



Caractérisation microstructurale d'un acier austénitique oxydé à haute température : du stade protecteur à l'oxydation catastrophique

**Audrey Col, Céline Pascal, Valérie Parry, Yves Wouters
Florence Robaut, Rachel Martin, Alexandre Crisci, Gilles Renou**

celine.pascal@simap.grenoble-inp.fr



Microscopie électronique, techniques d'analyse associées

3 MEB FEG :

- ZEISS GeminiSEM 500 avec EDS-EBSD, STEM, traction à froid + à chaud, nano-indentat⁰
- ZEISS Ultra 55 avec EDS & EBSD, STEM
- FEI QUANTA 250 Environnemental avec EDS

1 MEB-FIB ZEISS NVision 40, Fondation Nanosciences (partenariat avec les plateformes PFNC & PTA)

3 MEB conventionnels avec EDS

2 MET : JEOL 2010 200 kV LaB6 + EDS JEOL 2100 F 200kV FEG + EDS

1 Microsonde électronique de Castaing CAMECA SX50 (WDS)

Rayons X

3 Diffractomètres X :

- D8 Advance Bruker
- X'Pert PRO MPD PANalytical
- 5 cercles Rigaku avec anode tournante

1 Tomographe X Easytom XL
 Nano RX Solution

Spectrométrie Raman

1 Spectromètre Raman T64000
 (+ centre commun LEPMI, CMTC)

Formation MEB-EDS, Microsonde -WDS-, DRX, Raman

MEB-FEG Zeiss GeminiSEM 500

Canon - mode Haute Résolution :

dispersion en En. du faisceau primaire réduite

-> aberration chromatique minimisée

-> résolution améliorée

Nouvelle lentille objectif : géométrie, champ

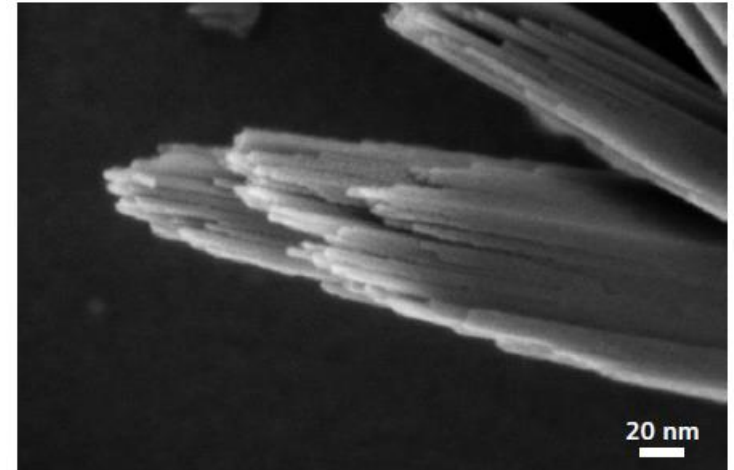
électrostatique et magnétique optimisés

-> résolution améliorée

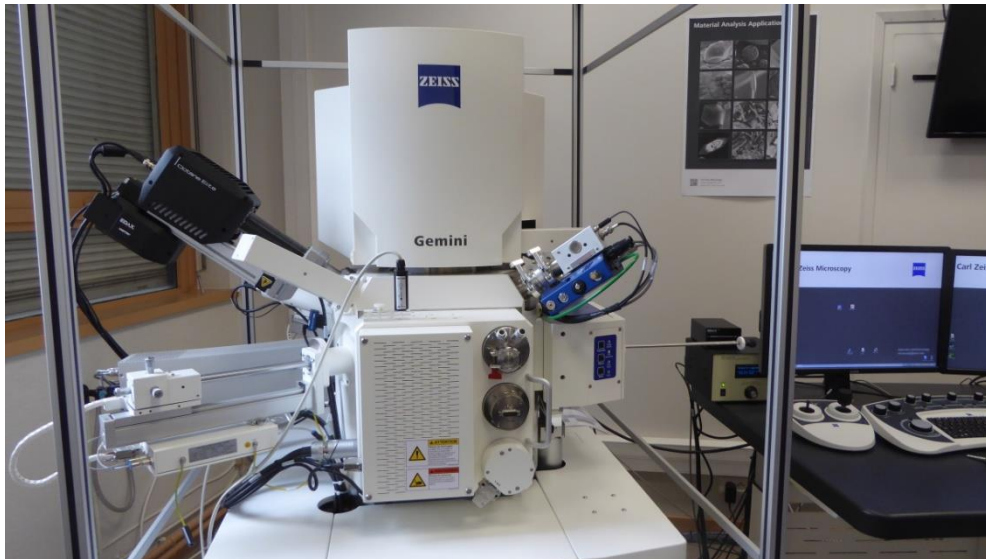
-> améliore le signal SE-in lens d'un facteur 20

-> aberration sphérique minimisée

-> résolution améliorée



Cristaux FeO(OH) - 1 kV,
Rachel Martin, Francine Roussel, CMTC- GrenobleINP



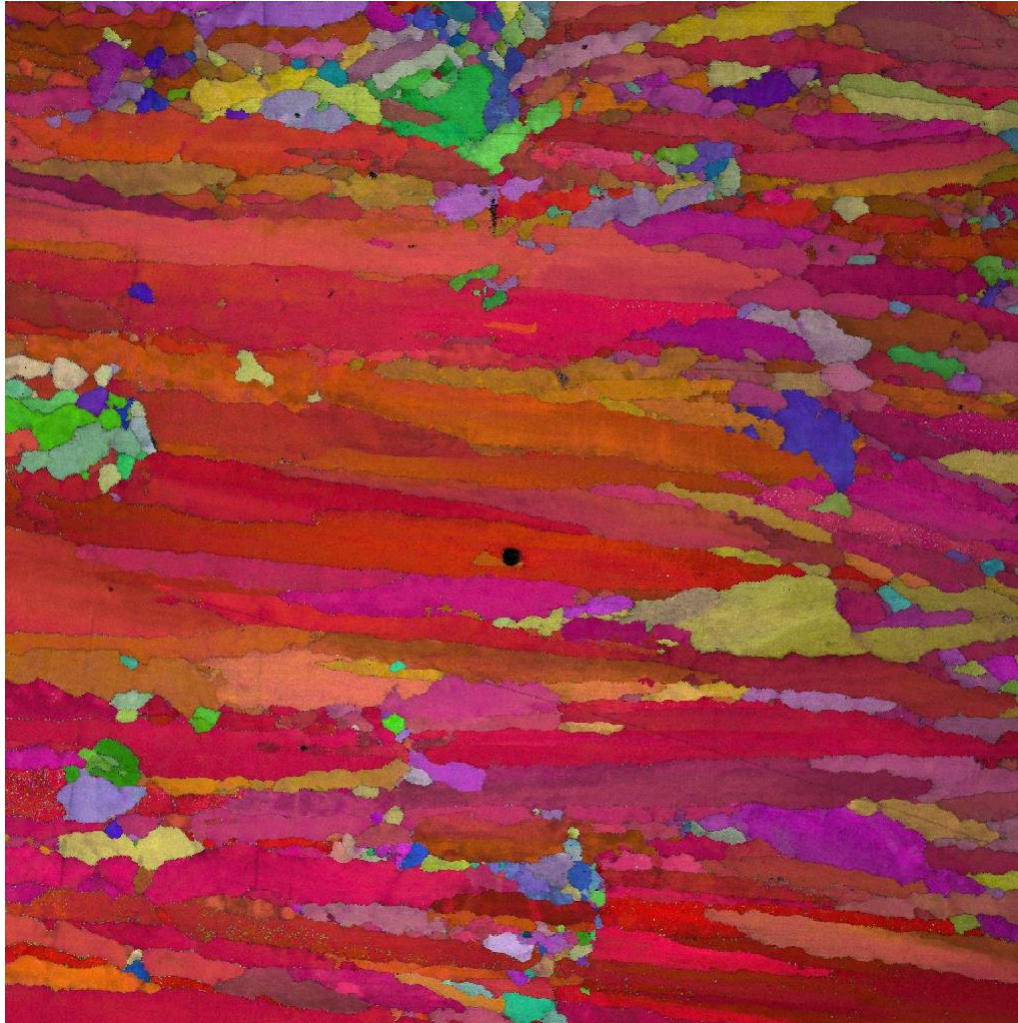
GeminiSEM 500	ULTRA 55
0.6 nm à 15 kV	1 nm à 15 kV
1.1 nm à 1 kV	1.7 nm à 1 kV

