

## OXYDATION DES ALLIAGES FeCrAl. RELATION ENTRE L'OXYDATION ET LES TRAITEMENTS PRELIMINAIRES.

H. ESSOM,\*

M. LAMBERTIN\*\*

### Résumé

L'oxydation de l'alliage Fe-22Cr-4Al-0,02 Ce a été étudiée à la température 1100°C dans l'air ambiant. Des moyens d'investigations tels, que la thermogravimétrie, la diffraction des rayons X, la micro-analyse X (EDS) et/ou la microscopie électronique à balayage ont été utilisés pour étudier la nature et la morphologie des phases formées. Les courbes d'oxydation n'obéissent pas durant toute l'oxydation toujours à une loi parabolique: il existe une période initiale transitoire d'une durée de plusieurs heures durant laquelle, une seule couche d'oxyde (alpha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est formée. La vitesse d'oxydation dépend du traitement thermique préalable. Dans le cas de l'alliage (E+SB), la réaction est plus complexe. Elle débute par la formation rapide de précipités (oxydes) de fer, de Zirconium et de chrome. L'alumine apparaît tout d'abord sous forme de précipités. Après quelques heures, une barrière continue de (Alpha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se forme. On peut donc expliquer pourquoi la loi parabolique n'est pas suivie dans les deux stades. On peut également comprendre pourquoi, après quelques heures, l'oxydation de l'un est plus lente que celle de l'autre. Les précipités obtenus à l'interface présentent des morphologies telles que, les contraintes internes pourraient être alors considérablement modifiées en termes d'intensités et de distribution, leur relâchement provoquerait l'état gondolé des échantillons feuillards observé après oxydation.

### Abstract

**Relation between oxidation and pre-traitement of steels.** The oxidation behavior of Fe-22Cr-4Al alloys containing 0,02 Ce was studied in air at 1100°C by weight change measurements, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron probe microanalysis and/or energy-dispersive spectroscopy (EDS). The surface oxide predominantly formed on all alloys was alpha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Concerning the reaction mechanisms, the kinetics studies, performed by thermo-gravimetry, show the existence of two stages in the oxidation. The parabolic law is obeyed only at the second stage. An alpha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale is formed. The oxidation rate depends on the initial state.

The reaction is more complex with the (E+SB) alloy. Iron, Zirconium and chromium oxide precipitates are formed at the beginning. Alumina precipitates in the metal, after a few hours a continuous alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier is formed. The lower oxidation rate is then justified and the reason why the parabolic law is not obeyed in the first stage can be explained. It appears that: the precipitation play an important role on the kinetics during the first stage. The different considered treatments have an influence only on the number and the size of precipitates, but not on their nature. In fact, this precipitation modify the morphology and the adherence of the oxide layer obtained later. The results are discussed in terms of the relevant properties of the external scale and the internal oxide precipitates.

## 1. INTRODUCTION

Milieu naturel, êtres vivants, patrimoine architectural sont tout menacés par la pollution. Les moteurs et les pots d'échappement des automobiles et des transports routiers figurent en bonne place parmi les responsables. En effet, ceux-ci diffusent 70 % du monoxyde de carbone, 60 % des oxydes d'azote et 90 % du plomb contenus dans l'atmosphère.

Le pot catalytique est la solution technologique qui répond actuellement le mieux aux problèmes de pollution des moteurs.

Le matériau que nous avons étudié, constitue le support (monolithe) qui compose le catalyseur. Ce travail consiste à traiter le support pour le recouvrir d'une couche protectrice sur laquelle est imprégnée la phase active composée de métaux précieux. L'ensemble est enfermé dans une enveloppe en acier qui lui donne une forme proche de celle d'un pot de détente classique.

Le catalyseur transforme grâce à des réactions chimiques, la majeure partie (90 %) des gaz polluants comme l'azote et le gaz carbonique. Il nécessite l'utilisation de l'essence sans plomb, ce dernier rendrait le catalyseur irrémédiablement inactif.

L'intérêt port, au développement de nuances d'alliages réfractaires M-Cr-Al pour usages à hautes températures, provient du fait que ceux-ci sont destinés à la fabrication de pots d'échappements catalytiques (ou des systèmes tels que, générateurs, transformateurs, transformateurs d'énergie) en remplacement des matériaux céramiques [1-3].

Les alliages ferritiques ont été retenus, en particulier pour leur coût relativement moins élevé que celui des alliages austénitiques et du fait que, pour l'emploi envisagé, les caractéristiques mécaniques recherchées ne sont pas spécialement élevées.

## 2. CONDITIONS EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES

La composition de l'alliage étudié est reportée dans le tableau 1). Il faut noter que dans tous les cas les échantillons se présentent sous formes de feuillard de 50 µm d'épaisseur. Ils ont subi avant oxydation différents traitements thermo-mécanique et thermique.

Pour la désignation des échantillons les abréviations indiquent l'état métallurgique : par (E) écroui et (E+SB) écroui plus simulation de brasage.

