.213	43.333	26.967	26.967	-45.153	0.000	0.000	0.000	
			0.000		0.000						
	1042.00	83.680	69.213	43.333	26.967	26.967	-45.153	0.000	0.000	0.000	
	1100.00	46.401	71.971	44.775	29.916	29.916	-49.252	0.000	0.000	0.000	
	1184.00	41.422	75.202	46.822	33.601	33.601	-55.437	0.000	0.000	0.000	
		0.760		0.900							
SOL-C	1184.00	33.890	75.962	46.822	34.501	34.501	-55.437	0.000	0.000	0.000	
	1200.00	34.017	76.417	47.214	35.045	35.045	-56.656	0.000	0.000	0.000	
	1300.00	34.852	79.173	49.567	38.488	38.488	-64.437	0.000	0.000	0.000	
	1400.00	35.691	81.787	51.776	42.015	42.015	-72.486	0.000	0.000	0.000	
	1500.00	36.525	84.277	53.860	45.626	45.626	-80.790	0.000	0.000	0.000	
	1600.00	37.364	86.661	55.836	49.320	49.320	-89.338	0.000	0.000	0.000	
	1665.00	37.907	88.160	57.069	51.766	51.766	-95.020	0.000	0.000	0.000	
			0.503		0.837						
SOL-D	1665.00	41.123	88.663	57.069	52.603	52.603	-95.020	0.000	0.000	0.000	
	1700.00	41.471	89.522	57.728	54.049	54.049	-98.138	0.000	0.000	0.000	
	1800.00	42.464	91.920	59.562	58.246	58.246	-107.211	0.000	0.000	0.000	
	1809.00	42.553	92.132	59.723	58.628	58.628	-108.039	0.000	0.000	0.000	
		7.632		13.807							
LIQ	1809.00	46.024	99.765	59.723	72.435	72.435	-108.039	0.000	0.000	0.000	
	1900.00	46.024	102.024	61.696	76.623	76.623	-117.221	0.000	0.000	0.000	
	2000.00	46.024	104.384	63.771	81.226	81.226	-127.543	0.000	0.000	0.000	
	2100.00	46.024	106.630	65.759	85.828	85.828	-138.094	0.000	0.000	0.000	
	2200.00	46.024	108.771	67.666	90.431	90.431	-148.865	0.000	0.000	0.000	
	2300.00	46.024	110.817	69.498	95.033	95.033	-159.845	0.000	0.000	0.000	
	2400.00	46.024	112.775	71.261	99.635	99.635	-171.026	0.000	0.000	0.000	
	2500.00	46.024	114.654	72.959	104.238	104.238	-182.398	0.000	0.000	0.000	
	2600.00	46.024	116.459	74.598	108.840	108.840	-193.954	0.000	0.000	0.000	
	2700.00	46.024	118.196	76.181	113.443	113.443	-205.688	0.000	0.000	0.000	
	2800.00	46.024	119.870	77.711	118.045	118.045	-217.591	0.000	0.000	0.000	
	2900.00	46.024	121.485	79.193	122.647	122.647	-229.660	0.000	0.000	0.000	
	3000.00	46.024	123.045	80.629	127.250	127.250	-241.887	0.000	0.000	0.000	
	3100.00	46.024	124.555	82.022	131.852	131.852	-254.267	0.000	0.000	0.000	
	3132.00	46.024	125.027	82.459	133.325	133.325	-258.260	0.000	0.000	0.000	

References

Phase	H / S	C _p	Remarks
SOL-A	Hu1	Hu1	bcc, Curie Temperature = 1042.
SOL-C	Hu1	Hu1	fcc
SOL-D	Hu1	Hu1	bcc
LIQ	Hu1	Hu1	BPT = 3132., L = 349.6 kJ

Tableau 25 : données thermodynamiques pour le fer solide [157]

31.999

OXYGEN (GAS)

O2[g]

Phase	T [K]	C _p [—————]	S J / (K mol)	-(G-H298)/T [—————]	H [—————]	H-H298 kJ / mol	G [—————]	ΔH _f [—————]	ΔG _f [—————]	log K _f [-]
GAS	298.15	29.376	205.147	205.147	0.000	0.000	-61.165	0.000	0.000	0.000
	300.00	29.385	205.329	205.148	0.054	0.054	-61.544	0.000	0.000	0.000
	400.00	30.106	213.871	206.307	3.025	3.025	-82.523	0.000	0.000	0.000
	500.00	31.091	220.693	208.524	6.084	6.084	-104.262	0.000	0.000	0.000
	600.00	32.089	226.451	211.044	9.244	9.244	-126.626	0.000	0.000	0.000
	700.00	32.981	231.466	213.611	12.499	12.499	-149.528	0.000	0.000	0.000
	800.00	33.734	235.921	216.126	15.836	15.836	-172.901	0.000	0.000	0.000
	900.00	34.354	239.931	218.552	19.241	19.241	-196.697	0.000	0.000	0.000
	1000.00	34.870	243.578	220.875	22.703	22.703	-220.875	0.000	0.000	0.000
	1100.00	35.302	246.922	223.093	26.212	26.212	-245.402	0.000	0.000	0.000
	1200.00	35.667	250.010	225.209	29.761	29.761	-270.251	0.000	0.000	0.000
	1300.00	35.987	252.878	227.228	33.344	33.344	-295.397	0.000	0.000	0.000
	1400.00	36.276	255.555	229.157	36.957	36.957	-320.820	0.000	0.000	0.000
	1500.00	36.543	258.067	231.002	40.598	40.598	-346.503	0.000	0.000	0.000
	1600.00	36.797	260.434	232.768	44.266	44.266	-372.429	0.000	0.000	0.000
	1700.00	37.041	262.672	234.462	47.957	47.957	-398.585	0.000	0.000	0.000
	1800.00	37.278	264.796	236.089	51.673	51.673	-424.959	0.000	0.000	0.000
	1900.00	37.511	266.818	237.653	55.413	55.413	-451.541	0.000	0.000	0.000
	2000.00	37.741	268.748	239.160	59.176	59.176	-478.320	0.000	0.000	0.000
	2100.00	37.969	270.595	240.613	62.961	62.961	-505.288	0.000	0.000	0.000
	2200.00	38.194	272.366	242.017	66.769	66.769	-532.436	0.000	0.000	0.000
	2300.00	38.418	274.069	243.373	70.600	70.600	-559.759	0.000	0.000	0.000
	2400.00	38.638	275.709	244.687	74.453	74.453	-587.248	0.000	0.000	0.000
	2500.00	38.855	277.290	245.959	78.327	78.327	-614.898	0.000	0.000	0.000
	2600.00	39.069	278.818	247.194	82.224	82.224	-642.704	0.000	0.000	0.000
	2700.00	39.277	280.297	248.393	86.141	86.141	-670.660	0.000	0.000	0.000
	2800.00	39.479	281.729	249.558	90.079	90.079	-698.762	0.000	0.000	0.000
	2900.00	39.675	283.118	250.691	94.037	94.037	-727.005	0.000	0.000	0.000
	3000.00	39.862	284.466	251.795	98.013	98.013	-755.384	0.000	0.000	0.000
	3100.00	40.047	285.776	252.870	102.009	102.009	-783.897	0.000	0.000	0.000
	3200.00	40.224	287.050	253.918	106.023	106.023	-812.538	0.000	0.000	0.000
	3300.00	40.395	288.291	254.941	110.054	110.054	-841.306	0.000	0.000	0.000
	3400.00	40.559	289.499	255.940	114.101	114.101	-870.195	0.000	0.000	0.000
	3500.00	40.717	290.677	256.916	118.165	118.165	-899.204	0.000	0.000	0.000
	3600.00	40.868	291.826	257.869	122.245	122.245	-928.330	0.000	0.000	0.000
	3700.00	41.014	292.948	258.802	126.339	126.339	-957.569	0.000	0.000	0.000
	3800.00	41.154	294.044	259.715	130.447	130.447	-986.919	0.000	0.000	0.000
	3900.00	41.290	295.114	260.609	134.569	134.569	-1016.377	0.000	0.000	0.000
	4000.00	41.421	296.161	261.485	138.705	138.705	-1045.941	0.000	0.000	0.000
	4100.00	41.549	297.186	262.343	142.854	142.854	-1075.608	0.000	0.000	0.000
	4200.00	41.674	298.189	263.185	147.015	147.015	-1105.377	0.000	0.000	0.000
	4300.00	41.797	299.171	264.011	151.188	151.188	-1135.245	0.000	0.000	0.000
	4400.00	41.919	300.133	264.821	155.374	155.374	-1165.211	0.000	0.000	0.000
	4500.00	42.041	301.076	265.616	159.572	159.572	-1195.271	0.000	0.000	0.000
	4600.00	42.164	302.002	266.397	163.782	163.782	-1225.425	0.000	0.000	0.000
	4700.00	42.288	302.910	267.164	168.005	168.005	-1255.671	0.000	0.000	0.000
	4800.00	42.414	303.801	267.918	172.240	172.240	-1286.007	0.000	0.000	0.000
	4900.00	42.543	304.677	268.659	176.488	176.488	-1316.431	0.000	0.000	0.000
	5000.00	42.676	305.538	269.388	180.748	180.748	-1346.942	0.000	0.000	0.000