Base Ni EBM /acier - HV 20 kV, WD 12 mm

Caméra CCD 640 x 480 pixels

- BINNING 16 x 16 - 770 μm x 770 μm , pas 1 μm , \varnothing 120 μm HC

Vit. Acq. 1500 pts / s

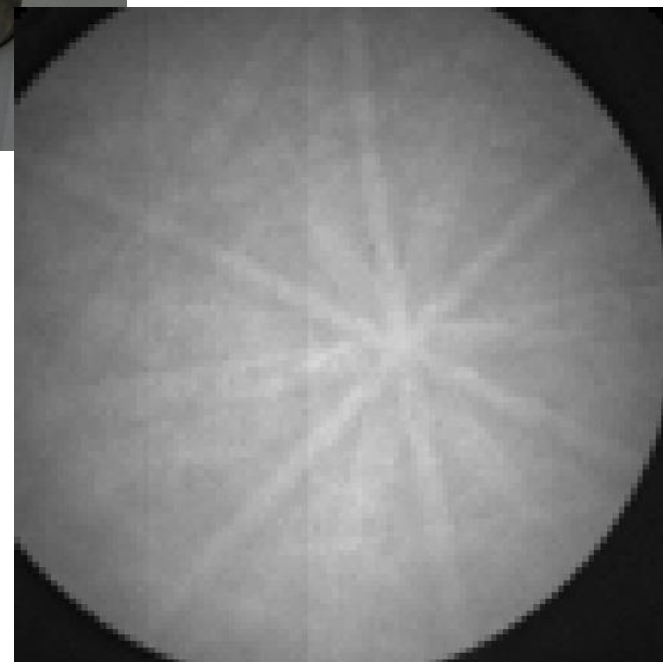


Cartographie d'orientation des grains – IFP (001)

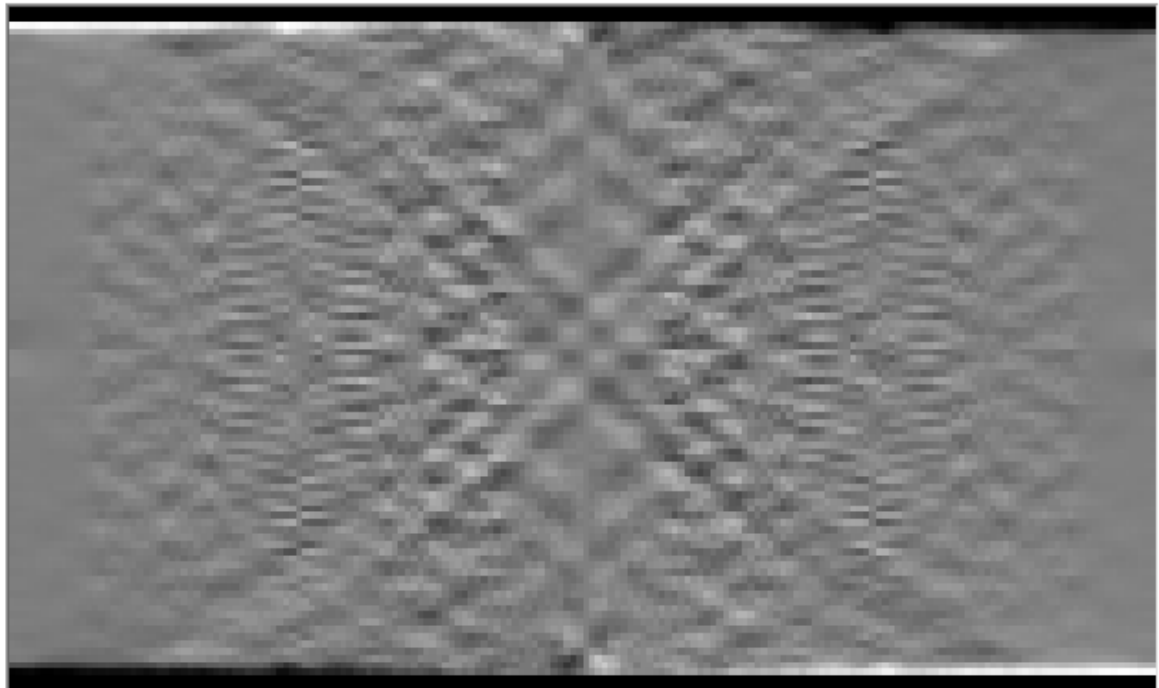
ACQUISITION EBSD - GEMINI SEM 500 – caméra EBSD Hikari SUPER



Caméra CCD 640 x 480 pixels



IMPORTANCE des PARAMETRES de la TRANSFORMEE de HOUGH



Hough Type **Classic**

Hough Resolution **Low**

Classic Hough

Convolution Mask **9x9 (Medium)**

Min Peak Magnitude **5** Min Peak Distance **15**

Peak Symmetry (0.50)

Vertical Bias (0%)

bottom top

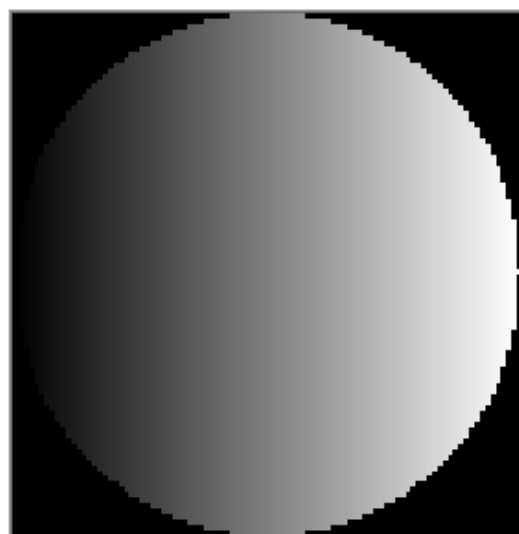
General Parameters

Binned Pattern Size
96

Theta Step Size
1°

Rho Fraction 95%

Max Peak Count **7** Min Peak Count **3**



Progressive Hough

Min Peak Magnitude **30**

Max Band Width [% of Image] 10%

Max Angular Difference Between Edges 2.0°

Hough Time: 0.0042
Image Quality: 0.0

Restore Defaults



ETUDE DE :

- l'élaboration,
 - la mise en forme, l'assemblage
 - les propriétés des matériaux à applications structurales et fonctionnelles (énergie, microélectronique, ..)
- expérimentation et modélisation

5 GROUPES de RECHERCHE : sciences de base en phys. et physico-chimie, thermodynamique et cinétique, mécanique des solides et des fluides :