Le traitement thermique de simulation de brasage consiste en un chauffage 1150°C suivi d'un maintien de 40 minutes à cette température et d'un refroidissement sous vide. Compte tenu de leur composition chimique, nos échantillons présentent une structure ferritique à toute température, quoique, de taille de grain différente.

L'étude cinétique d'oxydation a été effectuée à l'aide de la thermogravimétrie, et la prise de masse globale (mesurée à l'aide d'une microbalance avec  $\delta m = + 2 \mu g$ ) a été convertie en prise de masse par unité de surface.

Tableau 1. Analyse chimique (% pondéraux) de l'alliage étudié (balance Fe)

|  |
|--|
| C(0,025), Si(0,56), S(0,001), P(0,014), Mn(0,29), Cr(22,38), Ni(0,17), Ti(0,004), Al(4,71), Cu(0,010), Co(0,017), Ce(0,021), La(0,011), N(0,0032), Zr(0,32) et la balance Fe.- |
|--|

Afin d'étudier les précipités présents à l'interface métal / oxyde, l'observation de la structure de la face interne a été rendue possible par une dissolution du métal sous-jacent dans des solutions brome-méthanol ou iode-méthanol.

Cette opération est délicate à réaliser ; différents essais préliminaires nous ont amenés à utiliser la méthode décrite par Mackert et col [4]. La face externe de la couche d'oxyde est collée sur une plaquette de verre, ce qui permet d'amincir mécaniquement le métal sous-jacent puis chimiquement dans une solution de brome-méthanol à

10% afin, d'observer les précipités inclus dans cette face.

## 3. RESULTATS

### 3.1. Analyse microstructure à l'état de réception

La matrice de nos alliages est ferritique. La morphologie des précipités des états avant oxydation

est montrée sur les (figures 1.a,b, a1, b2). Les analyses, nous révèlent que dans l'état écroui (E), la présence du zirconium dans les précipités est toujours accompagnée d'autres éléments tels que le chrome ou

le fer ; par contre dans l'état (E+SB), le zirconium peut être seul.

