COnCOrD GdR 2081
COuplage méCanique Oxydation Diffusion

Journées Annuelles 2023



cnrs GDR Groupement de recherche
COnCOrD COuplage méCanique Oxydation Diffusion

uB

icb Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

6 et 7 juillet 2023

Dijon

Jeudi 6 juillet 2023	
14h00-14h30	Accueil
14h30-15h00	**Fabien ROUILLARD** (LECNA, CEA) *Influence de la corrosion sur le comportement mécanique des gaines d'absorbant des Réacteurs Nucléaires à Neutrons Rapides en milieu sodium liquide*
15h00-15h30	**Loic FAVERGEON** (Laboratoire Friedel/EMSE) *Interaction UO2-sodium à haute température : détermination du produit de corrosion et loi cinétique*
15h30-16h00	**Serguei GAVRILOV** (SCK-CEN Belgian Nuclear Research Center) *Effect of deformation on liquid metal corrosion of austenitic steels in liquid lead-bismuth eutectic*
16h00-16h30	Pause / Posters
16h30-17h00	**Michael SCHUTZE** (MSSC, Aschaffenburg) *The Role of Stresses in High Temperature Corrosion - What is the Potential of Quantitative Approaches*
17h00-17h30	**Pierre BARBERIS** (CRC /Framatome) *Vers une compréhension de la corrosion des alliages de zirconium par la modélisation.*
17h30-17h50	**Thomas GHENO** (DMAS/ONERA) *Dialogue essais-calculs pour étudier l'effet Kirkendall*
19h30-23h00	Diner – Restaurant L'Épicerie & Cie

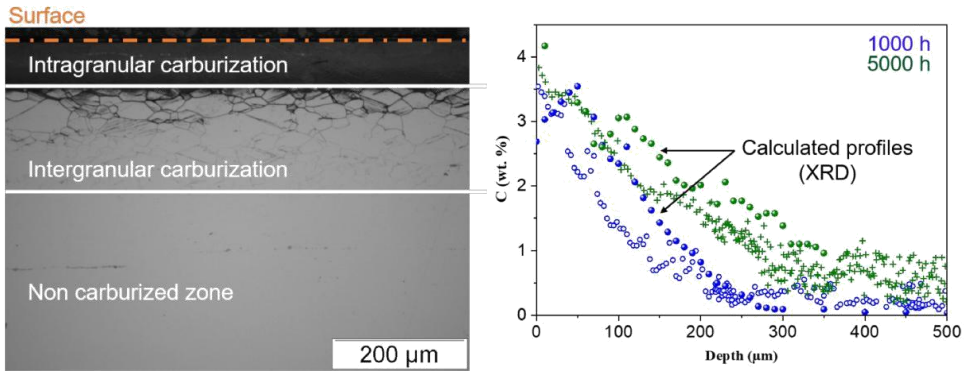
Vendredi 7 juillet 2023	
9h00-9h30	**Sophie COSTIL** (ICB/UTBM) *Potentiel de la projection thermique pour la protection anti-corrosion des matériaux métalliques* **–**
9h30-10h	**Eric BOURILLOT** (ICB/université de Bourgogne) *Caractérisation simultanée de la couche diffusée enrichie en oxygène et de l'état mécanique dans un métal par microscopie de champ proche micro-ondes*
10h-10h20	**Marie GARNIER** (ICB/université de Bourgogne) *Caractérisation simultanée de la couche de diffusion enrichie en oxygène, et du module d'élasticité du métal par microscopie à balayage à micro-ondes*
10h20-10h40	**Niama RADI** (Centre des Matériaux / MINES Paris, Université PSL) *Évolution d'un système CMSX4 Plus/revêtement γ-γ' de diffusion en condition de cyclage thermique*
10h40-11h10	Pause / Posters
11h10-11h40	**Damien TEXIER** (Institut Clément Ader) *Répartition des déformations à l'échelle microscopique dans les superalliages polycristallins à base de Ni à 650***℃**
11h40-12h10	**Pierre MONTMITONNET** (CEMEF / MINES Paris, Université PSL) *Modélisation de la micro-indentation pour l'identification des paramètres mécaniques de rupture de couches d'oxydes (5-50 µm) sur acier bas carbone à chaud*
12h10-12h30	**Morgan RUSINOWICZ** (SIMAP/Université Grenoble Alpes) *Identification des comportements mécaniques et électriques d'oxyde thermique de cuivre par nanoindentation-électrique*
12h30	Déjeuner
14h00-14h30	**Stéphane MATHIEU** (IJL/Université de Lorraine) *Relations entre microstructures de fabrication additive et propriétés en oxydation à haute température dans le cas de l'Inconel 625*
14h30-15h00	**Ioana POPA** (ICB/université de Bourgogne) *Impact de la microstructure sur la durabilité à haute température de l'acier 316L élaboré par Selective Laser Melting .*
14h30-15h20	**Marc MORENO** (Transvalor) *Oxide scale modelling on low carbon steels: kinetics characterization and failure prediction during hot-deformation processes*
15h20-15h45	Clôture / Remise Prix JC 2023

Influence de la carburation sur le comportement mécanique des gaines d'absorbant des Réacteurs Nucléaires à Neutrons Rapides en milieu sodium liquide

Fabien Rouillard[1], Guillaume Geandier[2], Benoit Malard[3], Daniel Monceau[3], Marie Romedenne[1,4], Mohamed Fares Slim[2,5]