GPM2 : Génie Physique et Mécanique des Matériaux

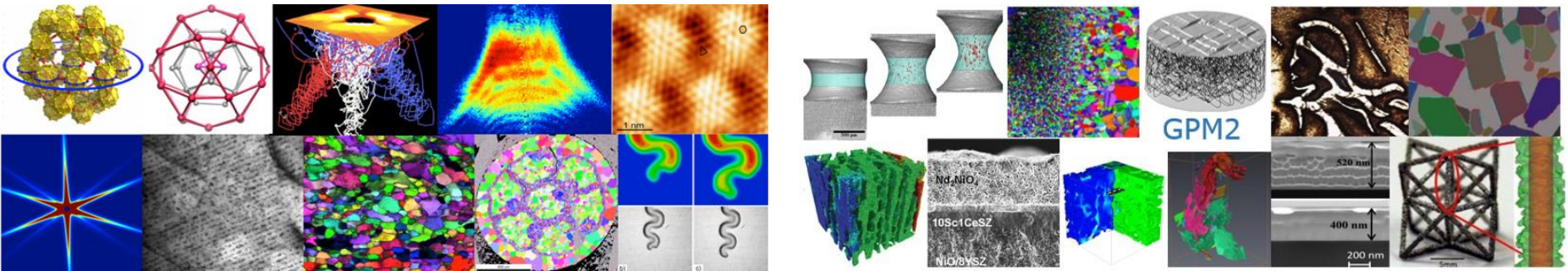
PM : Physique du Métal

TOP : Thermodynamique, Modélisation, Optimisation des Procédés

SIR : Surface, Interfaces et Réactivité

EPM : Elaboration par Procédés Magnétiques

GROUPES de RECHERCHE SIMaP



PM

Physique du Métal

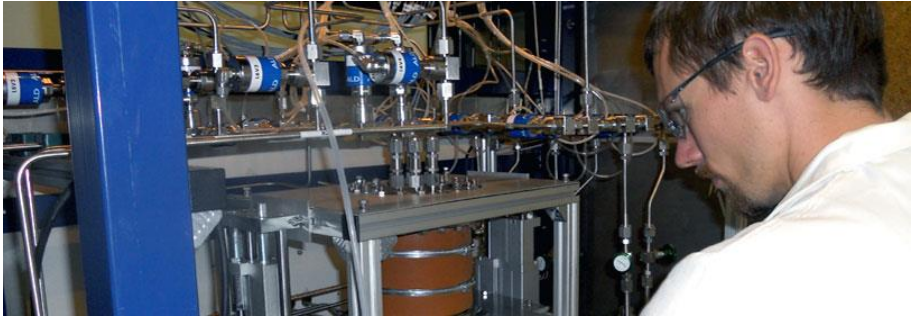
matériaux métalliques,
genèse des microstructures dans les alliages,
matériaux à structure complexe,
étude des objets métalliques à fine échelle,
étude des prop. phys.
élaboration, forte activité de caractérisation
structurale et microstructurale (AFM, MEB,
MET), méthodes de diffusion et/ou diffraction
de RX et neutrons grands instruments
synchrotron ESRF , réacteur de neutrons de
l'ILL.
alliages pour des applications industrielles,
systèmes nanostructurés (films minces,
multicouches, plots...).

GPM2

Génie Physique et Mécanique des Matériaux
élaboration, mise en forme, propriétés d'usage
des matériaux de structure
Relations microstructure du matériau élaboré -
traitements subis, processus élémentaires de
déformation

Axes de recherche :

Plasticité, Mise en Forme et Assemblage
Matériaux divisés
Matériaux à architecture interne



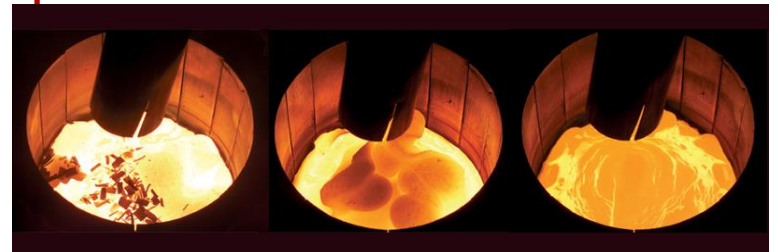
TOP

**Thermodynamique, Modélisation, Optimisation
des Procédés**

**compréhension des matériaux, développement
et optimisation de leurs procédés d'élaboration,
amélioration des performances**

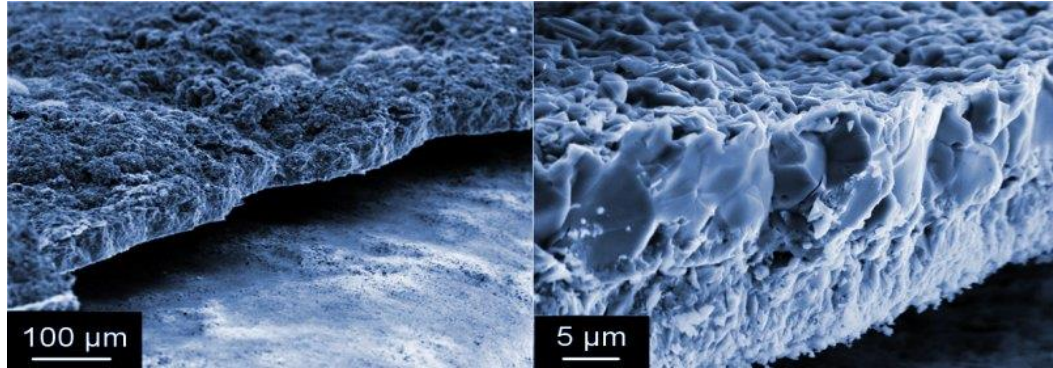
**Applications pour l'énergie, l'environnement, la
microélectronique, le biomédical**

Appui sur la thermodynamique, la modélisation



EPM

Elaboration par Procédés Magnétiques :
Activité centrée sur
la magnéto-électro-hydrodynamique,
ses applications aux **procédés d'élaboration de
matériaux**



SIR

Surface, Interfaces et Réactivité

Domaine de la **physico-chimie et de la mécanique**

Approche expérimentale :
**micro-photoélectrochimie, émission acoustique,
tests micro-mécaniques**

Expertise en **physique-chimie de surface,
cinétique des procédés hétérogènes, adhésion,
oxydation à haute température**



Caractérisation microstructurale d'un acier austénitique oxydé à haute température : du stade protecteur à l'oxydation catastrophique

**Audrey Col, Céline Pascal, Valérie Parry, Yves Wouters
Florence Robaut, Rachel Martin, Alexandre Crisci, Gilles Renou**

celine.pascal@simap.grenoble-inp.fr

Résistance à l'oxydation des aciers réfractaires :

assurée par la formation d'une couche d'oxyde d'origine mécanique)