References

Phase	H / S	C _p
GAS	Ja2	Ja2

Tableau 26 : données thermodynamiques pour le dioxygène [157]

159.692		HEMATITE							Fe2O3	
Phase	T [K]	C_p [—————]	S J / (K mol)	$-(G-H298)/T$ [—————]	H [—————]	H-H298 [—————]	G kJ / mol	ΔH_f [—————]	ΔG_f [—————]	log K_f [-]
SOL-A	298.15	103.866	87.404	87.404	-824.248	0.000	-850.307	-824.248	-742.294	130.047
	300.00	104.182	88.047	87.406	-824.056	0.192	-850.470	-824.230	-741.785	129.156
	400.00	120.120	120.295	91.694	-812.808	11.440	-860.926	-822.691	-714.507	93.305
	500.00	131.806	148.420	100.288	-800.182	24.066	-874.392	-820.357	-687.720	71.846
	600.00	141.147	173.297	110.422	-786.523	37.725	-890.501	-817.614	-661.445	57.584
	700.00	149.751	195.704	121.030	-771.976	52.272	-908.969	-814.607	-635.651	47.433
	800.00	158.206	216.254	131.665	-756.577	67.671	-929.580	-811.447	-610.301	39.849
	900.00	166.492	235.369	142.138	-740.340	83.908	-952.172	-808.381	-585.344	33.973
	960.00	171.244	246.267	148.308	-730.207	94.041	-966.623	-806.838	-570.527	31.043
SOL-B	960.00	171.372	246.267	148.308	-730.207	94.041	-966.623	-806.838	-570.527	31.043
	1000.00	150.750	252.786	152.360	-723.821	100.427	-976.608	-806.608	-560.690	29.287
	1100.00	140.891	266.442	162.127	-709.501	114.747	-1002.587	-808.651	-535.980	25.452
	1200.00	141.458	278.716	171.338	-695.394	128.854	-1029.853	-810.124	-511.164	22.250
	1300.00	142.203	290.069	180.040	-681.210	143.038	-1058.300	-808.201	-486.330	19.541
	1400.00	142.908	300.633	188.281	-666.955	157.293	-1087.841	-806.420	-461.638	17.224
	1500.00	143.671	310.518	196.104	-652.626	171.622	-1118.404	-804.775	-437.069	15.220
	1600.00	144.490	319.817	203.548	-638.218	186.030	-1149.925	-803.257	-412.606	13.470
	1700.00	145.193	328.599	210.648	-623.732	200.516	-1182.350	-803.766	-388.196	11.928

References

Phase	H / S	C_p	Remarks
SOL-A	Pa1	Ja1	Pa1 CURIE - PT= 960.
SOL-B	Pa1	Ja1	Ja1 NDPT= 1735.

Tableau 27 : données thermodynamiques pour l'hématite [157]

Fe3O4

MAGNETITE

231.539

Phase	T [K]	C _p [—————]	S J / (K mol)	-(G-H298)/T [—————]	H [—————]	H-H298 kJ / mol	G [—————]	ΔH _f [—————]	ΔG _f [—————]	log K _f [-]
SOL-A	298.15	150.730	146.147	146.147	-1118.383	0.000	-1161.957	-1118.383	-1015.227	177.864
	300.00	151.544	147.082	146.150	-1118.103	0.280	-1162.228	-1118.351	-1014.587	176.655
	400.00	175.652	194.497	152.455	-1101.566	16.817	-1179.365	-1115.634	-980.368	128.023
	500.00	192.629	235.548	165.058	-1083.138	35.245	-1200.912	-1111.880	-946.969	98.929
	600.00	208.442	272.062	179.902	-1063.087	55.296	-1226.324	-1107.412	-914.396	79.605
	700.00	228.936	305.605	195.488	-1041.301	77.082	-1255.225	-1102.124	-882.629	65.863
	800.00	266.769	338.365	211.294	-1016.726	101.657	-1287.418	-1095.071	-851.723	55.612
	850.00	297.361	355.406	219.266	-1002.663	115.720	-1304.759	-1090.254	-836.656	51.415
SOL-B	850.00	229.894	355.406	219.266	-1002.663	115.720	-1304.759	-1090.254	-836.656	51.415
	900.00	220.730	368.277	227.192	-991.407	126.976	-1322.856	-1088.659	-821.789	47.695
	1000.00	207.916	390.814	242.459	-970.027	148.356	-1360.842	-1088.531	-792.184	41.379
	1100.00	200.321	410.241	256.848	-949.651	168.732	-1400.916	-1091.822	-762.355	36.201
	1200.00	196.280	427.477	270.362	-929.845	188.538	-1442.817	-1094.501	-732.346	31.878
	1300.00	194.744	443.113	283.058	-910.312	208.071	-1486.358	-1092.463	-702.253	28.217
	1400.00	195.024	457.545	295.012	-890.836	227.547	-1531.400	-1090.796	-672.301	25.084
	1500.00	196.652	471.049	306.302	-871.262	247.121	-1577.836	-1089.336	-642.460	22.372
	1600.00	199.302	483.821	317.001	-851.472	266.911	-1625.585	-1087.963	-612.713	20.003
	1700.00	202.739	496.003	327.175	-831.376	287.007	-1674.581	-1089.437	-582.996	17.913
	1800.00	206.794	507.704	336.882	-810.903	307.480	-1724.770	-1088.987	-553.218	16.054
1870.00	209.931	515.652	343.425	-796.319	322.064	-1760.588	-1130.625	-530.983	14.832	
LIQ	1870.00	213.384	589.487	343.425	-658.247	460.136	-1760.588	-992.553	-530.983	14.832
	1900.00	213.384	592.883	347.337	-651.846	466.537	-1778.324	-992.542	-523.578	14.394
	2000.00	213.384	603.828	359.891	-630.507	487.876	-1838.164	-992.536	-498.896	13.030