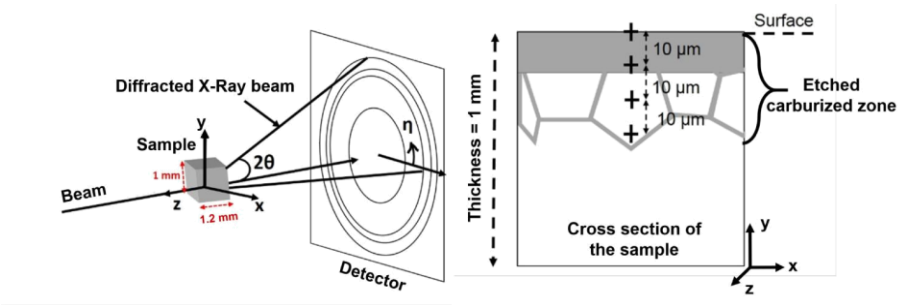
[1] *Université Paris-Saclay, CEA, Service de recherche en Corrosion et Comportement des Matériaux, 91191 Gif Sur Yvette*
[2] *Université de Lorraine, CNRS, IJL, 54000 Nancy*
[3] *CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 31030 Toulouse*
[4] *Materials Science and Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831-6156, USA*
[5] *ENSAM, 13617 Aix en Provence*

Dans le cadre du développement des futurs réacteurs nucléaires à neutrons rapides au sodium, des études sur la carburation des matériaux de gainage des Eléments Absorbants neutronique (EA) ont été réalisés jusqu'en 2021 au sein du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) et en collaboration avec l'IJL et le CIRIMAT. En effet, des études antérieures « hors-pile » et les retours d'expérience du fonctionnement des réacteurs rapides au sodium français (RAPSODIE, PHENIX et SUPERPHENIX) ont montré une interaction entre les pastilles de B_4C absorbantes de neutrons et le matériau de gainage en acier inoxydable austénitique. Des études antérieures ont démontré que la cinétique de l'interaction entre le matériau d'absorption et le gainage (appelé AMCI) contrôlait la durée de vie du composant. Dans l'AMCI, le phénomène considéré par le CEA comme le plus préjudiciable aux propriétés mécaniques du gainage est la carburation. Les propriétés mécaniques de l'acier ne dépendent pas seulement de sa teneur en carbone globale. Elles dépendent fortement de ce qu'on appelle « l'état de carburation", qui est caractérisé à la fois par le profil de pénétration du carbone, la nature des carbures, leur densité, leur morphologie, leur localisation (dans les grains ou aux joints de grains), et d'autres transformations de phase induites dans le substrat par la pénétration du carbone (formation de martensite, sursaturation en carbone de la matrice et augmentation du paramètre de réseau résultante) [1]. Des modélisations thermo-mécaniques réalisées par le CEA ont suggéré la génération potentielle de contraintes résiduelles élevées induites par la carburation dans le gainage, contraintes qui pourraient être à l'origine de la rupture prématurée des gaines. Cependant, des hypothèses fortes ont été formulées dans le modèle thermo-mécanique et des résultats expérimentaux étaient clairement nécessaires pour améliorer la robustesse du modèle mécanique. Par conséquent, un programme de R&D sur le sujet a été lancée. Pour ce faire des essais de carburation de l'acier de gaine dans le sodium liquide ont été réalisés. L'évolution de « l'état de carburation » a été mesurée par différents techniques d'analyse dont la DRX sous rayonnement Synchrotron (XRS) (Figure 1 et 2) et comparé à des simulations réalisées par le logiciel thermo-cinétique DICTRA [2, 3]. Le profil de contraintes résiduelles a été également évalué le long du profil de diffusion du carbone par XRS [4, 5]. Enfin, le comportement mécanique macroscopique a été mesuré par des essais de traction à température ambiante et en température et un critère de fragilisation a été proposé. Un bilan du travail réalisé en terme de méthodologie et de résultats sera présenté.



(a) *(b)*

Figure 1: (a) Microstructure après revelation métallographique des échantillons après une exposition de 500 heures à 600 °C, (b) Profils de concentration en carbone mesurés par EPMA après une exposition de 1000 heures et 5000 heures à 600 °C (symboles ouverts) et profils de concentration en carbone calculés à partir des fractions volumiques des carbures mesurées par XRS (symboles remplis) [2]



(a) *(b)*

Figure 2: (a) Protocole de mesures de diffraction des rayons X par rayonnement Synchrotron (b) Vue schématique d'une section transverse d'échantillon [2]

Références

[1] A. W. Thorley and M. R. Hobdell, "Carbon in sodium: A review of work in the UK", United Kingdom Atomic Energy Authority Northern Division Reports, 1984

[2] M. Romedenne, F. Rouillard, D. Hamon, B. Malard, D. Monceau, Carburization of austenitic and ferritic stainless steels in liquid sodium: Comparison between experimental observations and simulations, Corrosion Science, 159, 108147 (2019)

[3] M. F. Slim, G. Geandier, B. Malard, F. Rouillard, Microstructural and chemical changes of a Ti-stabilized austenitic stainless steel after exposure to liquid sodium at temperatures between 500 °C and 650 °C, Metallurgical and Materials Transactions A, 52, 4438 (2021)

[4] M. F. Slim, G. Geandier, M. Romedenne, F. Rouillard, B. Malard, Carburization and stress profiles characterized by high-energy x-ray diffraction in 316L austenitic stainless steel after exposure at 500 °C and 600 °C in carburizing liquid sodium, Oxidation of Metals, 96 (2021)