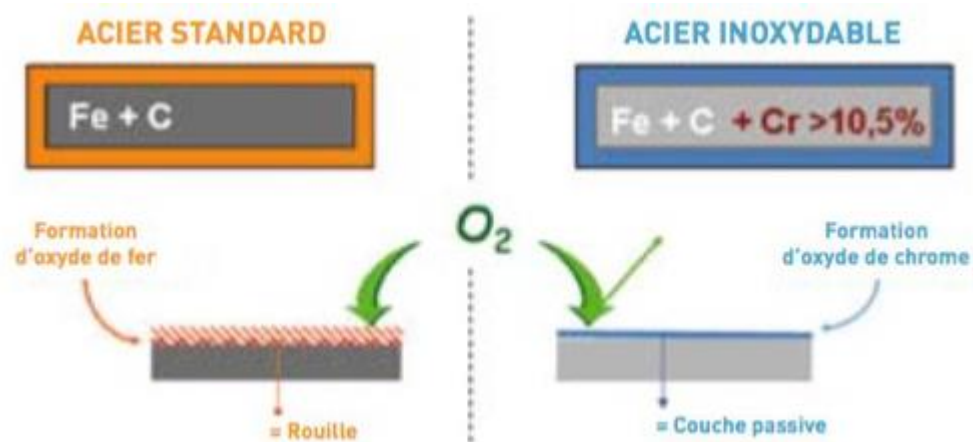
: **adhérente** (pas d'écaillage thermique ou

peu perméable

→ Protection du métal sous-jacent

L'élément **chrome** → formation d'une **couche de Cr_2O_3** protectrice

Si teneur en Cr insuffisante : Dissolution de la couche d'oxyde par les ions Fer (résistance à l'oxydation renforcée par addition de Ni, Si, Al)



Couche Cr_2O_3 : Protectrice dans l'air à T modérées (600°C – 800°C) , à haute T (→1200°C) dans atmosphère peu oxydante

Choix de l'acier 304L austénitique :

→ Conditions favorables à l'oxydation catastrophique :

Diffusion dans le *réseau cfc* de l'acier 304L plus lente que dans un acier ferritique de *structure cc*

Moins bon approvisionnement en Cr

→ survenue de l'oxydation catastrophique favorisée

Acier 304L: Fe- 18 wt% Cr- 8 wt% Ni- 2 wt% Mn- 0.5 wt% Si

Conditions expérimentales : essais d'oxydation interrompus dans un four tubulaire sous O₂

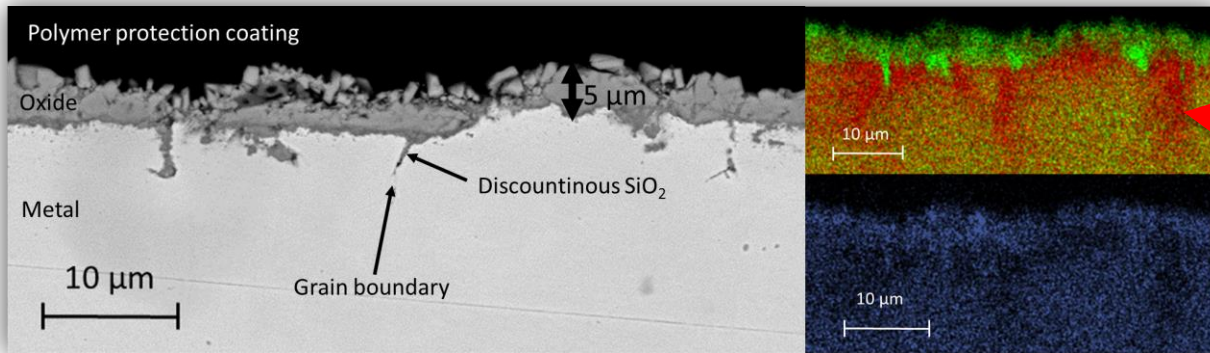
Durées : 48 h → 312 h

T = 850°C

Acier austénitique : Cr 18 wt%

→ teneur en Cr insuffisante à T>850°C
pour maintenir la croissance continue de la couche protectrice de chromine

t = 48 h à 850°C - STADE PROTECTEUR



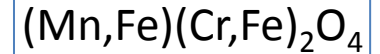
couche d'oxyde protectrice duplex

zones appauvries en Cr le long des jdgs. de l'acier

Mn : au-dessus de la couche d'oxyde

Image SE, cartographies EDS Cr Kα, Fe Kα, Mn Kα oxyde sur acier

structure spinelle Mn-Cr peu visible :



oxyde riche en Cr : couche fine, dense, continue et adhérente:



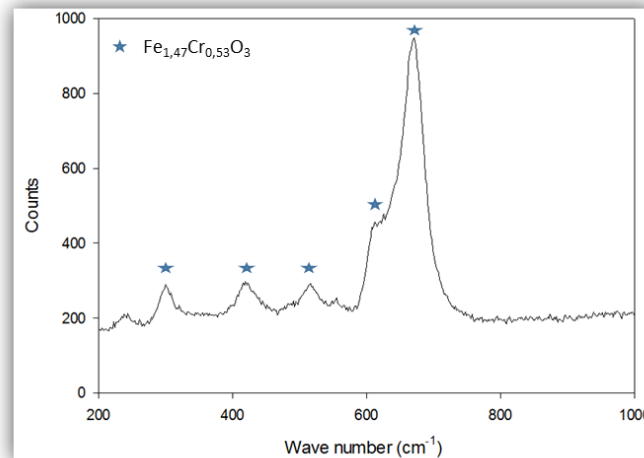
aux joints de grains de l'acier :



déchromisation sur 20 μm de prof. :

acier 304L

Spectre Raman moyenné sur 10 spectres
surface de l'échantillon
Laser Argon $\lambda=514 \text{ nm}$ $P=5 \text{ mW}$



solution solide corindon
 $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $x \sim 0.5$

t = 48h

Spectrométrie Raman

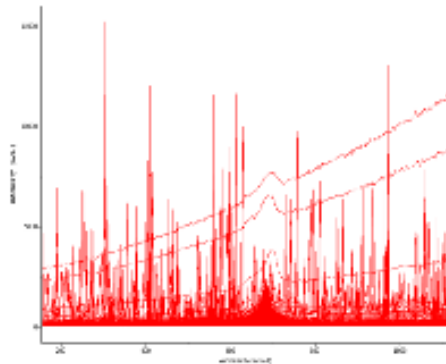



Spectromètre Renishaw In-Via
Laser : 10 mW @ 514 nm
Objectif x50 (spot $\approx 1\mu\text{m}$)

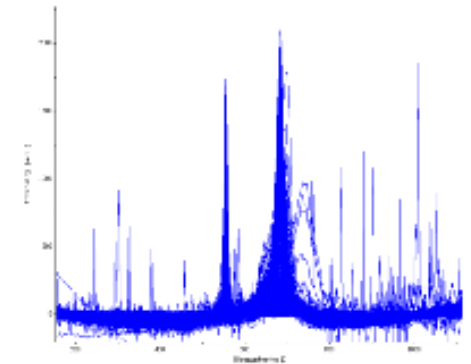


Pas de $1\mu\text{m}$ en X et Y \rightarrow 2475 spectres
90 secondes d'acquisition par spectre
 \Rightarrow 60 heures d'acquisition

2475 spectres bruts parasités
(luminescence, cosmic rays, ...)