References

Phase	H / S	C _p	Remarks
SOL-A	Pa1	Pa1	Pa1 CURIE-PT.= 850.
SOL-B	Pa1	Pa1	
LIQ	Pa1	e	

Tableau 28 : données thermodynamiques pour la magnétite [157]

Fe0.947O

WUESTITE

68.887

Phase	T [K]	C _p [————— J / (K mol) —————]	S [————— J / (K mol) —————]	-(G-H298)/T [—————]	H [—————]	H-H298 [————— kJ / mol —————]	G [————— kJ / mol —————]	ΔH _f [—————]	ΔG _f [—————]	log K _f [-]
SOL	298.15	48.127	57.589	57.589	-266.270	0.000	-283.440	-266.270	-245.155	42.950
	300.00	48.181	57.886	57.590	-266.181	0.089	-283.547	-266.252	-245.024	42.663
	400.00	50.381	72.077	59.509	-261.243	5.027	-290.074	-265.287	-238.095	31.092
	500.00	51.848	83.484	63.201	-256.128	10.142	-297.870	-264.402	-231.402	24.174
	600.00	53.028	93.044	67.399	-250.883	15.387	-306.709	-263.661	-224.874	19.577
	700.00	54.071	101.298	71.665	-245.527	20.743	-316.436	-263.085	-218.458	16.302
	800.00	55.042	108.582	75.834	-240.071	26.199	-326.937	-262.722	-212.110	13.849
	900.00	55.971	115.119	79.842	-234.520	31.750	-338.127	-262.692	-205.790	11.944
	1000.00	56.873	121.063	83.671	-228.878	37.392	-349.941	-263.304	-199.443	10.418
	1100.00	57.759	126.525	87.322	-223.146	43.124	-362.324	-264.582	-192.981	9.164
	1200.00	58.632	131.589	90.802	-217.326	48.944	-375.233	-265.394	-186.454	8.116
	1300.00	59.498	136.316	94.124	-211.420	54.850	-388.631	-264.540	-179.910	7.229
	1400.00	60.358	140.757	97.297	-205.427	60.843	-402.486	-263.694	-173.432	6.471
	1500.00	61.213	144.950	100.336	-199.348	66.922	-416.774	-262.855	-167.014	5.816
	1600.00	62.065	148.928	103.250	-193.185	73.085	-431.469	-262.024	-160.652	5.245
1650.00	62.490	150.844	104.663	-190.071	76.199	-438.964	-261.610	-157.490	4.986	
LIQ	1650.00	65.840	169.838	104.663	-158.731	107.539	-438.964	-261.610	-157.490	4.986
	1700.00	65.840	171.804	106.609	-155.439	110.831	-447.505	-230.602	-155.276	4.771
	1800.00	65.840	175.567	110.336	-148.855	117.415	-464.875	-229.850	-150.867	4.378
	1900.00	65.840	179.127	113.864	-142.271	123.999	-482.612	-242.540	-145.832	4.009
	2000.00	65.840	182.504	117.212	-135.687	130.583	-500.695	-242.195	-140.752	3.676

References

Phase	H / S	C _p	Remarks
SOL	Ja1,e	Ja1	MPT= 1650., L= 31.34 kJ
LIQ	Ja1	e	

Tableau 29 : données thermodynamiques pour la wüstite [157]

Bibliographie

- 1 S. VALETTE, A. DENOIRJEAN, P. LEFORT, Plasma sprayed steel: Adhesion of an alumina film via a wüstite interlayer, **Surf. Coat. Technol.** **202** (12) (2008) 2603-2611.
- 2 J. LEFEVRE, Quelques critères de choix des aciers inoxydables pour leurs applications, dans P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER, Les aciers inoxydables, **Ed. Edp Sciences**, Les Editions de Physique : 1990, chapitre 27, p.957-974.
- 3 J. L. CROLET, G. BERANGER, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, **Techniques de l'Ingénieur M 150** (1998) 1-21.
- 4 J. C. BAVAY, Aciers inoxydables austénitiques, dans P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER, Les aciers inoxydables, **Ed. Edp Sciences**, Les Editions de Physique : 1990, chapitre 16, p.567-610.
- 5 A. L. MARASCO, D. J. YOUNG, The oxidation of Iron-Chromium-Manganese alloys at 900°C, **Oxid. Met.** **36** (1-2) (1991) 157-174.
- 6 F. RIFFARD, H. BUSCAIL, F. RABASTE, E. CAUDRON, R. CUEFF, C. ISSARTEL, N. KARIMI, S. PERRIER, Manganese effect on isothermal high temperature oxidation behaviour of AISI 304 stainless steel, **Mater. Sci. Forum** **595-598** (2008) 1127-1134.
- 7 R. D. KANE, R. G. TARABORELLI, Selecting alloys to resist heat and corrosion, **Adv. Mater. Process.** **143** (4) (1993) 22-28.
- 8 F. MASUYAMA, History of power plants and progress in heat resistant steels, **ISIJ Int.** **41** (6) (2001) 612-625.
- 9 L. ANTONI, A. GALERIE, Corrosion sèche des métaux. Cas industriels : oxydation, carburation, **Techniques de l'Ingénieur M 4224** (2002) 1-29.
- 10 P. LACOMBE, G. BERANGER, Structures et diagrammes d'équilibres des diverses nuances d'aciers inoxydables. Conséquences sur leurs traitements thermiques, dans P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER, Les aciers inoxydables, **Ed. Edp Sciences**, Les Editions de Physique : 1990, chapitre 2, p.12-58.
- 11 P.-J. CUNAT, Aciers inoxydables. Propriétés. Résistance à la corrosion, **Techniques de l'Ingénieur M 4541** (2000) 1-31.
- 12 L. ANTONI, A. GALERIE, Corrosion sèche des métaux Méthodes d'étude, **Techniques de l'Ingénieur M 4220** (2003) 1-10.
- 13 L. ANTONI, A. GALERIE, Corrosion sèche des métaux Mécanismes, **Techniques de l'Ingénieur M 4221** (2003) 1-12.
- 14 Y. KAWAHARA, N. ORITA, M. NAKAMURA, S. AYUKAWA, T. HOSODA, Application of new corrosion-resistant superheater tubings for a 500°C, 100 kgF/cm² high-efficiency waste-to-energy plant, **Corrosion/1999** (San Antonio) paper number 91, NACE 19 p.
- 15 D. C. AGARWAL, W. R. HERDA, U. BRILL, Nickel alloys. Combat high-temperature corrosion, **Adv. Mater. Process** **148** (4) (1995) 42-45.