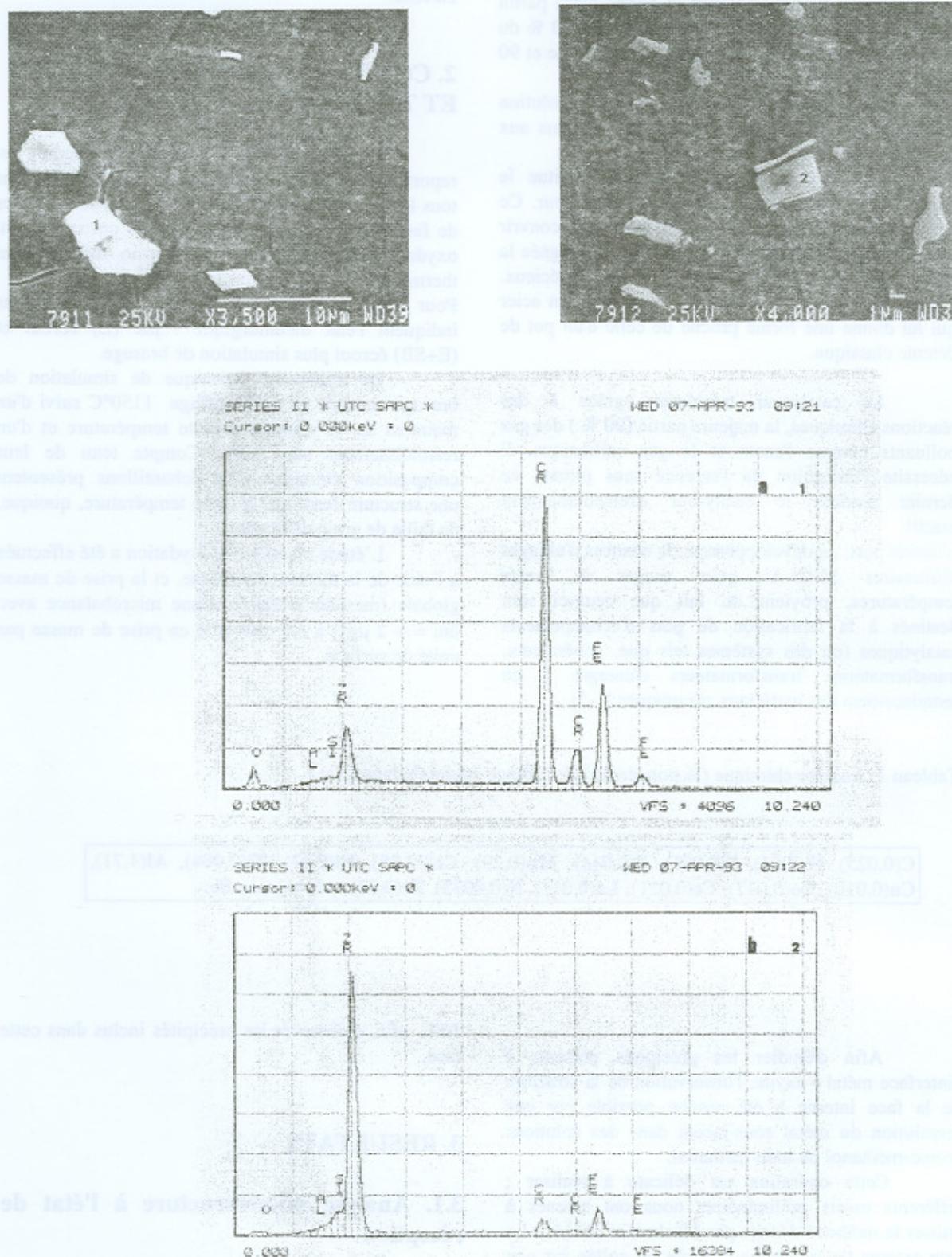


Fig. 1 Morphologie et caractérisation des précipités avant oxydation: a, a1) état (E); b, b2) état (E+SB)

Une étude plus fine réalisée à l'aide de la microscopie électronique par transmission, nous révèle une différence dans l'état (E+SB) (figures 2a, 2b, 2c), elle consiste par la présence des éléments d'addition sous forme d'amas ou de petites taches sur l'image en champ clair, le cliché de diffraction précise que ces cristaux d'orientations non privilégiées sont majoritairement de structure cubique centrée de paramètre de maille  $a = 2,877 \text{ \AA}$  : Se sont des cristaux de chrome très fins.

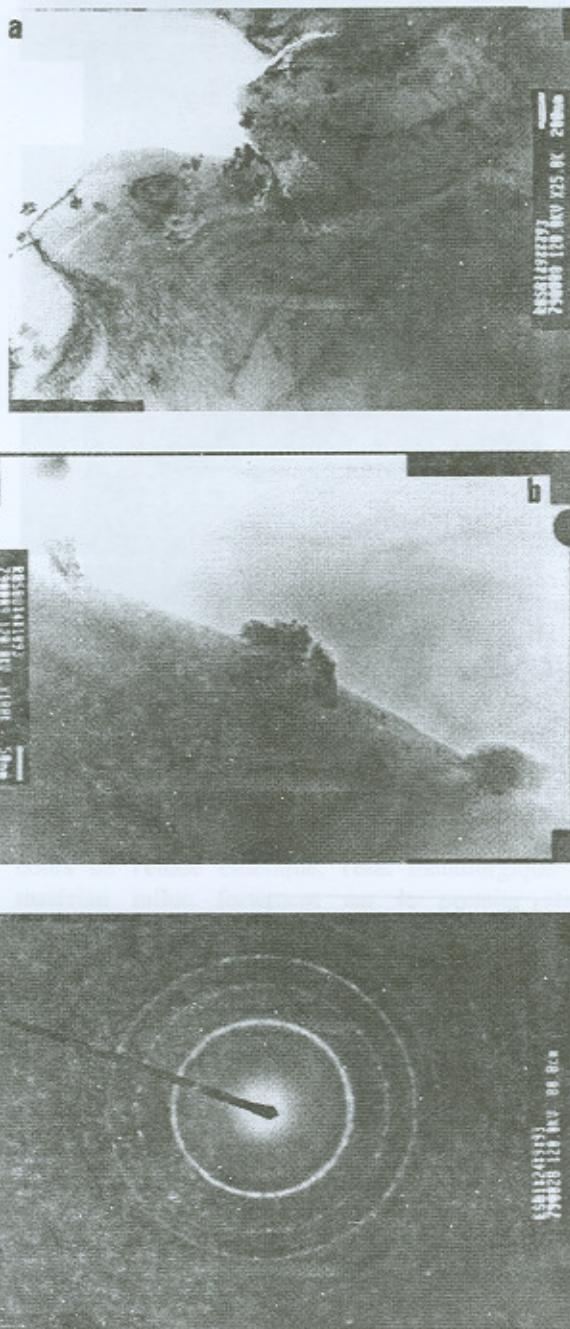


Fig. 2 structure avant oxydation : observation au MET état ( E+SB )

### 3.2. Etude cinétique

L'enregistrement de la prise de masse des échantillons en fonction du temps conduit à deux courbes (figure 3a), pour les deux traitements étudiés. On constate qu'il existe sur ces courbes deux stades : dans le premier stade, la prise de masse est très rapide, et après quelques instants, elle se ralentit fortement. Ainsi, elle devient parabolique au bout de quelques heures avec une constante parabolique égale à ( $k_p = 2,523 \cdot 10^{-7} \mu\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) dans le cas des échantillons (E+SB). Pour les feuillards écroui (E), le stade parabolique est plus long, avec une constante parabolique égale à ( $K_p = 3,62 \cdot 10^{-8} \mu\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )