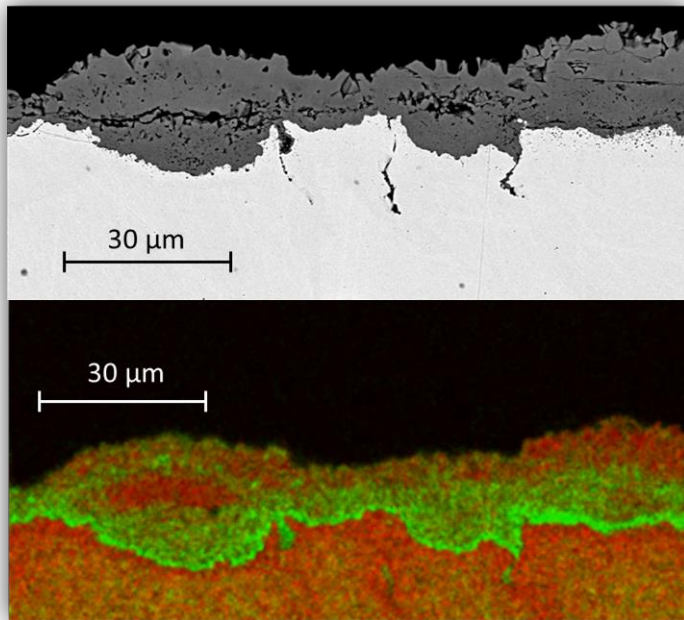


Cosmic ray removal

Ligne de base polynomiale degré 2



2475 spectres analysables

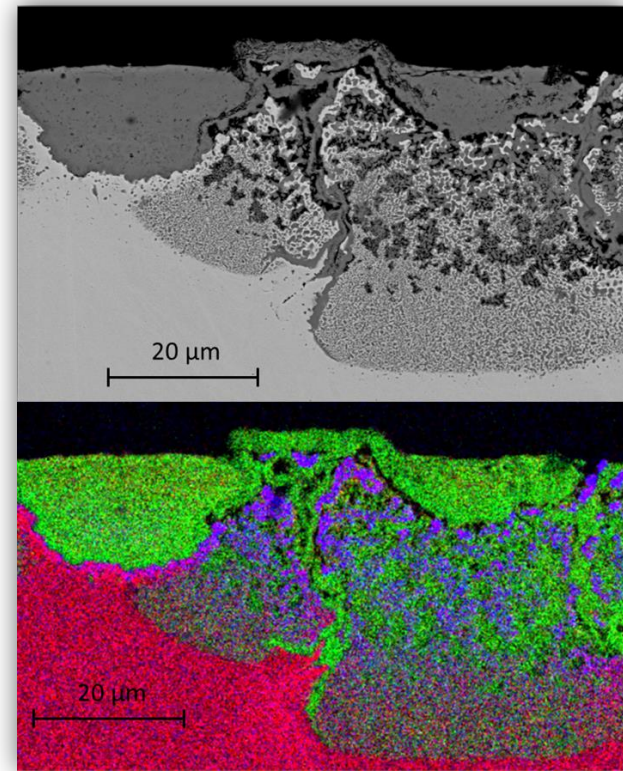
t= 110 h à 850°C – CROISSANCE de NODULES riches en Fe



*image SE, cartographie EDS **Cr K α** ,
Fe K α - oxyde sur acier*

Couche d'oxyde épaisse (~ 30 µm)

- couche externe **riche en Fe**
- couche interne **riche en Cr**
- écaillage de la couche externe
- fissures entre les 2 couches



*image SE, cartographie EDS **Cr K α** , **Fe K α** ,
Ni K α , **Fe K α + Ni K α** - oxyde sur acier*

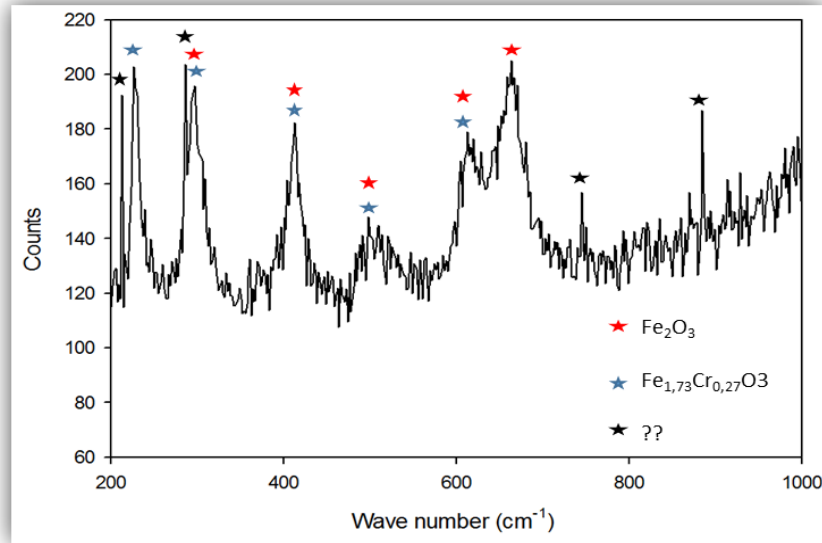
Nodules : épaisseur ~ 50 µm

- couche riche en Cr discontinue le long des jdg.
- cœur : oxyde Fe-Cr et phase riche en Ni
- écaillage du haut des nodules

t
=
110
h

t= 110 h à 850°C – CROISSANCE de NODULES riches en Fe

t
=
110
h



solution solide corindon
 $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, $0.27 < x < 0.5$

*Spectre Raman moyenné sur 10 spectres
surface de l'échantillon
Laser Argon $\lambda=514$ nm $P=5$ mW*

t= 312 h à 850°C – Consommation des grains métalliques

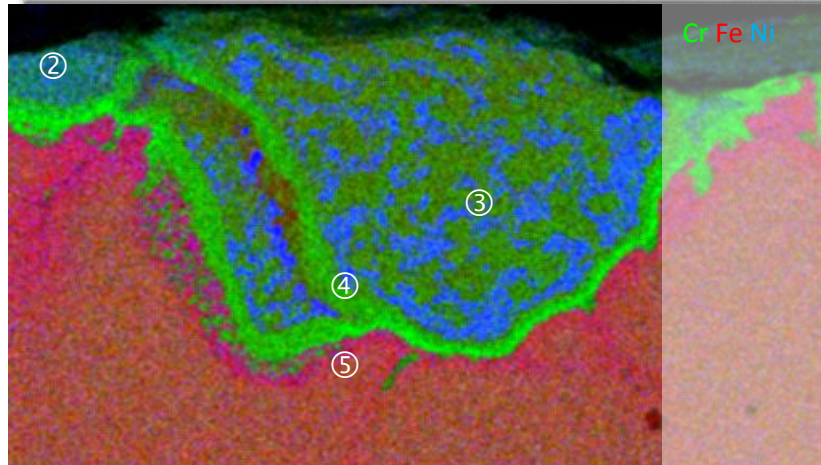
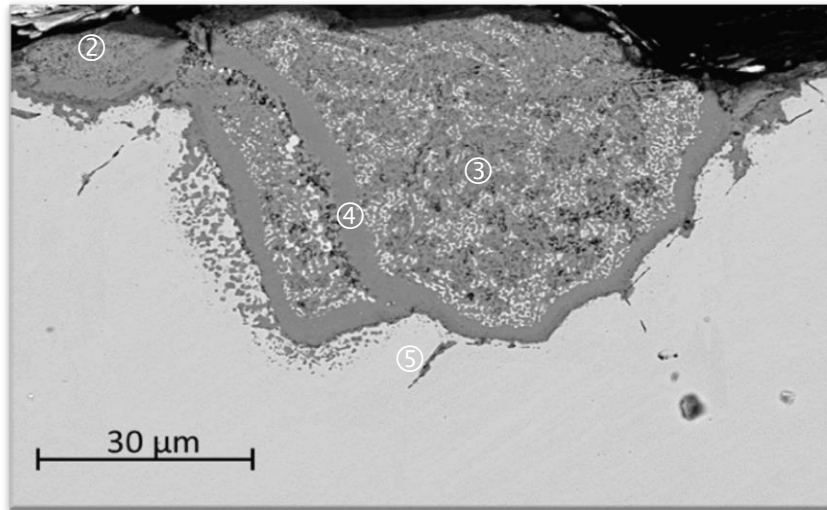