-
- 16 J. F. NORTON, M. MAIER, W. T. BAKKER, Corrosion of heat exchanger alloys exposed to a non-equilibrated CO-based sulfidizing environment at 550°C, **Mater. Corros.** **51** (6) (2000) 424-433.
 - 17 D. C. AGARWAL, J. KLÖWER, G. K. GROSSMANN, Alloy 45 TM in waste incineration applications, **Corrosion/1997** (Houston) paper n°155, NACE 15 p.
 - 18 J. PARISOT, Conception et calcul des chaudières : échangeurs et circuits air/fumées, **Techniques de l'Ingénieur B 1462** (1993) 1-19.
 - 19 T. BLOMBERG, Which are the right test conditions for the simulation of high temperature alkali corrosion in biomass combustion?, **Mater. Corros.** **57** (2) (2006) 170-175.
 - 20 S. SRODA, M. MÄKIPÄÄ, S. CHA, M. SPIEGEL, The effect of ash deposition on corrosion behaviour of boiler steels in simulated combustion atmospheres containing carbon dioxide (CORBI PROJECT), **Mater. Corros.** **57** (2) (2006) 176-181.
 - 21 M. A. UUSITALO, P. M. J. VUORISTO, T. A. MÄNTYLÄ, High temperature corrosion of coatings and boiler steels in oxidizing chlorine-containing atmosphere, **Mater. Sci. Eng., A** **346** (1-2) (2003) 168-177.
 - 22 K. A. CHRISTENSEN, M. STENHOLM, H. LIVBJERG, The formation of submicron aerosol particles, HCl and SO₂ in straw-fired boilers, **J. Aerosol Sci.** **29** (4) (1998) 421-444.
 - 23 M. AHO, E. FERRER, Importance of coal ash composition in protecting the boiler against chlorine deposition during combustion of chlorine-rich biomass, **Fuel** **84** (2005) 201-212.
 - 24 A. ZAHS, M. SPIEGEL, H. J. GRABKE, Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400-700°C, **Corros. Sci.** **42** (6) (2000) 1093-1122.
 - 25 H. P. NIELSEN, F. J. FRANDBSEN, K. DAM-JOHANSEN, L. L. BAXTER, The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers, **Prog. Energy Combust. Sci.** **26** (2000) 283-298.
 - 26 S. C. CHA, M. SPIEGEL, Local reactions of KCl particles with iron, nickel and chromium surfaces, **Mater. Corros.** **57** (2) (2006) 159-164.
 - 27 Y. KAWAHARA, High temperature corrosion mechanisms and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environment, **Corros. Sci.** **44** (2) (2002) 223-245.
 - 28 H. H. KRAUSE, High temperature corrosion problems in waste incineration systems, **J. Mater. Energ. Syst.** **7** (4) (1986) 322-332.
 - 29 P. RADEMAKERS, W. HESSELING, J. Van de WETERING, Review on corrosion in waste incinerators, and possible effect of bromine, **TNO report I02/01333/RAD**, TNO Industrial Technology (2002) 51 p.
 - 30 Y. KAWAHARA, Application of high temperature corrosion-resistant materials and coatings under severe corrosive environment in waste-to-energy boilers, **J. Therm. Spray Technol.** **16** (2) (2007) 202-213.
 - 31 Y. KAWAHARA, M. KIRA, Corrosion prevention of waterwall tube by field metal spraying in municipal waste incineration plants, **Corrosion** **53** (3) (1997) 241-251.
 - 32 Y. FUKUDA, Y. KAWAHARA, T. HOSODA, Application of high velocity flame sprayings for the superheater tubes in waste incinerators, **Corrosion/2000** (Orlando) paper n°264, NACE.
 - 33 Y. KAWAHARA, Y. NAKAGAWA, M. KIRA, T. SAKURADA, H. KAMAKURA, Y. IMAIZUMI, Life evaluation of ZrO₂/Ni base alloy plasma-jet coating systems in high efficiency waste-to-energy boiler superheaters, **Corrosion/2004** (New Orleans) paper n°04535, NACE 13 pages.

-
- 34 P. FAUCHAIS, A. GRIMAUD, A. VARDELLE, M. VARDELLE, La projection par plasma : une revue, **Ann. Phys. Fr.** **14** (3) (1989) 261-310.
- 35 S. VALETTE, Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement en alumine déposé par voie plasma thermique, Thèse de doctorat d'université, **Université de Limoges** (2004) 152 p.
- 36 M. VARDELLE, A. VARDELLE, P. FAUCHAIS, Spray parameters and particle behavior relationships during plasma spraying, **J. Therm. Spray Technol.** **2** (1) (1993) 79-92.
- 37 W. D. SWANK, J. R. FINCKE, D. C. HAGGARD, Behavior of Ni-Al particles in argon: helium plasma jets, **J. Therm. Spray Technol.** **2** (3) (1993) 243-249.
- 38 J. CEDELLE, Etude de la formation de lamelles résultant de l'impact de gouttes millimétriques et micrométriques : application à la réalisation d'un dépôt par projection plasma, Thèse de doctorat d'université, **Université de Limoges** (2005) 203 p.
- 39 J. PECH, B. HANNOYER, Influence of oxide layer promoted by d.c. plasma preheating on the adhesion coating and role of the initial surface pretreatment, **Surf. Interface Anal.** **30** (1) (2000) 585-588.
- 40 P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, B. DUSSOUBS, Quo vadis thermal spraying ?, **J. Therm. Spray Technol.** **10** (1) (2001) 44-66.
- 41 H. J. YEARIAN, H. E. Jr. BOREN, R. E. WARR, Structure of oxide scales on nickel-chromium steels, **Corrosion** **12** (1956) 561-568.
- 42 H. J. YEARIAN, W. D. DERBYSHIRE, J. F. RADAVIDICH, The formation of oxide films on chromium and 18 Cr-8 Ni steels, **Corrosion** **13** (1957) 597-607.
- 43 D. CAPLAN, M. COHEN, High-temperature oxidation of chromium-nickel steels, **Corrosion** **15** (1959) 141 t-146 t.
- 44 G. C. WOOD, The oxidation of iron-chromium alloys and stainless steels at high temperatures, **Corros. Sci.** **2** (1961) 173-196.
- 45 J. E. CROLL, G. R. WALLWORK, The design of iron-chromium-nickel alloys for use at high temperatures, **Oxid. Met.** **1** (1) (1969) 55-71.
- 46 M. VYKLICKY, M. MERICKA, Oxidation of heat-resistant chromium steels and chromium-nickel steels, **Br. Corros. J.** **5** (4) (1970) 162-166.
- 47 M. I. RUIZ, J. ALMAGRO, A. HEREDIA, J. BOTELLA, J. J. BENITEZ, J. A. ODRIOZOLA, Optimization of high temperature oxidation of traditional austenitic stainless steels by means of lanthanum coating, **Innovation stainless steel conference** **3** (1993) 77-82.
- 48 M. ARSHED, M. SIDDIQUE, M. ANWAR-UL-ISLAM, N. HUSSAIN, K. A. SHAHID, N. M. BUTT, Study of oxidation of alloy 1.4306S (SS-304L) in air and steam at 1200 °C using the Mössbauer technique, **J. Radioanal. Nucl. Chem.** **224** (1-2) (1997) 3-6.
- 49 J. BOTELLA, C. MERINO, E. OTERO, A comparison of the high-temperature oxidation of 17Cr-2Ni and 18Cr-8Ni austenitic stainless steels at 973 K, **Oxid. Met.** **49** (3-4) (1998) 297- 324.
- 50 F. RIFFARD, H. BUSCAIL, E. CAUDRON, R. CUEFF, C. ISSARTEL, S. PERRIER, The influence of implanted yttrium on the cyclic oxidation behaviour of 304 stainless steel, **Appl. Surf. Sci.** **252** (10) (2006) 3697-3706.