[5] M. F. Slim, G. Geandier, F. Rouillard, B. Malard, Determination of residual stress gradient in a Ti-stabilized austenitic stainless steel cladding candidate after carburization in liquid sodium at 500 °C and 600 °C, Acta Materialia, 221, 117435 (2021)

Interaction UO_2-sodium à haute température : détermination du produit de corrosion et loi cinétique

Loïc Favergeon[1], Concettina Andrello[1,2,3], Daniel Freis[2], Lionel Desgranges[3]

[1] *Mines Saint-Etienne, Univ. Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SPIN, F-42023 Saint-Etienne, France*
[2] *European Commission JRC-Karlsruhe, Directorate G- Nuclear Safety and Security, 76344 Karlsruhe, Germany*
[3] *Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Centre de Cadarache, 13108 Saint-Paul lez Durance, France*

Les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium sont un des modèles retenus comme réacteur de génération 4. Afin d'éliminer une partie des risques liés à la manipulation du combustible usé à l'extérieur du réacteur, certaines conceptions de réacteur rapide à sodium (SFR) prévoient de stocker les aiguilles de combustible usées ou rompues dans des positions prévues à cet effet dans la cuve primaire du réacteur. Toutefois, un tel stockage peut mener à un contact direct entre le sodium et le combustible, dans un scénario où le revêtement a été perforé, ce qui pourrait entraîner une interaction du sodium avec le combustible à base d'oxyde UO_2 et oxyde mixte $(U,Pu)O_2$ (MOX). Lorsque le sodium entre en contact avec le combustible MOX, il peut réagir chimiquement pour former un produit de réaction appelé FSRP (pour « Fuel-Sodium Reaction Product »), qui se compose principalement d'uranoplutonate de sodium $Na_3(U,Pu)O_4$ [1,3]. La littérature ne fournit que peu de données sur la réaction du combustible avec le sodium. Des tests réalisés en réacteur [4] ont montré une augmentation du diamètre d'une aiguille défectueuse avec le temps. Ce gonflement pourrait entraîner une désintégration et la dissémination de matières radioactives dans le système primaire. Ces phénomènes dans le caloporteur primaire sont fortement influencées par le produit de réaction réel [2]. Il est donc essentiel d'identifier le ou les produits de réaction entre le sodium et le combustible dans les conditions de base du réacteur. L'identification du ou des produits de réaction dans les conditions de base du SFR et la compréhension du mécanisme de corrosion et de la cinétique d'interaction entre le sodium liquide et le combustible nucléaire est alors d'une importance primordiale pour prédire le comportement de la réaction sur le long terme et ainsi établir la faisabilité d'un stockage interne des aiguilles de combustible rompues.

De manière à comprendre les phénomènes mis en jeu, une première étude a été menée en considérant l'interaction de UO_2 avec le sodium. Étant donné que $Na_3(U,Pu)O_4$ devrait être formé par réaction entre le sodium et le MOX, l'uranate de sodium Na_3UO_4 est attendu lors de la réaction entre le sodium et UO_2. Cependant, bien que la thermodynamique du système Na-U-O ait été intensivement étudiée [5], il n'est pas encore clair si l'uranate de sodium en tant que composé pentavalent pur Na_3UO_4 peut être formé, car différents résultats contradictoires sont rapportés dans la littérature [6,7]. La tendance de l'uranium à se stabiliser en tant que composé pentavalent pur Na_3UO_4 n'a été découverte que récemment [8].

Afin d'acquérir des données expérimentales dans des conditions maitrisées et proches des conditions réelles qui existent dans le réacteur, des tests d'interactions UO_2-sodium sont réalisés en enfermant une pastille UO_2 avec du sodium dans des capsules d'acier étanches. Ces capsules sont ensuite maintenues à des températures proches de celles attendues en stockage interne pendant des durées de 12h à 196h. Plusieurs teneurs en oxygène sont considérées : soit en imposant une concentration initiale d'oxygène comprise entre 5 (impuretés d'oxygène) et 1000 ppm (par addition d'oxyde de sodium), soit en maitrisant une concentration d'oxygène constante par addition d'un tampon d'oxygène permettant de garder un potentiel oxygène constant pendant la durée de la réaction en condition isotherme. Après le traitement thermique, l'échantillon est récupéré et analysé par DRX, DRX en incidence rasante, MEB-EDS et MET afin de déterminer la composition et l'épaisseur du produit de réaction.

Les résultats expérimentaux montrent que la réaction entre le sodium liquide et l'UO_2 stœchiométrique conduit à la production d'une couche de corrosion, qui se développe uniformément sans dépendre de

l'orientation ou de la taille du grain d'UO_2. La réaction n'entraîne pas la fragmentation des échantillons ou la formation d'une couche pulvérulente, même en présence d'un excès d'oxygène. Selon la teneur en oxygène du sodium, les phases cristallographiques de la couche de corrosion changent. Si l'uranate de sodium Na_3UO_4 est la seule phase obtenue lorsque la teneur initiale en oxygène est égale à 5 ppm à 800°C, les phases Na_3UO_4 et $NaUO_3$ sont observées à l'intérieur de la couche de corrosion lorsqu'un tampon permet de maintenir constant le potentiel d'oxygène dans le sodium liquide [9].