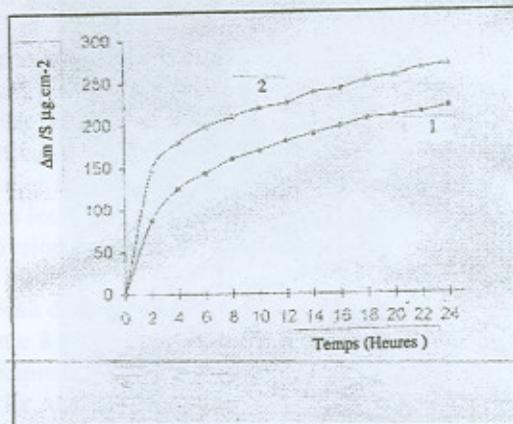


FIG 3a . Gain de masse par unité de surface en fonction du temps après 25 heures à 1100°C : 1) état (E) ; 2) état (E+SB) .

Les valeurs de la constante d'oxydation, sont très différentes comme nous le constatons. Ces différences sont donc imputables la présence des précipités.

Le tracé du gain de masse en fonction de la racine carrée du temps des courbes permet de déterminer les constantes de vitesse, pour chaque état métallurgique étudié à 1100°C. On obtient des droites dont les pentes correspondent à une cinétique

parabolique sauf pour les premières heures d'oxydation. La loi parabolique est dans l'ensemble bien vérifiée.

### 3.3. Diffraction des rayons X

Les analyses réalisées par diffraction des rayons X montrent que, dans tous les cas, l'alumine alpha Al2O3 est le constituant majeur des couches formées (tableau 2).

### 3.4. les couches d'oxydes

Les observations micrographiques montrent que les échantillons plats initialement, sont tous plus ou moins déformés (gondolés) après oxydation. Par ailleurs, un aspect superficiel plus marqué, plus froissé, est nettement observé dans le cas (E+SB). En outre, on observe, des cristaux en forme de "rose des sables" (figure 3b2); déjà signalés par d'autres auteurs [4], mais à des températures plus faibles.

Dans le cas de l'état (E), la figure 3b1 montre une morphologie compacte convolutionnée sur laquelle sont réparties des grains fins sous forme de petits cristaux. En outre, on a la protubérance de nodules de alpha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à travers la couche d'oxyde de formes et de tailles différentes.

Les analyses par spectrométrie X mettent en évidence la présence des éléments Al, Fe, Cr, ou l'intensité des pics et dans la même proportion d'un état à un autre; sauf dans le cas des protubérances et des roses où l'élément prédominant est l'aluminium.

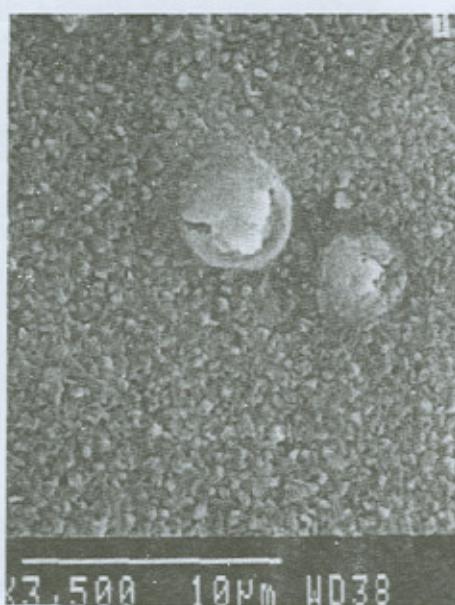


Fig. 3b morphologie externe de la couche d'oxyde formée après 25 heures à 1100°C . Observation au MEB : 1) état (E); 2) état (E+SB).

Tableau 2 Diffraction par RX des oxydes de l'état (E) et (E+SB) de l'alliage dans l'air à 1100°C, 5h et 5h plus 20h. (F:fort, TF: très fort, M: moyen).

| Alliage | Température | Temps | Oxydes                                    |
|---------|-------------|-------|---|
| (E)     | 1100°C      | 5     | Alpha-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (F)  |
| (E+SB)  | 1100°C      | 5     | Alpha-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M)  |
| (E)     | 1100°C      | 5+20  | Alpha-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TF) |
| (E+SB)  | 1100°C      | 5+20  | Alpha-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TF) |

### 3.5. Morphologie de la face interne des couches d'oxydes après 5 heures plus 20 heures d'oxydation

Les observations faites après dissolution du métal sur les échantillons oxydés (Figures 4a et 4b) montrent la précipitation des oxydes sur la face interne de la couche d'oxyde. Le refroidissement après oxydation a été rapide (hors du four).

L'examen de l'intérieur des couches d'oxyde fait apparaître de point de vue quantitatives et morphologiques, des différences importantes.

Des précipités (probablement des oxydes) sont présents dans le cas de l'échantillon qui a subi le traitement de simulation de brasage et qui ne sont pas observés en l'absence de traitement de simulation.