-
- 51 H. BUSCAIL, S. EL MESSKI, F. RIFFARD, S. PERRIER, R. CUEFF, C. ISSARTEL, Role of molybdenum on the AISI 316L oxidation at 900°C, **J. Mater. Sci** **43** (21) (2008) 6960-6966.
- 52 C. WAGNER, Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys, **J. Electrochem. Soc.** **99** (10) (1952) 369-380.
- 53 R. E. LOBNIG, H. P. SCHMIDT, K. HENNESEN, H. J. GRABKE, Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys, **Oxid. Met.** **37** (1-2) (1992) 81-93.
- 54 A. C. S. SABIONI, A. M. HUNTZ, F. SILVA, F. JOMARD, Diffusion of iron in Cr₂O₃: polycrystals and thin films, **Mater. Sci. Eng., A** **392** (1-2) (2005) 254-261.
- 55 R. HALES, The high temperature oxidation behaviour of austenitic stainless steels, **Werkst. Korros.** **29** (6) (1978) 393-399.
- 56 D. CAPLAN, M. COHEN, The volatilization of chromium oxide, **J. Electrochem. Soc.** **108** (1961) 438-442.
- 57 C. S. Jr. TEDMON, The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloys, **J. Electrochem. Soc.** **113** (8) (1966) 766-768.
- 58 H. C. GRAHAM, H. H. DAVIS, Oxidation/vaporization kinetics of Cr₂O₃, **J. Am. Ceram. Soc.** **54** (2) (1971) 89-93.
- 59 C. A. STEARNS, F. J. KOHL, G. C. FRYBURG, Oxidative vaporization kinetics of chromium (III) oxide in oxygen from 1000 to 1300 deg, **J. Electrochem. Soc.** **121** (7) (1974) 945-951.
- 60 A. YAMAUCHI, K. KUROKAWA, H. TAKAHASHI, Evaporation of Cr₂O₃ in atmospheres containing H₂O, **Oxid. Met.** **59** (5-6) (2003) 517- 527.
- 61 P. BERTHOD, Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy, **Oxid. Met.** **64** (3-4) (2005) 235- 252.
- 62 U. KRUPP, V. B. TRINDADE, P. SCHMIDT, H.-J. CHRIST, U. BUSCHMANN, W. WIECHERT, Oxidation mechanisms of Cr-containing steels and Ni-base alloys at high temperatures Part II: Computer-based simulation, **Mater. Corros.** **57** (3) (2006) 263-268.
- 63 A. N. HANSSON, J. H. HATTEL, K. V. DAHL, M. A. J. SOMERS, Modelling Cr depletion under a growing Cr₂O₃ layer on austenitic stainless steel; the influence of grain boundary diffusion, **Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.** **17** (3) (2009) 1-19.
- 64 F. ARMANET, J. H. DAVIDSON, Résistance à la corrosion à haute température des aciers inoxydables et alliages réfractaires, dans P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER, Les aciers inoxydables, **Ed. Edp Sciences**, Les Editions de Physique : 1990, chapitre 12, 449-489.
- 65 J. BENARD, Oxydation des métaux, **Ed. Gauthier-Villars**, Paris : 1962, Tome I, p.333, Tome II p.151.
- 66 J. MOREAU, Recherches sur l'oxydation des alliages binaires fer-nickel et fer-chrome aux températures élevées, Thèse de doctorat d'université, **Université de Paris** (1953) 65 p.
- 67 N. ZACCHETTI, S. BELLINI, A. ADROVER, M. GIONA, Early stage oxidation of AISI 304 stainless steel: role of temperature and oxygen pressure, **Mater. High Temp.** **26** (1) (2009) 31-38.
- 68 V. A. KOTENEV, Optically scanning the morphology of protective layers and forecasting the corrosion resistance of thermally oxidized steel, **Prot. Met.** **37** (6) (2001) 507-518.
- 69 V. A. KOTENEV, Information-optical 3D-techniques for corrosion monitoring, **Prot. Met.** **40** (5) (2004) 407-420.

-
- 70 N. KARIMI, F. RIFFARD, F. RABASTE, S. PERRIER, R. CUEFF, C. ISSARTEL, H. BUSCAIL, Characterization of the oxides formed at 1000°C on the AISI 304 stainless steel by X-ray diffraction and infrared spectroscopy, **Appl. Surf. Sci.** **254** (8) (2008) 2292-2299.
- 71 H. BUSCAIL, S. EL MESSKI, F. RIFFARD, S. PERRIER, R. CUEFF, E. CAUDRON, C. ISSARTEL, Characterization of the oxides formed at 1000°C on the AISI 316L stainless steel-Role of molybdenum, **Mater. Chem. Phys.** **111** (2-3) (2008) 491-496.
- 72 F. RIFFARD, H. BUSCAIL, E. CAUDRON, R. CUEFF, C. ISSARTEL, S. PERRIER, Yttrium implantation effect on 304L stainless steel high temperature oxidation at 1000°C, **J. Mater. Sci.** **37** (18) (2002) 3925-3933.
- 73 B. A. PINT, R. PERALDI, Factors affecting corrosion resistance of recuperator alloys, **Proceedings of ASME Turbo Expo 2003 Power for Land, Sea, and Air**, Atlanta, Georgia, USA (2003) 1253-1259.
- 74 C. T. FUJII, R. A. MEUSSNER, Oxide structures produced on iron-chromium alloys by a dissociative mechanism, **J. Electrochem. Soc.** **110** (12) (1963) 1195-1204.
- 75 C. T. FUJII, R. A. MEUSSNER, The mechanism of the high-temperature oxidation of iron-chromium alloys in water vapor, **J. Electrochem. Soc.** **111** (11) (1964) 1215-1221.
- 76 T. ERICSSON, Stratified oxide scale growth on two chromium-nickel steels oxidized in high-pressure steam at 800.deg., **Oxid. Met.** **2** (2) (1970) 173-205.
- 77 G. C. WOOD, I. G. WRIGHT, T. HODGKIESS, D. P. WHITTLE, A comparison of the oxidation of iron-chromium, nickel-chromium, and cobalt-chromium alloys in oxygen and water vapour, **Werkst. Korros.** **21** (11) (1970) 900-910.
- 78 I. KVERNES, M. OLIVEIRA, P. KOFSTAD, High temperature oxidation of Fe-13Cr-xAl alloys in air/water vapour mixtures, **Corros. Sci.** **17** (3) (1977) 237-252.
- 79 H. NICKEL, Y. WOUTERS, M. THIELE, W. J. QUADAKKERS, The effect of water vapor on the oxidation behavior of 9%Cr steels in simulated combustion gases, **Fresenius J. Anal. Chem.** **361** (6-7) (1998) 540-544.
- 80 H. ASTEMAN, J. E. SVENSSON, M. NORELL, L.-G. JOHANSSON, Influence of water vapor and flow rate on the high-temperature oxidation of 304L; effect of chromium oxide hydroxide evaporation, **Oxid. Met.** **54** (1-2) (2000) 11-26.
- 81 V. LEPINGLE, G. LOUIS, D. PETELOT, B. LEFEBVRE, J. C. VAILLANT, High temperature corrosion behaviour of some boiler steels in pure water vapour, **Mater. Sci. Forum** **369-372** (2001) 239-246.
- 82 S. HENRY, A. GALERIE, L. ANTONI, Abnormal oxidation of stabilized ferritic stainless steels in water vapor, **Mater. Sci. Forum** **369-372** (2001) 353-360.
- 83 H. ASTEMAN, J.-E. SVENSSON, L.-G. JOHANSSON, Oxidation of 310 steel in H₂O/O₂ mixtures at 600°C: the effect of water-vapour-enhanced chromium evaporation, **Corros. Sci.** **44** (11) (2002) 2635-2649.
- 84 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, **Oxid. Met.** **61** (5-6) (2004) 463-483.
- 85 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, **Mater. High Temp.** **21** (4) (2005) 105-112.