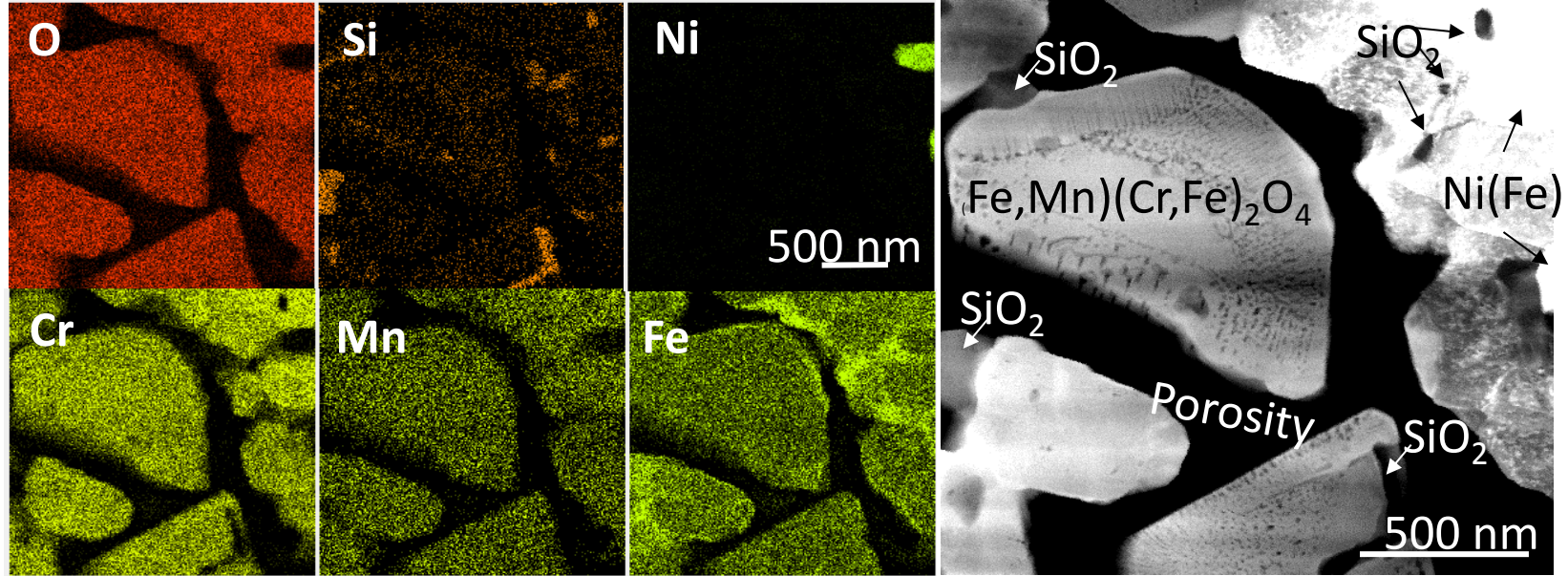
image MEB et cartographie EDS

Présence de Nodules uniquement

- ① partie supérieure (oxydes de Fe) des nodules s'écaillent du au refroidissement + préparation métallographique
- ② couche intermédiaire où Cr_2O_3 est transformé en FeCr_2O_4
- ③ zone d'oxydation complexe
- ④ couche riche en Cr quasi- continue
- ⑤ zone appauvrie en Cr

t
=
312
h

t= 312 h à 850°C – Consommation des grains métalliques



JEOL 2100F - 200 kV - 256 x 256 pixels, dwell time 0.2 ms.

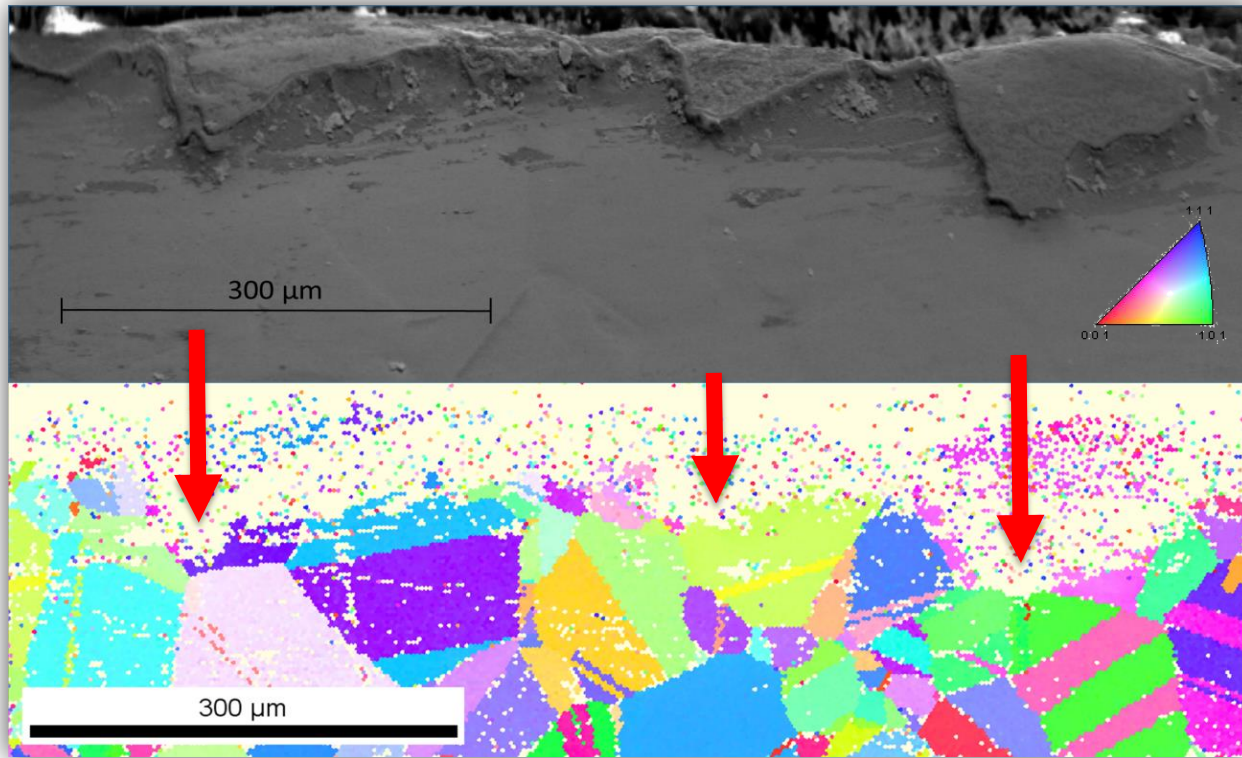
Cartographie EDS en TEM et image en champ clair de la zone ③ :
îlots métalliques de solution solide $\text{Ni}(\text{Fe})$ dans une matrice
poreuse d'oxyde riche en Cr, Fe, Mn