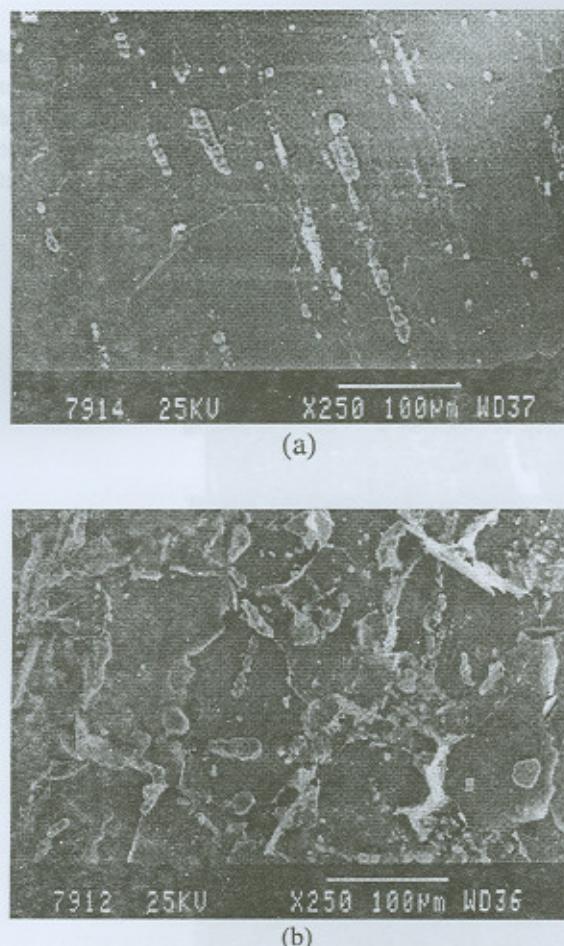


Figure 4. Morphologie des précipités face interne (interface) de la couche d'oxyde formée après 25 heures à 1100°C. observation au MEB : a) état (E); b) état (E+SB)

## DISCUSSIONS

Comme l'ont montré les résultats obtenus au cours de l'étude cinétique, l'état métallurgique du matériau influe fortement sur le premier stade d'oxydation de l'alliage Fe-Cr-Al, tant du point de vue cinétique (courbes paraboliques), que morphologique, une seule couche protectrice d'alumine se développe par croissance interne. Pour tous les échantillons testés, une loi parabolique est respectée. Quelque soit l'état métallurgique de l'échantillon, le traitement de simulation de brasage favorise une grande précipitation fine des carbures de chrome et fait grossir les précipités d'oxydes déjà existants. Ceci modifie la nature et la quantité des défauts et par conséquent la vitesse d'oxydation (valeur de  $k_p$ ), ce qui confirme l'hypothèse d'une diffusion d'oxygène.

La germination, la croissance des précipités et de la couche d'oxyde, augmentent la vitesse d'oxydation dans le premier stade de la courbe cinétique d'oxydation. En outre, ils régulent la morphologie et l'adhérence de la couche d'oxyde. Les

irrégularités constatées sur les courbes cinétiques, sont dues probablement à des facteurs tel que: non uniformité de la germination et de croissance de la couche externe et à l'intensité de précipitation au cours du refroidissement.

Ces résultats montrent que la vitesse d'oxydation est contrôlée par un processus de diffusion à travers la couche d'oxyde. Il s'agit très certainement de la diffusion interne de l'oxygène, comme l'ont montré Tien et Petit [5], ce qui permet alors de justifier la formation des circonvolutions [6,7]. Les observations révèlent l'importance de l'état chimique des éléments d'addition et leur localisation dans le substrat.

L'examen de la première variété de précipités s'est limité à une caractérisation analytique. Outre le fer et l'oxygène, on trouve de l'aluminium, du zirconium et du chrome.

L'analyse de la couche interne, hors des précipités, révèle la présence de certains de ces éléments, en particulier le chrome, le fer, et l'aluminium. Ce dernier se trouve en quantité notable, avec l'oxygène, dans les joints de grains; ce fait pourrait traduire une diffusion aux joints de grains.

L'accumulation des différents éléments au niveau de la zone interfaciale [8,9,10], due en grande partie à la croissance de l'oxyde, se manifeste par la précipitation de phases telles que ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) certaines d'entre elles coexistent au sein d'un même précipité.

L'analyse des précipités confirme qu'il existe trois sortes: les uns riches en chrome, les autres en Zirconium ou en Aluminium.

Les précipités de zirconium se présentent sous différentes formes suivant le traitement imposé. Sans simulation de brasage, la zircone est constituée de fines particules noyées dans l'aluminium, rarement dans le chrome. Avec simulation de brasage la zircone est massive et se présente sous forme de grains fourrés dans l'aluminium ou sous forme de bande à travers la surface (Figure 5).

On remarque toutefois que dans le cas écrouté plus simulation de brasage, la forme des précipités est aciculaire. Ils présentent un angle de courbure très faible, ce qui pourrait probablement provoquer des concentrations de contraintes assez élevées [11, 12]. Ainsi, ces particules agissent comme des centres de dilatation donnant naissance à un champ de tensions à l'interface métal / oxyde, ce qui explique l'état convolutionné gondolé des échantillons après oxydation.