Les mesures des épaisseurs de la couche de corrosion pour différents temps d'interaction permettent d'obtenir des courbes cinétiques de la réaction. La méthode des marqueurs inertes est utilisée afin de déterminer le sens de croissance de la couche de corrosion. Cette croissance se fait vers l'extérieur ce qui implique que les cations d'uranium sont les espèces prédominantes contrôlant le processus de croissance. Compte tenu du régime parabolique de l'avancement de la réaction, celle-ci devrait être contrôlée par la diffusion d'espèces dans la couche de corrosion. Cette dernière observation est généralement conforme à celles rapportées dans la littérature pour des pastilles de MOX, qu'elles soient neuves [3] ou irradiées [10]. Néanmoins ce contrôle par la diffusion a généralement été attribuée à la diffusion de sodium dans les études antérieures. Dans la présente étude, la diffusion de sodium dans l'oxyde d'uranium n'est pas observée. La croissance externe démontrée ici indique clairement que la diffusion d'uranium via des lacunes ou des interstitiels doit être prise en compte. Ainsi un mécanisme de réaction a été proposé en tenant compte des observations expérimentales. La résolution de ce mécanisme a permis d'écrire une loi de vitesse qui a pu être confrontée aux données cinétiques expérimentales.

Références

[1] Adamson, M., Mignanelli, M., Potter, P., Rand, M., "On the oxygen thresholds for the reactions of liquid sodium with urania and urania-plutonia solid solutions" J. Nucl. Mat., 97, 203-212 (1981).

[2] Mignanelli, M., Potter, P.E., "An investigation of the reaction between sodium and hyperstoichiometric urania" J. Nucl. Mat., 114, 168-180 (1983).

[3] Mignanelli, M., Potter, P.E., "On the chemistry of the reactions between liquid sodium and urania-plutonia fuel for fast breeder nuclear reactors," Thermochimica Acta, 129, 143-160 (1988).

[4] Strain, R., Bottcher, J., Ukai, S., Arii, Y.,"Fuel-sodium reaction product and its influence on breached mixed-oxide fuel pins," J. Nucl. Mat., 204, 252-260 (1993).

[5] Smith, A.L., Guéneau, C., Flèche, J.-L., Chatain, S., Beneš, O., Konings, R.J.M. "Thermodynamic assessment of the Na-O and Na-U-O systems: Margin to the safe operation of SFRs" J. Chem. Thermodyn. 114, 93-115, (2017).

[6] Bartram, S.F., Fryxell, R.E. "Preparation and crystal structure of $NaUO_3$ and $Na_{11}U_5O_{16}$," J. Inorg Nucl. Chem. 32, 3701-3706 (1970).

[7] Lorenzelli, R., Athanassiadis, T., Pascard, R. "Chemical reactions between sodium and $(U,Pu)O_2$ mixed oxides," J. Nucl. Mat., 130, 298 (1985).

[8] Andrello, C., Gouder, T., Favergeon, L., Desgranges, L., Tereshina-Chitrova, E., Havela, L., Konings, R.J.M., Eloirdi R., "In-situ high resolution photoelectron spectroscopy study on interaction of sodium with UO_{2+x} film ($0 \leq x \leq 1$)", J. Nucl. Mat. 545, 152646 (2021).

[9] Andrello, C., Favergeon, L., Desgranges, L., Freis, D. « New insights of the reaction between uranium oxide and liquid sodium: a comparative study » submitted to J. Nucl. Mat.

[10] Craig, C.N., "Behaviour of Failed Fuel," Proc. Int. Conf. Engineering of Fast Reactors for Safe and Reliable Operation, 605-625 (1972).

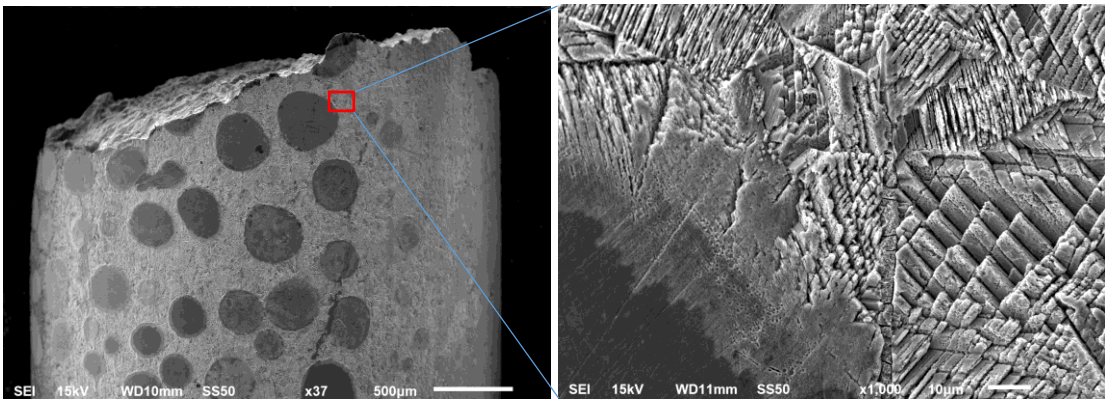
Effect of deformation on liquid metal corrosion of austenitic steels in liquid lead-bismuth eutectic

Serguei Gavrilov[1], Valentyn Tsisar[1], Oksana Klok[2]

[1] *Nuclear Energy Technology Institute, Belgian Nuclear Research Centre SCK CEN, Boeretang 200, Mol 2400, Belgium*
[2] *Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique, Neuchâtel, Switzerland*

Heavy liquid metals as liquid lead and lead bismuth-eutectic (LBE) are very prominent coolants for fast neutron spectrum nuclear systems of the new generation as Lead Fast Reactor (LFR) and for Accelerator-Driven Subcritical (ADS) systems developed for the efficient technological transmutation of high-level nuclear waste. Heavy liquid metal coolants provides many advantages for safety, performance and economy of nuclear systems in comparison with the existing systems as Light Water Reactor. The high operating temperatures targeted for LFR enables high power conversion efficiency. The compatibility with lead based alloys of the previously qualified for application in nuclear systems steels is limited and those limits are still to be defined and to be appropriately justified. The austenitic stainless steels AISI 316L and DIN 1.4970 widely used for construction of sodium fast reactors in the past were selected as the candidate materials for structural components and fuel assembly respectively.