A la surface des grains d'oxyde : films discontinus de SiO_2

Lame préparée au FIB

t
=
312
h

t= 312 h à 850°C – Consommation des grains métalliques



t
=
312
h

image SE et cartographie EBSD d'orientation des grains d'une zone avec nodules

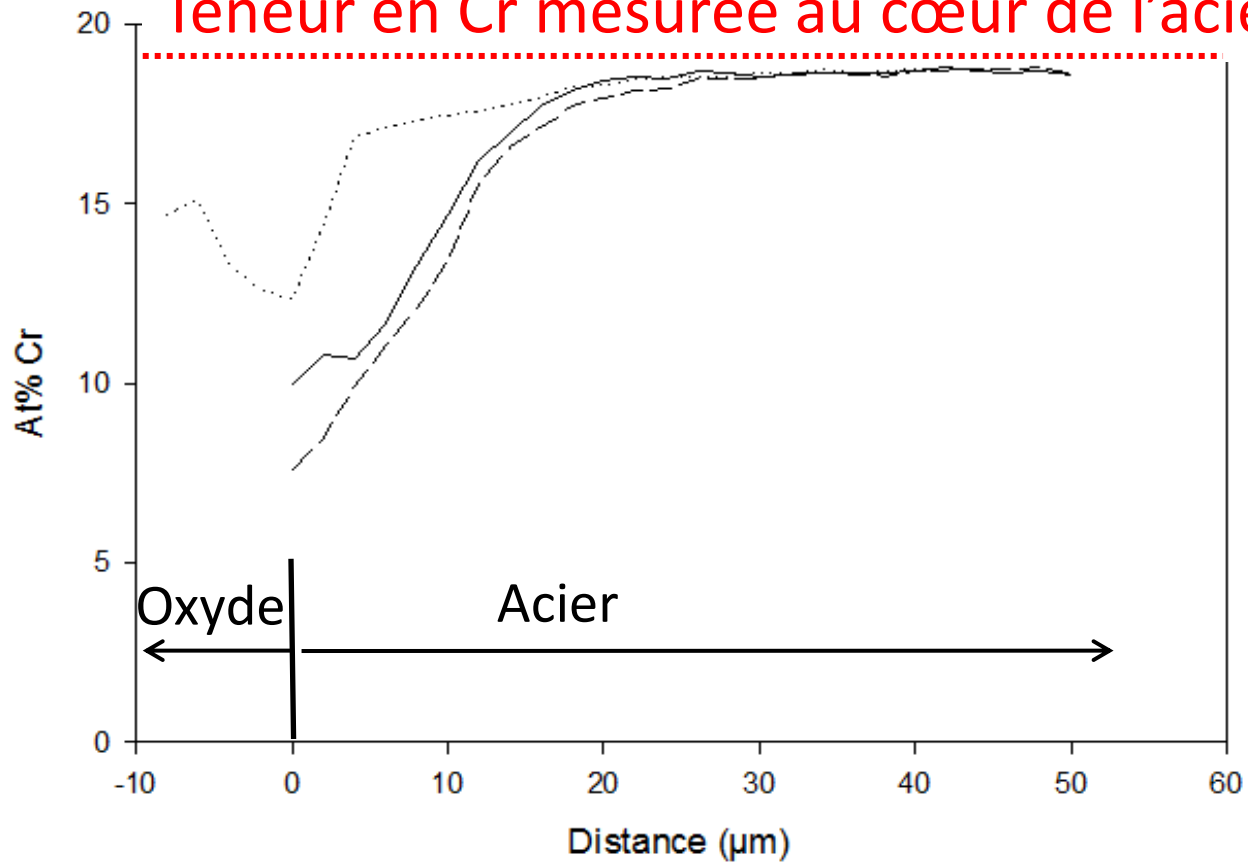
Les nodules croissent au centre des grains d'acier