-
- 86 M. HALVARSSON, J. E. TANG, H. ASTEMAN, J.-E. SVENSSON, L.-G. JOHANSSON, Microstructural investigation of the breakdown of the protective oxide scale on a 304 steel in the presence of oxygen and water vapour at 600°C, **Corros. Sci.** **48** (8) (2006) 2014-2035.
- 87 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, **Prog. Mater. Sci.** **53** (5) (2008) 775-837.
- 88 H. ASTEMAN, J.-E. SVENSSON, L.-G. JOHANSSON, M. NORELL, Indication of chromium oxide hydroxide evaporation during oxidation of 304L at 873 K in the presence of 10% water vapor, **Oxid. Met.** **52** (1-2) (1999) 95-111.
- 89 J. R. T. JOHNSON, I. PANAS, Water adsorption and Hydrolysis on Molecular Transition Metal Oxides and Oxyhydroxides, **Inorg. Chem.** **39** (15) (2000) 3181-3191.
- 90 M. HÄNSEL, C. A. BODDINGTON, D. J. YOUNG, Internal oxidation and carburisation of heat-resistant alloys, **Corros. Sci.** **45** (5) (2003) 967-981.
- 91 H. T. DANIEL, J. E. ANTILL, K. A. PEAKALL, Oxidation of stainless steel in carbon dioxide-carbon monoxide atmospheres at 750°C and 900°C, **Journal of The Iron and Steel Institute** **201** (1963) 154-160.
- 92 M. G. C. COX, B. Mc ENANEY, V. D. SCOTT, Kinetics of initial oxide growth on Fe-Cr alloys and the role of vacancies in film breakdown, **Philos. Mag.** **31** (2) (1975) 331-338.
- 93 H. E. EVANS, D. A. HILTON, R. A. HOLM, S. J. WEBSTER, The development of localized pits during stainless steel oxidation, **Oxid. Met.** **14** (3) (1980) 235-247.
- 94 C. S. GIGGINS, F. S. PETTIT, Corrosion of metals and alloys in mixed gas environments at elevated temperatures, **Oxid. Met.** **14** (5) (1980) 363-413.
- 95 A. TEMPEST, R. K. WILD, Thickness measurements of spinel and chromia layers in stainless steel oxide scales by x-ray diffractometry, **Oxid. Met.** **17** (5-6) (1982) 345-357.
- 96 H. E. Mc COY, Type 304 stainless steel vs. flowing CO₂ at atmospheric pressure and 1100-1800°F, **Corrosion** **21** (3) (1965) 84-94.
- 97 F. S. PETTIT, J. A. GOEBEL, G. W. GOWARD, Thermodynamic analysis of the simultaneous attack of some metals and alloys by two oxidants, **Corros. Sci.** **9** (12) (1969) 903-913.
- 98 G. H. MEIER, W. C. COONS, R. A. PERKINS, Corrosion of iron-, nickel-, and cobalt-base alloys in atmospheres containing carbon and oxygen, **Oxid. Met.** **17** (3-4) (1982) 235-262.
- 99 J. A. COLWELL, R. A. RAPP, Reactions of iron-chromium and nickel-chromium alloys in carbon monoxide-carbon dioxide gases at 850 and 950°C, **Metall. Mater. Trans. A** **17** (6) (1986) 1065-1074.
- 100 S. B. NEWCOMB, W. M. STOBBS, E. METCALFE, A microstructural study of the oxidation of Fe-Ni-Cr alloys I. Protective oxide growth, **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A** **319** (1986) 191-218.
- 101 W. M. STOBBS, S. B. NEWCOMB, E. METCALFE, A microstructural study of the oxidation of Fe-Ni-Cr alloys II. 'Non-protective' oxide growth, **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A** **319** (1986) 219-247.
- 102 G. B. GIBBS, A model for mild steel oxidation in carbon dioxide, **Oxid. Met.** **7** (3) (1973) 173-184.
- 103 W. R. MARTIN, H. E. Mc COY, Effect of CO₂ on the strength and ductility of type 304 stainless steel at elevated temperatures, **Corrosion** **19** (5) (1963) 157t - 164t.
- 104 J. C. BOKROS, W. P. WALLACE, High-temperature, high-pressure oxidation of alloys caused by carbon dioxide, **Corrosion** **16** (1960) 73t - 78t.