Liquid Metal Corrosion (LMC) is currently considered as the major challenge for the heavy liquid metal coolant technology. LMC of conventional steels in liquid lead alloys is manifested in form of *dissolution* with the elements of *metallurgically influenced corrosion* and in form of *oxidation* due to interaction of dissolved in liquid metal oxygen with the steel compounds. Mechanically assisted degradation observed for materials in contact with lead alloys includes *erosion corrosion, cavitation damages, fretting* and *corrosion fatigue*. The austenitic stainless steels as 316L in contact with LBE at elevated temperatures can be susceptible to dissolution corrosion due to high solubility of Ni in liquid lead based alloys. The interaction of liquid metal with steel is mostly defined by the microstructure of steel as illustrated in Figure 1. Even part of the surface is still protected by oxide film there are places where LBE works as etching agent to reveal the microstructure of the exposed steel. One can observe splitting of the grain boundaries, advanced penetration of LBE along the deformation defects and in general it gives an impression of dismantling of steel to pieces formed by deformation defects. In [2] it was found that deformation-induced twin boundaries in cold worked 316L steel provide paths for accelerated penetration of LBE into the steel bulk. It was observed that the corrosion front consists of the network of micro-twins decorated by LBE.



To characterize Figure 1: The gage of 316L fatigue samples pre-exposed and tested in LBE

The goal of the experimental work was to perform systematic study of the effect of deformation on development of dissolution corrosion at different temperatures, to find the explanation for the observed effect and to estimate the correlation for corrosion assessment of the deformed 316L in LBE if possible. This study addresses the effect of plastic deformation on the dissolution corrosion behaviour of 316L austenitic stainless steel. Dissolution corrosion was promoted by low oxygen conditions in liquid lead-bismuth eutectic (LBE). Specimens with controlled degree of plastic deformation (20, 40, and 60%) and a non-deformed, solution-annealed specimen were simultaneously exposed for 1000, 2500 and 5000 hours at 500, 450 and 400 °C to static LBE with low oxygen concentration [O] < 10^{-10} mass%. The corrosion depth has been estimated with number of measurements of multiple cross sections of the exposed samples. The depth of dissolution corrosion linearly increased with the degree of steel deformation and the effect is more pronounced at higher temperatures (Figure 2).

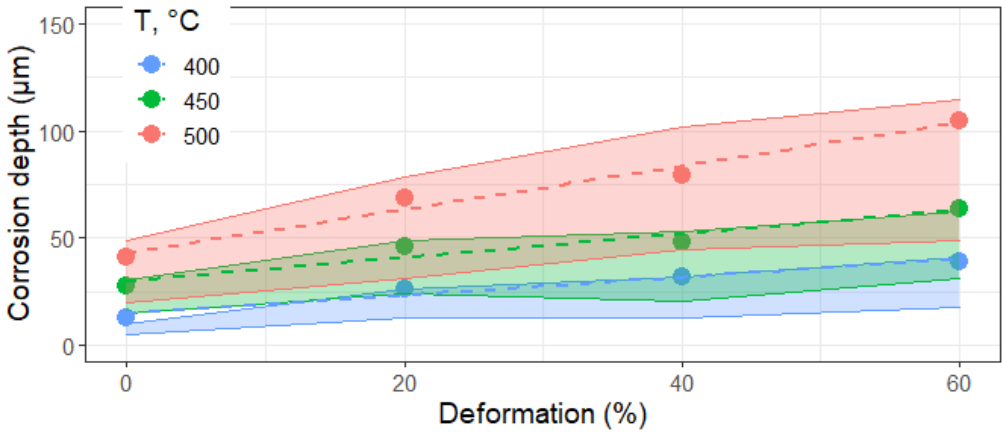


Figure 2: Corrosion depth vs deformation for 2500 hours of exposure in LBE at low oxygen conditions

To demonstrate the contribution of twinning in development of corrosion various twin-density which was induced by 8-10 % uniaxial deformation at three different temperatures -150, 25 and 150 °C. The corrosion test in LBE at 500 °C of the samples deformed at three different temperature did show much more advanced corrosion for the sample deformed at the lowest temperature, which shown highest twin density and the corrosion front did show many acute penetration of LBE [3]. Build-up of the twin density with the degree of deformation and accelerated penetration of LBE along the twin boundaries were identified as mechanism for deformation enhanced corrosion.

Références

[1] Alemberti, A., Tucek, K., Takahashi, M., Obara, T., Kondo, M., Moiseev, A., Tocheny, L., Smith, C.F., Hwang, I.S., "Lead-cooled Fast Reactor (LFR) System Safety Assessment", Report, GEN IV International Forum (2020).