Microsonde de Castaing Cameca SX50

Profils Cr

DECHROMISATION sur 20 μm de profondeur

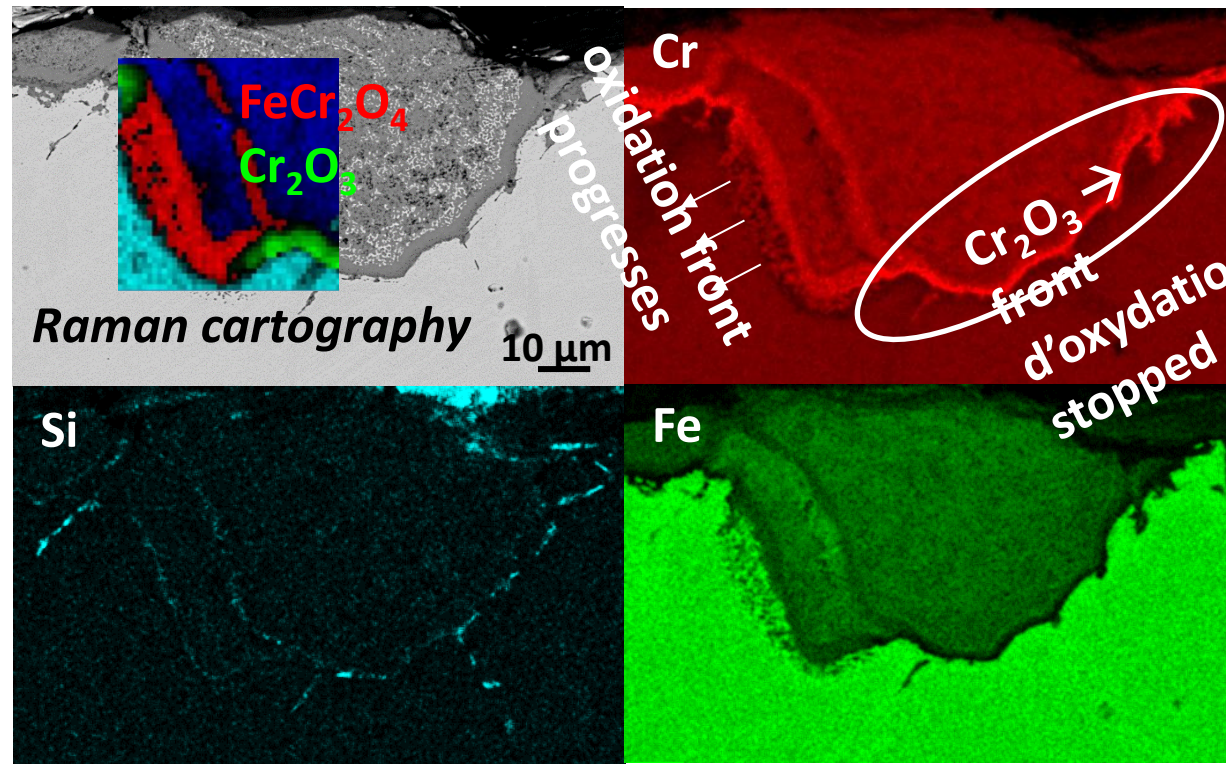
Teneur en Cr mesurée au cœur de l'acier



20kV, 60 nA

t = 312 h

t= 312 h à 850°C – Consommation des grains métalliques



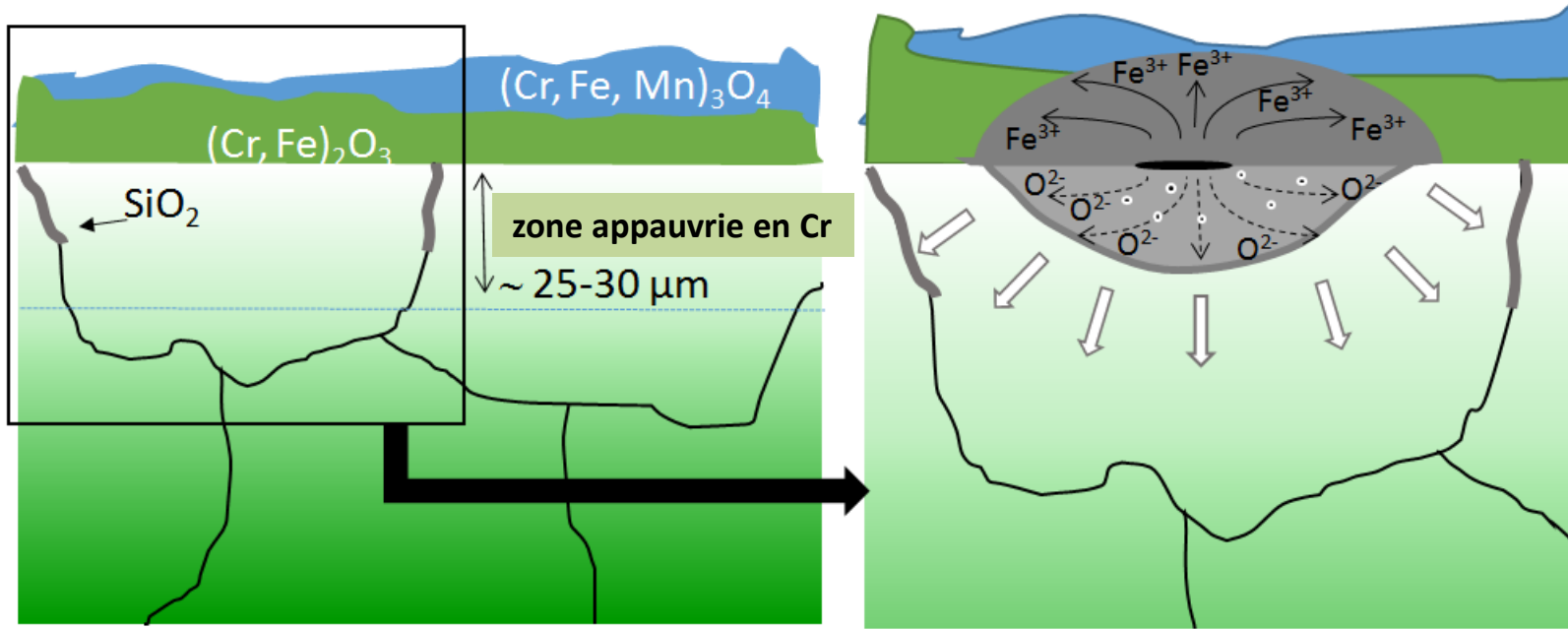
④ : couche « bordure » dense et continue de la zone d'oxydation interne :

Au jdg : spinelle FeCr_2O_4 sur les bords latéraux où l'oxydation progresse
 Cr_2O_3 au bas du nodule où le front d'oxydation s'arrête

sous la couche dense : film discontinu de silice

Cartographies Raman et EDS de la zone d'oxydation interne du nodule

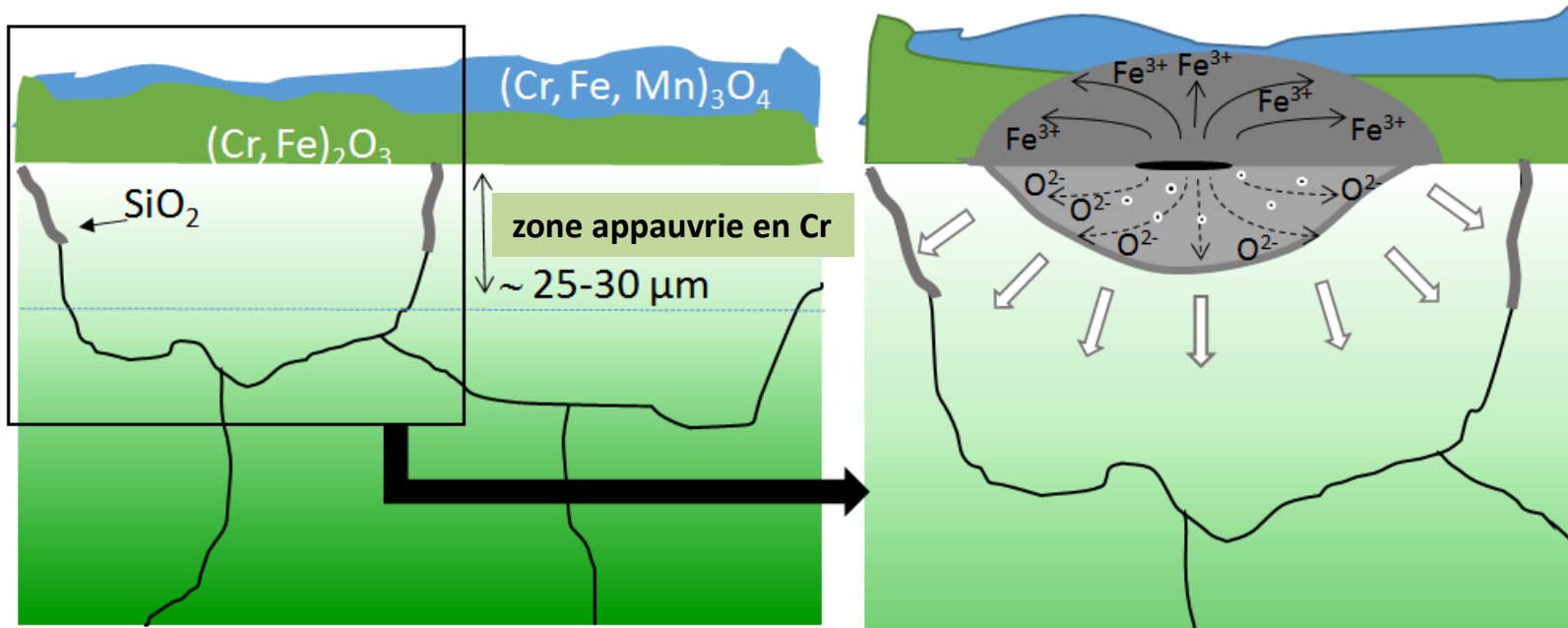
DISCUSSION



- Au début de l'oxydation : formation de Cr_2O_3 stable à l'interface Acier-Gaz, Cr fourni aux jdg. du métal
- Au centre des grains métalliques : teneur en Cr devient trop faible, sous le centre d'un grain à l'interface, pour entretenir la croissance de la couche protectrice Cr_2O_3 ; enrichissement en fer de la couche d'oxyde → croissance **externe** de la couche $(Cr, Fe)_2O_3$ moins protectrice

Couche protectrice préservée au voisinage des jdg. de l'acier

DISCUSSION



- Une fois formé l'oxyde spinelle interne non protecteur $(Fe, Mn)Fe_{2-x}Cr_xO_4$: flux d'ions O^{2-} vers le métal, et flux Fe^{2+}/Fe^{3+} vers la surface, localisés au centre des grains où la couche oxyde n'est plus protectrice

→ développement de **nodules** depuis la couche initiale protectrice

1^{ers} stades de **l'oxydation catastrophique** : couche protectrice préservée au jdg. car apport en Cr empêche la transformation de Cr_2O_3 en $(Fe, Mn)Fe_{2-x}Cr_xO_4$

⇒ couche supérieure riche en fer écaillée + cœur : îlots métalliques de solution solide Ni-Fe dans une matrice d'oxyde spinelle $(Fe, Mn)Fe_{2-x}Cr_xO_4$

Conclusion:

L'oxydation de l'acier austénitique of 304L à 850 °C relève d'un mécanisme complexe à plusieurs étapes.

Au début de l'oxydation, une couche protectrice riche en Cr se forme, associée à un appauvrissement en Cr du substrat.

Perte locale du caractère protecteur de la couche d'oxyde, et des nodules riches en Fe croissent : **oxydation catastrophique**.

Due à la **rupture chimique intrinsèque** assistée par la présence de microfissures / défauts dans la couche d'oxyde.