-
- 105 M. FRANCIS, W. H. WHITLOW, The effect of yttrium on the high-temperature oxidation resistance of some Fe-Cr base alloys in carbon dioxide, **Corros. Sci.** **5** (10) (1965) 701-710.
- 106 J. E. ANTILL, K. A. PEAKALL, J. B. WARBURTON, Oxidation behavior of some nickel-base alloys in carbon dioxide at 900°C-1000°C, **Br. Corros. J.** **1** (7) (1966) 277-282.
- 107 J. M. FRANCIS, Structure of surface oxides formed on a 20% chromium 25% nickel/niobium stabilized steel in carbon dioxide at high temperatures, **Br. Corros. J.** **3** (3) (1968) 113-119.
- 108 J. C. P. GARRETT, S. K. LISTER, P. J. NOLAN, J. T. CROOK, Some factors in the oxidation of austenitic stainless steels, **Corrosion Steels CO₂** (1974) 298-310.
- 109 A. F. SMITH, The oxidation of an 18/8 type stainless steel in CO₂, **Werkst. Korros.** **30** (2) (1979) 100-104.
- 110 P. A. TEMPEST, R. K. WILD, The nature of the oxide formed on 20% chromium/25% nickel/niobium steel oxidized at 1123 K in carbon dioxide, **J. Nucl. Mater.** **102** (1-2) (1981) 183-191.
- 111 P. A. TEMPEST, R. K. WILD, Formation and growth of spinel and chromium(III) oxides on 20 Cr-25 Ni-Nb Stainless Steel in carbon dioxide environments, **Oxid. Met.** **23** (3-4) (1985) 207-235.
- 112 T. YANAGIHARA, G. SHIMAOKA, S. IKEDA, H. SUZUKI, A. TAKEI, Corrosion of stainless steels in high-temperature gas. I. Corrosion of 18-8 Cr-Ni steel in carbon dioxide, **Trans. Natl. Research Inst. Metals** **2** (1) (1960) 43-50.
- 113 D. P. WHITTLE, G. C. WOOD, D. J. EVANS, D. B. SCULLY Concentration profiles in the underlying alloy during the oxidation of iron-chromium alloys, **Acta Metall.** **15** (11) (1967) 1747-1755.
- 114 S. HENRY, J. MOUGIN, Y. WOUTERS, J.-P. PETIT, A. GALERIE, Characterisation of chromia scales grown on pure chromium in different oxidizing atmospheres, **Mater. High Temp.** **17** (2) (2000) 231-235.
- 115 Y. WOUTERS, A. GALERIE, J.-P. PETIT, Photoelectrochemical characterization of chromia scales thermally grown on various metal substrates, **Mater. Sci. Forum** **595-598** (2008) 1181-1188.
- 116 P. KOFSTAD, K. P. LILLERUD, On high temperature oxidation of chromium. II. Properties of chromium trioxide and the oxidation mechanism of chromium, **J. Electrochem. Soc.** **127** (11) (1980) 2410-2419.
- 117 K. P. LILLERUD, P. KOFSTAD, Reoxidation of chromium with densified chromium oxide (Cr₂O₃) scales, **Oxid. Met.** **17** (1-2) (1982) 127-139.
- 118 P. KOFSTAD, K. P. LILLERUD, Chromium transport through chromium(III) oxide scales. I. On lattice diffusion of chromium, **Oxid. Met.** **17** (3-4) (1982) 177-194.
- 119 K. P. LILLERUD, P. KOFSTAD, Chromium transport through chromium(III) oxide scales. II. Changes in scale morphology during high-vacuum treatment of oxidized chromium specimens, **Oxid. Met.** **17** (3-4) (1982) 195-203.
- 120 K. P. LILLERUD, P. KOFSTAD, High Temperature oxidation of chromium, **International Corrosion Conference Series, NACE-6** (High Temperature Corrosion) (1983) 155-161.
- 121 K. HOSHINO, N. L. PETERSON, Cation self-diffusion in chromium trioxide, **J. Am. Ceram. Soc** **66** (11) (1983) 202-203.
- 122 E. W. A. YOUNG, J. H. GERRETSEN, J. H. W. DE WIT, The oxygen partial pressure dependence of the defect structure of chromium (III) oxide, **J. Electrochem. Soc.** **134** (9) (1987) 2257-2260.
- 123 M. Y. SU, G. SIMKOVICH, Point defect structure of chromium (III) oxide, **Mathematical and Physical Sciences** **276** (1989) 93-113.

-
- 124 A. ATKINSON, R. I. TAYLOR, Diffusion of chromium-51 tracer in chromium oxide (Cr_2O_3) and the growth of Cr_2O_3 films, **NATO ASI Ser., Ser. B** **129** (1985) 285-295.
- 125 A. C. S. SABIONI, A. M. HUNTZ, L. C. BORGES, F. JOMARD, First study of manganese diffusion in Cr_2O_3 polycrystals and thin films by SIMS, **Philos. Mag.** **87** (12) (2007) 1921-1937.
- 126 R. E. LOBNIG, H. P. SCHMIDT, K. HENNESEN, H. J. GRABKE, Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys, **Oxid. Met.** **37** (1-2) (1992) 81-93.
- 127 A. C. S. SABIONI, A. M. HUNTZ, J. N. V. SOUZA, M. D. MARTINS, F. JOMARD, Diffusion of nickel in single and polycrystalline Cr_2O_3 , **Philos. Mag.** **88** (3) (2008) 391-405.
- 128 L. S. DARKEN, R. W. GURRY, The system iron-oxygen. I. The wustite field and related equilibria, **J. Am. Chem. Soc.** **67** (1945) 1398-1412.
- 129 L. S. DARKEN, R. W. GURRY, The system iron-oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases, **J. Am. Chem. Soc.** **68** (1946) 798-819.
- 130 Y. N. CHANG, F. I. WEI, High-temperature oxidation of low-alloy steels, **Journal of Materials Science** **24** (1) (1989) 14-22.
- 131 P. KOFSTAD, High temperature corrosion, **Ed. Elsevier applied science**, Londres : 1988, p. 106.
- 132 W. BURGMANN, The defect structure models for wustite. A review, **Metal Science** **9** (4) (1975) 169-175.
- 133 C. CAREL, J. R. GAVARRI, Introduction to description of phase diagram of solid wustite: I. Structural evidence of allotropic varieties, **Mater. Res. Bull.** **11** (6) (1976) 754-756.
- 134 R. DIECKMANN, H. SCHMALZRIED, Defects and cation diffusion in magnetite. (I), **Ber. Bunsen Ges.** **81** (3) (1977) 344-347.
- 135 R. DIECKMANN, H. SCHMALZRIED, Defects and cation diffusion in magnetite. (II), **Ber. Bunsen Ges.** **81** (4) (1977) 414-419.
- 136 R. DIECKMANN, Relationships between defect structure, transport properties and the growth rate of dense magnetite scales during simple reactions in the system iron-oxygen, **International Corrosion Conference Series, NACE-6** (High Temp. Corros.) (1983) 70-75.
- 137 J. S. OLSEN, C. S. G. COUSINS, L. GERWARD, H. JHANS, B. J. SHELDON, A study of the crystal structure of iron oxide (Fe_2O_3) in the pressure range up to 65 GPa using synchrotron radiation, **Phys. Scr.** **43** (3) (1991) 327-330.
- 138 B. M. WARNES, F. F. APLAN, G. SIMKOVICH, Electrical conductivity and Seebeck voltage of iron(III) oxide pure and doped, as a function of temperature and oxygen pressure, **Solid State Ionics** **12** (1984) 271-276.
- 139 P. KOFSTAD, Defects and transport properties of metal oxides, **Oxid. Met.** **44** (1-2) (1995) 3-27.
- 140 O. KUBASCHEWSKI, B.E. HOPKINS, Oxidation of metals and alloys, **Ed. Butterworth**, Londres, seconde édition : 1962, chapitre 1, 1-69, p. 24.
- 141 J. SOULLARD, Vacancy clustering in manganese oxide, **J. Phys. Chem. Solids** **56** (1) (1995) 129-134.
- 142 V. ESCAX, M. IMPEROR-CLERC, D. BAZIN, A. DAVIDSON, Nanocasting, templated syntheses and structural studies of manganese oxide nanoparticles nucleated in the pores of ordered mesoporous silicas (SBA-15), **C. R. Chim.** **8** (3-4) (2005) 663-677.