[2] Hosemann, P., Frazer, D., Stergar, E., Lambrinou, K., "Twin boundary-accelerated ferritization of austenitic stainless steels in liquid lead–bismuth eutectic", Scripta Materialia, 118, p. 37-40 (2016)

[3] Klok, O., Lambrinou, K., Gavrilov, S., Stergar, E., Lim, J., Van der Donck, T., Van Renterghem, W., De Graeve, I., "Effect of deformation twinning on dissolution corrosion of 316L stainless steels in contact with static liquid lead-bismuth eutectic (LBE) at 500 °C", Journal of Nuclear Materials, 510, 556-567 (2018)

The Role of Stresses in High Temperature Corrosion – What is the Potential of Quantitative Approaches ?

Michael Schütze

MSSC, Aschaffenburg, Germany, www.schuetze.international

Mechanical stresses my play a very decisive role in high temperature corrosion (HTC) in particular if this topic is being looked at from an industrial operator's perspective /1/. Such stresses may arise from the HTC process itself (formation and growth of corrosion products where volume changes take place) and/or from operation of the components exposed to HTC conditions (temperature variations, mechanical forces, etc.) /2/. Nevertheless, in high temperature corrosion research this topic rather recieves limited attention although the approach to deal with stresses in HTC dates back to the 30ies of the last century /3/. Today as the role of artificial intelligence (AI) is strongly increasing in many industrial applications (machine learning, neural networks, digital twins, digital transformation, etc.) /4/ it may be worthwhile to have a closer look at the scientific basis and the knowledge level with regard to facts, equations and data that form the potential for the successful application of AI in industrial development activities for a more reliable prediction of component behavior in operation. This applies to the topic of HTC as a whole but in particular also to the even more complex situation of the interaction of HTC and superimposed stresses.

When looking at situations where stresses may come into play for HTC and checking the respective existing quantitative information the following summary can be given:

1. *Stresses arising from the corrosion process itself*
   The situation of a volume change by the conversion of metal into corrosion product/oxide is traditionally being looked at in the form of the Pilling-Bedworth-Ratio approach (PBR) where the stresses are calculated based on the difference of the specific volumes of the respective metal and the oxide formed from it /5/. In most cases a quantitative approach using only this calculated value would lead to an overestimation of the stresses which is why further considerations take effects of stress relaxation into account /6/. From an industrial application perspective the calculation of such stresses can be of importance for components with edges or curvatures of small radii where increased HTC may be initiated by local stress concentrations at these spots /2/.

   Growth stresses in surface oxide scales can also arise from the formation of new oxide inside the already existing and growing oxide scale by counter diffusion of the oxide forming species /7/. The data situation of this situation is, however, rather scarce. There may be further examples where stresses arise from the corrosion process itself (e. g. metal dusting /8/) and where subsurface structures can be broken up but it must be stated that this knowledge is not of quantitative nature concerning the central role of stresses in these mechanisms.

2. *Stresses arising from component operation*
   The most important factor leading to increased HTC damage from operational loads is a change of temperature during operation or for component inspection. Since in virtually all cases the coefficients of thermal expansion (CTE) of the corrosion products and in particular of the oxides (protective oxide scales) differ significantly from those of the underlying

metallic substrates (metals to be protected by the oxide scales) there is a high probability for fracture/spalling of the brittle HTC products/oxide scales in this case /2/. There is a relatively broad data basis on CTEs of oxides and commercial alloys that could be used for a first assessment of this situation but it may not be surprising that further work would be needed also here for broadening the data basis and for refining the quantitative characterization of this situation.

The situation resulting from other mechanical operational stresses may be easier to define as usually the level of these stresses should be well known.

With quantitative knowledge of the level of stresses as described before, the reaction of the material system on these stresses under HTC conditions and in particular the situation with regards to corrosion resistance can be assessed for the different stages in component life:

3. *Mechanical potential of the protective oxide scales (stage I in fig. 1, protection maintained)* Such oxide layers are of brittle nature and usually do not exhibit failure strains higher than approximately 0.5 % even at elevated temperatures of operation (i. e. up to 1000 – 1200 °C) /2,9/. For this reason it is important to quantitatively know the values of the failure strains and of the healing potential of the oxide scales as well as the kinetics of the development of the alloy composition in the metal subsurface zone at any time of operation /9/. With regard to the failure strains a certain data base exists in conjunction with the more recent development of the concept of the defect based oxide failure maps /9-12/. Former types of oxide failure maps were usually based on oxide scale thickness /13/. However, scale thickness as the single parameter can only be used where the structure concerning physical defects in the oxide scale (pores, fissures, micro cracks, etc.) remains constant during the operation period. This is usually not the case and this is taken into account in the defect based approach by defect development kinetics data /12/.

4. *Healing potential of the protective oxide scales (stage II in fig. 1, protection maintained)* With regards to the healing potential of protective oxide scales after mechanical failure ideally critical strain rate values should not be exceeded in operation /2,14/. More important is, however, that a sufficient reservoir of the alloying element(s) remains in the metal subsurface zone that guarantees protective healing (reformation of protective oxide) at spots where mechanical failure of the scale has taken place /9/, i. e. the alloy depletion kinetics of the metal subsurface zone during operation should be known as well as the critical alloy composition for protective healing. First approaches exist in this respect /15/ but again more extended work would be needed here.

When the healing potential of the protective oxide scale will be exhausted by alloy subsurface zone depletion in most cases the effect of “break away” will take place with increased corrosion rates initiating corrosion mechanisms that lead to increased consumption of the load bearing metallic cross section *(stage III in fig. 1, loss of protection)*. Usually this situation would be undesired in operation but in order to assess the remaining life-time up to component failure for safety reasons it may be interesting to know also details about corrosion assisted crack initiation (stage IV in fig. 1) and crack growth (stage V /2/). A rather limited number of data is existing for the latter case with some being summarized in /16/.