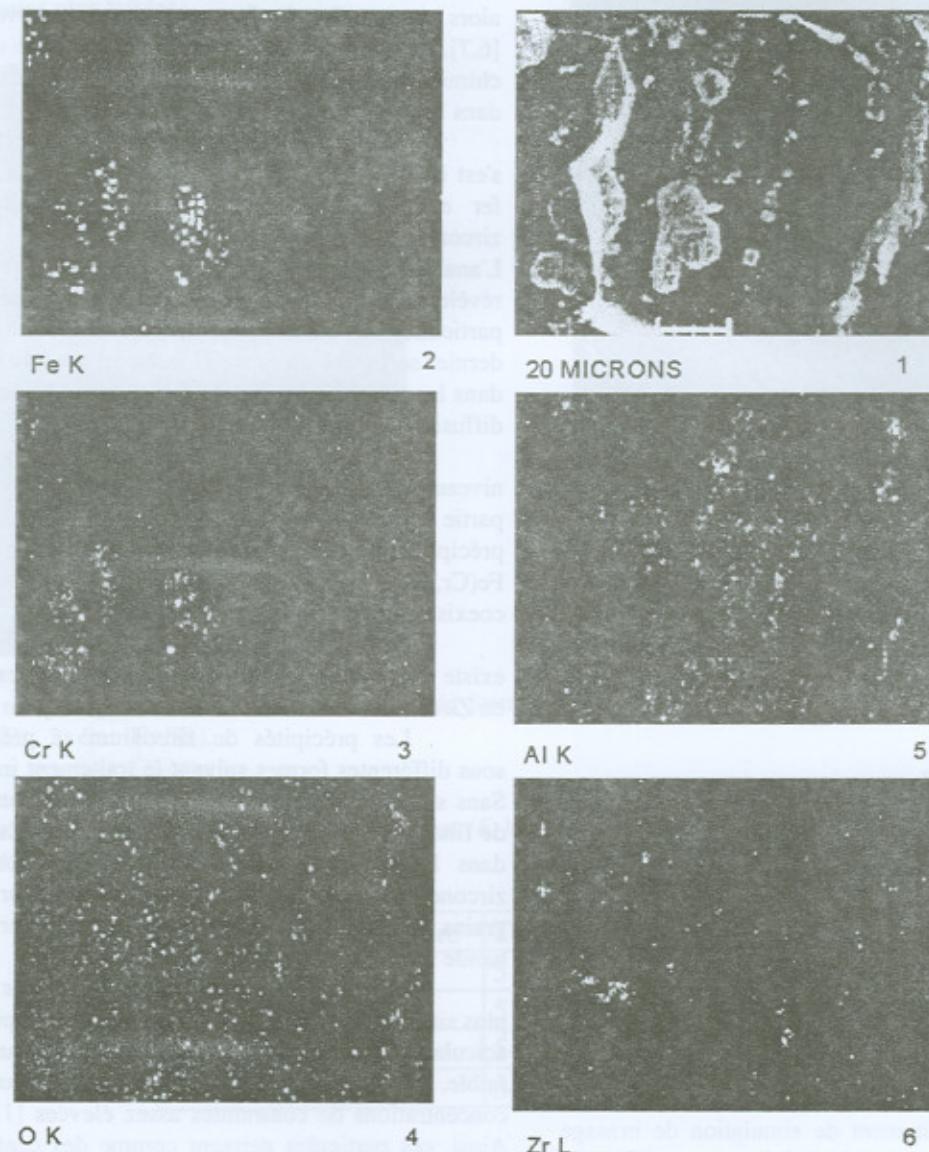
Les analyses (EDS) des couches d'oxyde réalisées sur la face interne (interface) confirment que la présence des éléments comme le fer et le chrome, pourrait provenir de fines particules incorporées dans la couche d'alumine au cours de sa

croissance [13]. Ce résultat a été confirmé par d'autre auteur utilisant (XPS) comme méthode.

En revanche, un élément tel que le silicium, présent en quantité assez importante (fraction atomique de 0,01) et pourtant très oxydable, n'est jamais détecté dans les précipités d'oxyde interne, ni dans la zone interfaciale ni dans la couche d'oxyde. Une étude futur concernant cet élément s'avère donc

nécessaire.

Afin de compléter ce travail, nous avons effectuer des cartographies X permettant de localiser les éléments d'additions (figures 5 et 6). Ceci a été réalisé à faible grossissement par microscopie électronique à balayage sur les échantillons (*E*) et (*E+SB*).