-
- 143 Y. CHABRE, J. PANNETIER, Structural and electrochemical properties of the proton/ γ - MnO_2 system, **Prog. Solid State Chem.** **23** (1) (1995) 1-130.
- 144 R. DIECKMANN, Point defects and transport in non-stoichiometric oxides: solved and unsolved problems, **J. Phys. Chem. Solids** **59** (4) (1998) 507-525.
- 145 V. A. KUREPIN, A thermodynamic model of Fe-Cr spinels, **Contrib. Mineral. Petrol.** **149** (5) (2005) 591-599.
- 146 J. F. WATTS, J. WOLSTENHOLME, An introduction to surface analysis by XPS and AES, **Ed. Wiley**, Chichester : 2003, p.6.
- 147 M. P. SEAH, W. A. DENCH, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, **Surf. Interf. Anal.** **1** (1) (1979) 2-11.
- 148 P. J. CUMPSON, M. P. SEAH, Elastic scattering corrections in AES and XPS. II. Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use in overlayer/substrate experiments, **Surf. Interface Anal.** **25** (6) (1997) 430-446.
- 149 P. M. A. SHERWOOD, Data analysis in XPS and AES, dans Practical surface analysis, Volume 1 : Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, second edition, **Ed. D. BRIGGS and M. P. SEAH, Wiley**, Chichester : 1990, Appendix 3, 555-586, p. 581.
- 150 D. A. SHIRLEY, High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, **Phys. Rev. B** **5** (12) (1972) 4709-4714.
- 151 S. TOUGAARD, Practical algorithm for background subtraction, **Surf. Sci.** **216** (3) (1989) 343-360.
- 152 T. RENAULT, M. VARDELLE, P. FAUCHAIS, H. HOFFMANN, F. BRAILLARD, On-line monitoring (SDC) through coating surface temperature of residual stresses in APS WC-Co17 wt.% coatings on Hastelloy X, **Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium** (2001) 743-750.
- 153 M. PLANCK, The theory of heat radiation, **P. Blakiston'son & Co**, Philadelphia : 1914, 225 p.
- 154 M. VARDELLE, A. VARDELLE, P. FAUCHAIS, M. I. BOULOS, Particle dynamics and heat transfer under plasma conditions, **AIChE Journal** **34** (4) (1988) 567-573.
- 155 S. H. LEIGH, C. C. BERNDT, A test for coating adhesion on flat substrates-a technical note, **J. Therm. Spray Technol.** **3** (2) (1994) 184-190.
- 156 G. ANTONINI, Traitements thermiques des déchets. Procédés et technologies associées, **Techniques de l'Ingénieur G 2051** (2005) 1-18, **G 2052** (2005) 1-2.
- 157 I. BARIN, Thermochemical data of pure substances, Part I Ag-Kr, Part II La-Zr, **VCH**, second edition 1993.
- 158 H. J. T. ELLINGHAM, Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes, **Journal of the Society of Chemical Industry** **63** (1944) 125-133.
- 159 H. H. KELLOGG, Vaporization chemistry in extractive metallurgy, **Transactions of the metallurgical society of AIME** **236** (5) (1966) 602-615.
- 160 V. L. K. LOU, T. E. MITCHELL, A. H. HEUER, Review-Graphical Displays of the thermodynamics of high-temperature gas-solid reactions and their application to oxidation of metals and evaporation of oxides, **J. Am. Ceram. Soc.** **68** (2) (1985) 49-58.
- 161 S. VALETTE, G. TROLLIARD, A. DENOIRJEAN, P. LEFORT, Iron/wüstite/magnetite/alumina relationships in plasma coated steel : a TEM study, **Solid State Ionics** **178** (2007) 429-437.

-
- 162 M. C. BIESINGER, C. BROWN, J. R. MYCROFT, R. D. DAVIDSON, N. S. Mc INTYRE, X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds, **Surf. Interface Anal.** **36** (12) (2004) 1550-1563.
- 163 A. P. GROSVENOR, B. A. KOBE, M. C. BIESINGER, N. S. Mc INTYRE, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, **Surf. Interface Anal.** **36** (12) (2004) 1564-1574.
- 164 P. BARRET, Cinétique hétérogène, **Ed. Gauthier-Villars**, Paris : 1973, 574 p.
- 165 W. SCHWENK, A. RAHMEL, Theoretical considerations on phase boundary reactions and mass transfer during the oxidation of iron, **Oxid. Met.** **25** (5-6) (1986) 293-303.
- 166 J. PAIDASSI, Kinetics of the oxidation of iron in the range 700-1250°C, **Acta. Met.** **6** (69) (1958) 184-194.
- 167 A. HOLT, P. KOFSTAD, Electrical conductivity and defect structure of Cr₂O₃. I. High temperatures (>1000°C), **Solid State Ionics** **69** (2) (1994) 127-136.
- 168 W. W. SMELTZER, The kinetics of wustite scale formation on iron, **Acta Metall.** **8** (1960) 377-383.
- 169 R. BREDESEN, P. KOFSTAD, On the oxidation of iron in carbon dioxide + carbon monoxide gas mixtures: I. Scale morphology and reaction kinetics, **Oxid. Met.** **34** (5-6) (1990) 361-379.
- 170 R. BREDESEN, P. KOFSTAD, On the oxidation of iron in carbon dioxide + carbon monoxide gas mixtures: II. Reaction mechanisms during initial oxidation, **Oxid. Met.** **35** (1-2) (1991) 107-137.
- 171 R. BREDESEN, P. KOFSTAD, On the oxidation of iron in carbon dioxide + carbon monoxide gas mixtures: III. Coupled linear parabolic kinetics, **Oxid. Met.** **36** (1-2) (1991) 27-56.
- 172 S. VALETTE, A. DENOIRJEAN, D. TETARD, P. LEFORT, C40E steel oxidation under CO₂: kinetics and reactional mechanism, **J. Alloys Compd.** **413** (1-2) (2006) 222-231.
- 173 P. LEFORT, S. VALETTE, Cinétique des réactions du solide à températures élevées Modèles et applications, **Techniques de l'ingénieur AF 3 689** (2009) 1-23.
- 174 J. DESMAISON, P. LEFORT, M. BILLY, Oxidation mechanism of titanium nitride in oxygen, **Oxid. Met.** **13** (6) (1979) 505-517.
- 175 B. GLEESON, S. M. M. HADAVI, D. J. YOUNG, Isothermal transformation behavior of thermally-grown wustite, **Mater. High Temp.** **17** (2) (2000) 311-318.
- 176 B. SCHMID, N. AAS, O. GRONG, R. ODEGARD, High-temperature oxidation of iron and the decay of wustite studied with in situ ESEM, **Oxid. Met.** **57** (1-2) (2002) 115-130.
- 177 I. LEVIN, D. BRANDON, Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences, **J. Am. Ceram. Soc.** **81** (8) (1998) 1995-2012.
- 178 D. FARGEOT, Etude des phases métastables de l'alumine projetée par chalumeau à plasma, Thèse de doctorat d'université, **Université de Limoges** (1987) 125 p.
- 179 Y. REPELIN, E. HUSSON, Etudes structurales d'alumines de transition. I-Alumines gamma et delta, **Mater. Res. Bull.** **25** (5) (1990) 611-621.
- 180 S. KURODA, T. DENDO, S. KITAHARA, Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure, **J. Therm. Spray Technol.** **4** (1) (1995) 75-84.

-
- 181** J. M. GUILMANY, J. NUTTING, M. J. DOUGAN, A transmission electron microscopy study of the microstructures present in alumina coatings produced by plasma spraying, **J. Therm. Spray Technol.** **6** (4) (1997) 425-429.
- 182** R.P. GUPTA, S.K. SEN, Calculation of multiplet structure of core p-vacancy levels. II, **Phys. Rev. B : Solid state** **12** (1) (1975) 15-19.
- 183** L. YIN, I. ADLER, T. TSANG, L. J. MATIENZO, S. O. GRIM, Paramagnetism and shake-up satellites in X-ray photoelectron spectra, **Chem. Phys. Lett.** **24** (1) (1974) 81-84.