In the paper it is attempted to identify the existing knowledge gaps that should be filled by further investigations for making full use of the potential that modern AI approaches may offer, in particular under the aspect of defining the ranges and the limits of the protective situation under stress.

References

[1] Guttmann, V., Merz, M., (eds.), "Corrosion and Mechanical Stress at High Temperatures", Applied Science Publishers, London (1981)

[2] Schütze, M., "Protective Oxide Scales and Their Breakdown", John Wiley and Sons, Chichester (1997)

[3] Schütze, M., "Route From U. R. Evans' Original Apprach to Today's Understanding of Scale Failure", Corrosion Engineering, Science and Technology, 48, 303-312(2013)

[4] Bortz, M., et al., "AI in Process Industries – Current Status and Future Prospects", Chemie Ingenieur Technik, 6, 1-15(2023)

[5] Pilling, N. B., Bedworth, R. E., "The Oxidation of Metals at High Temperatures", J. Institute of Metals, 29, 529-591(1923)

[6] Bernstein, H. L., "A Model for the Oxide Growth Stress and its Effect on the Creep of Metals", Metallurgical and Materials Transactions , A18, 975-986(1987)

[7] Rhines, F. N., Wolf, J. S., "The Role of Oxide Microstructure and Growth Stresses in the High-Temperature Scaling of Nickel", Metallurgical Transactions, 1, 1701-1710(1970)

[8] Young, D., Y., Zhang, J., C. Geers, C., Schütze, M., "Recent Advances in Understanding Metal Dusting: A Review", Materials and Corrosion, 62, 7-28(2011)

[9] Schütze, M., "1.08 Stress Effects in High Temperature Oxidation", in Shreir's Corrosion Encyclopedia, eds. Cottis, B. et al., Elsevier, Amsterdam, 153-179(2010)

[10] Rudolphi, M., Schütze, M., "Investigations for the Validation of the Defect Based Scale Failure Diagrams – Part I: Nickel Oxide", Oxidation of Metals, 79, 167-177(2013)

[11] Rudolphi, M., Schütze, M., "Investigations for the Validation of the Defect Based Scale Failure Diagrams – Part II: Extension of the Concept and Application to Nickel Oxide, Titanium Oxide and Iron Oxide", Oxidation of Metals, 84, 45-60(2015)

[12] Schütze, M., Tortorelli, P. F., Wright, I. G., "Development of a Comprehensive Oxide Scale Failure Diagram", Oxidation of Metals, 73, 389-418(2010)

[13] Robertson, J., Manning, M. I., "Limits to Adherence of Oxide Scales", Materials Science and Technology, 6, 81-92(2013)

[14] Schütze, M., "Computer Simulation of Oxide Scale Cracking/Healing Processes under Substrate Creep at High Temperatures and Comparison of the Results to Experimental Data", Materials and Corrosion, 38, 597-605(1987)

[15] Schütze, M., Schmidt, G. T., Naji, A., „Oxidation-Related Life-Time Assessment using the New ISO Standards ISO 21608:2012 and ISO 26146:2012", Materials and Corrosion, 67, 13-25(2016)

[16] Schütze, M., "Anrissentstehung und Anrisswachstum unter korrosiven Bedingungen bei hohen Temperaturen", in „Korrosion und Bruch", DVM, Berlin, 279- 289(1988)

An extended version of the present paper has been submitted to the journal *High Temperature Corrosion of Materials* under the title "The Role of Stresses in High Temperature Corrosion – Potential of Quantitative Approaches"