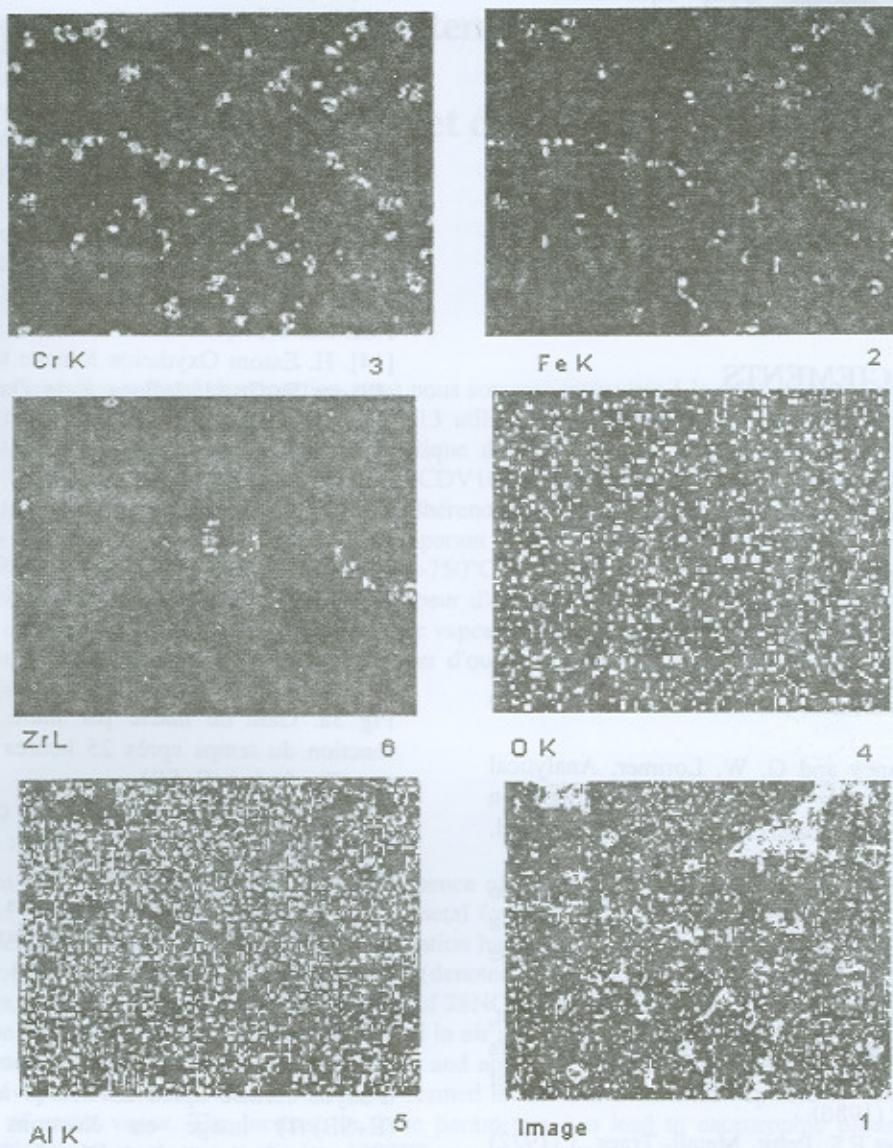


**Figure 5.** Clichés de microscopie électronique à balayage sur la face interne (interface) de la couche d'oxyde formée après 25 heures à 1100°C: état (*E+SB*). 1) image en électrons diffusés, 2) répartition du fer, 3) répartition du Cr, 4) répartition de l'oxygène, 5) répartition de Al, 6) répartition de Zr.

La formation de la couche interne alpha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas immédiate. Il apparaît tout d'abord des précipités qui se multiplient, grossissent et se rejoignent finalement pour former une couche continue.

lorsque la barrière d'alumine se forme, la vitesse d'oxydation est plus faible. Le traitement thermique de simulation de brasage favorise l'aspect convolutionn., Les éléments d'alliage se

répartissent majoritairement suivant un échelonnement en profondeur, au voisinage de l'interface métal / oxyde. Les concentrations se trouvent à deux échelles: l'une est nanométrique, accessible au MET, et traduit la présence même des éléments mineur dans les points triples et les films interfaciaux [ 14 ], l'autre est micrométrique et est révélée par le MEB. Ils se forment des précipités, dont la composition est variable pour un même alliage. Ces précipités sont généralement des



**Figure 6.** Cichés de microscopie électronique à balayage sur la face interne (interface) de la couche d'oxyde formée après 25 heures à 1100°C: état (E). 1) image en électrons diffusés, 2) répartition du fer, 3) répartition du Cr, 4) répartition de l'oxygène, 5) répartition de Al, 6) répartition de Zr.

## 5. CONCLUSION

La formation de la couche interne alpha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas immédiate. Il apparaît tout d'abord des précipités qui se multiplient, grossissent et se rejoignent finalement pour former une couche continue.

lorsque la barrière d'alumine se forme, la vitesse d'oxydation est plus faible. Le traitement thermique de simulation de brasage favorise l'aspect convolutionn., Les éléments d'alliage se

répartissent majoritairement suivant un échelonnement en profondeur, au voisinage de l'interface métal / oxyde. Les concentrations se trouvent à deux échelles: l'une est nanométrique, accessible au MET, et traduit la présence même des éléments mineur dans les points triples et les films interfaciaux [ 14 ], l'autre est micrométrique et est révélée par le MEB. Ils se forment des précipités, dont la composition est variable pour un même alliage. Ces précipités sont généralement des

spinelles Fe( Cr,Al )<sub>204</sub>, dont l'existence montre le caractère discontinu de l'enrichissement interfaciale en éléments d'alliage. Cette discontinuité est cependant relative, car les éléments tels que l'aluminium et le chrome, combinés au fer et à l'oxygène, existent à une moindre concentration dans l'oxyde, hors des précipités.

L'influence de l'addition de très faibles quantités d'éléments tels que le zirconium, le cerium est particulièrement bénéfique dans les alliages protégés par une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dont la tendance à l'écaillage est grande, à cause de la différence importante de dilatabilité entre oxyde et métal [13].

#### 4. REMERCIEMENTS

Cette étude a été menée, dans le Labo LG2ms et service d'analyse physico-chimique de l'UTC de Compiègne France, nous remercions les Professeurs G.Béranger et C.Lemaitre.

#### 6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. I. Manning and P. C. Rowlands, Method of preparing TEM thin foils from thick oxides and metal/oxide interfaces, Br. Corrosion J. 15:184-189 (1980).
- [2] I. M. Reaney and G. W. Lorimer, Analytical electron microscopy of oxide/metal interface on some engineering materials, Mat. Sci. Technol. 4:391-397 (1988).
- [3] J. C. Bravman and R. Sinclair, The preparation of cross-section specimens for transmission electron microscopy, J. Electron Microscopy Technique 1:53-61 (1984).
- [4] J. R. Mackert, E. E. Parry and C. W. Fairhurst, Oxide morphology and adherence on dental alloys designed for porcelain bonding, Oxidation of Metals 25:322 (1986).
- [5] J.K. Tien et F.S. Pettit, Metall. Trans., 3 (1972) 1587.
- [6] F.A. Golightly, G.C.Wood et F.H. Stott, Oxid.Met., 14 (1980) 217.
- [7] Michael (J.R.), Stephenson (E.T.) - Met. Trans., 19A (1988), p.953.
- [8] Jun Takada et al. - Oxidation of Metals, 25, 1/2 (1986), p.93.
- [9] A. M. Huntz, in the role of active elements in the oxidation behaviour of high temperature metals and alloys, Elsevier, Sci, (1989),P. 81.
- [10] Guowei. Du, Zhiliang. Yann, Jiamin. Ca. and Zhigang. Xiao, TEM studies of cross sections of oxidized Fe-25Cr-6Al-La alloy, Oxidation of Metals. 44, Nos. 5/6:417-428 (1995).
- [11] Yao-Nan-Chang, Feng-I-Wei.-J. Mat. Sci., 24 (1989), p. 14.
- [12] H. Essom, S. Chabour and col, Oxydation à haute température d'alliage réfractaire. Mesure des contraintes dans la couche d'oxyde. Proc. 3th Int.congr of Mechanical, HAMMAM DEBAGH-Guelma Algeria, Vol. 2. 29-30 April, (1997), pp 528-539.
- [13] B. A. Pint, Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect, Oxid of Met.45, Nos. 1/2: 1-37 (1996).
- [14] H. Essom Oxydation à haute température des alliages Fe-Cr-Al: Influence de l'humidité et rôle des précipités, Thèse de Doctorat "D876" soutenue le 29 Mars 1996 à l'Université de technologie de Compiègne France.

Fig 1 Morphologie et caractérisation des précipités avant oxydation : a, a1) état (E) ; b,b2) état (E+SB).

Fig 2. Structure avant oxydation : observation au MET état (E+SB).

Fig 3a. Gain de masse par unité de surface en fonction du temps après 25 heures à 1100°C : 1) état (E) ; 2) état (E+SB).

Fig 3b. Morphologie externe de la couche d'oxyde formée après 25 heures à 1100°C : observation au MEB : 1) état (E) ; 2) état (E+SB).

Fig 4. Morphologie des précipités face interne (interface) de la couche d'oxyde formée après 25 heures à 1100°C. Observation au MEB : a) état (E) ; b) état (E+SB).

Fig 5. Clichés de microscopie électronique à balayage sur la face interne(interface) de la couche d'oxyde formée après 25 heures à 1100°C : état (E+SB). 1) image en électrons diffusés, 2) répartition du fer, 3) répartition du Cr, 4) répartition de l'oxygène, 5) répartition de Al, 6) répartition de Zr.

Fig 6. Clichés de microscopie électronique à balayage sur la face interne(interface) de la couche d'oxyde formée après 25 heures à 1100°C : état (E). 1) image en électrons diffusés, 2) répartition du fer, 3) répartition du Cr, 4) répartition de l'oxygène, 5) répartition de Al, 6) répartition de Zr

\*Institut de métallurgie et génie des matériaux, BP N°12, Université Badji Mokhtar, 23004 Annaba, Algérie.

\*\* ENSAM 71250 Cluny France.