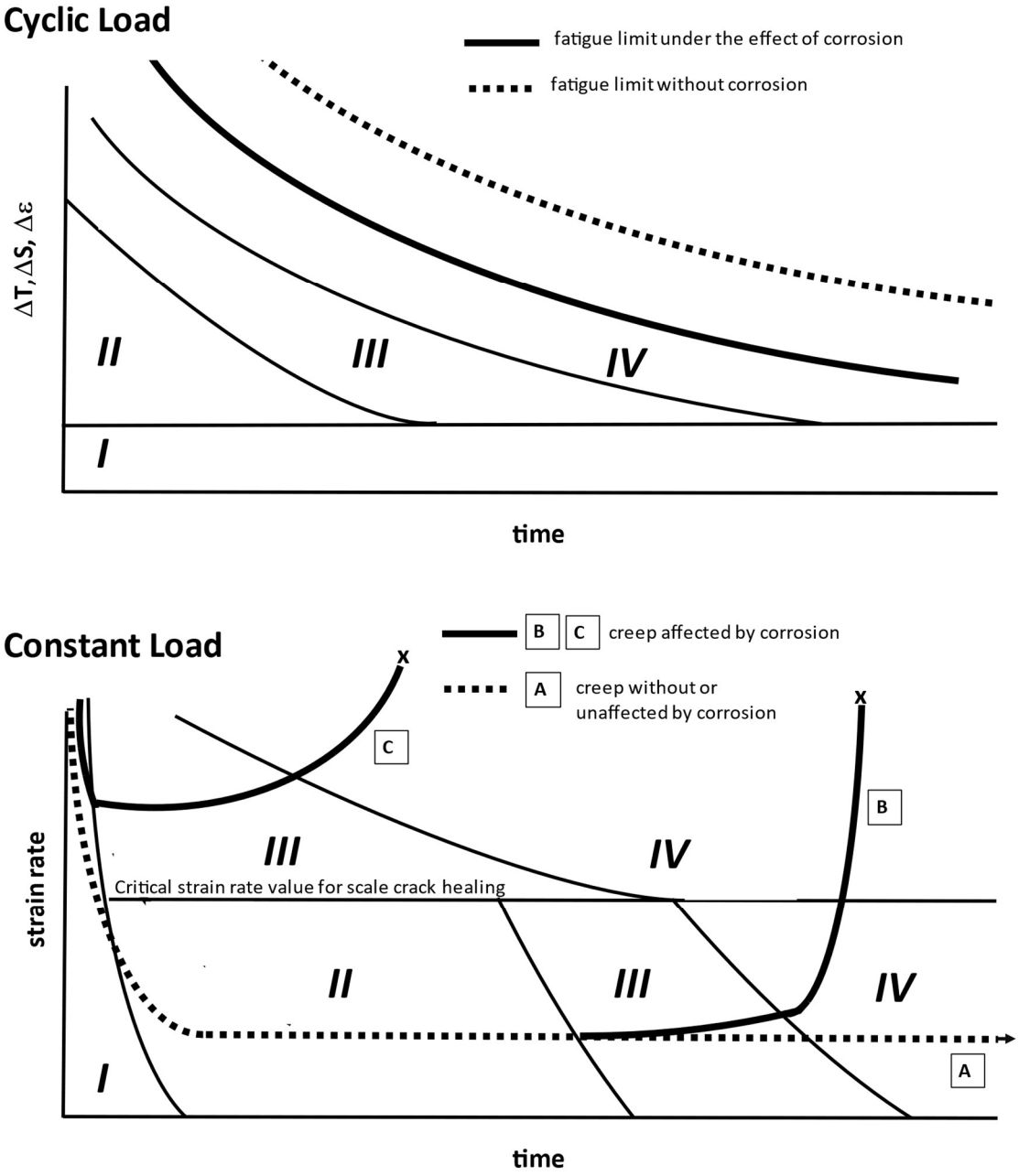


Fig. 1

The different stages in the role of high temperature corrosion under creep (lower graph) or mechanical/thermal cycling (upper graph)

I Protective oxide scale still undamaged (below critical failure strain of the oxide)

II Scale damage but still sufficient level of protective alloying element(s) in subsurface zone = healing

III Scale damage + critical subsurface zone depletion or strain rates above critical value for healing = end of the protective situation ("breakaway")

IV Corrosion induced surface crack initiation and subsequent crack growth = component failure

(Stages *I* and *II* = HTC resistance, stages *III* and *IV* = loss of HTC resistance)

Vers une compréhension de la corrosion des alliages de zirconium par la modélisation

Pierre Barberis[1]

[1] *Framatome / CRC, Avenue Paul Girod, 73403 UGINE Cedex*

Les alliages de zirconium sont principalement utilisés comme gainage des combustibles dans les centrales nucléaires. Ils sont soumis en conditions normales à une corrosion par de l'eau à 300 °C sous pression, ainsi qu'à des flux thermiques et neutroniques. Une couche d'oxyde (zircone) se forme à la surface du métal par diffusion anionique vers l'interface métal – oxyde. La cinétique d'oxydation, initialement (sub-) parabolique subit une transition vers un régime linéaire [1]. Des ondulations se forment à l'interface métal-oxyde et donnent naissance à des fissures, qui indiquent un aspect mécanique dans la corrosion [2]. L'aspect électrochimique peut être fortement influencé par l'irradiation de l'eau qui induit la présence d'espèces oxydantes (O2, H2O2) ; des couplages galvaniques peuvent également exister avec des alliages base nickel qui constituent les grilles d'assemblage ou les ressorts [3], [4].

Un autre aspect concerne l'oxydation à haute température (1000 °C) qui surviendrait en cas d'Accident par Perte de Réfrigérant Primaire (APRP). Dans ce cas, le métal subit une transformation allotropique : il se trouve en phase bêta, mais se transforme en phase alpha lorsque sa concentration en oxygène augmente puis en oxyde [5]. La prédiction correcte des profils de diffusion nécessite de bien prendre en compte l'aspect thermodynamique (potentiel chimique) [6].

La compréhension du rôle de ces différents aspects ainsi que de bien d'autres (le rôle des éléments d'alliage, le rôle des précipités de seconde phase, le comportement sous irradiation) nécessite la construction de modèles élémentaires, qu'il faut ensuite coupler les uns aux autres, pour tester les hypothèses. L'expérimentation doit être menée en parallèle pour fournir les données aux modèles qui à leur tour peuvent faire naître des besoins précis d'expériences.

Références

[1] B. Cox, « Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys », J. Nucl. Mater., vol. 336, no 2-3, p. 331-368, févr. 2005.

[2] P. Barberis, V. Rebeyrolle, J. Vermoyal, V. Chabretou, et J. Vassault, « CASTA DIVA: experiments and modelling of oxide induced deformation in nuclear components », présenté à 15th ASTM International Symposium : Zirconium in the Nuclear Industry, Sun River (OR, USA), 2009, vol. ASTM STP 1505-JAI vol 5 (5) (June 2008), p. 612-631.

[3] P. Buttin, B. Malki, P. Barberis, et B. Baroux, « Numerical analysis of the galvanic coupling in the shadow corrosion of zirconium alloy », J. Nucl. Mater., vol. 420, no 1-3, p. 591-596, 2012.

[4] P. Barberis, M. Skocic, D. Kaczorowski, D. Perche, Y. Wouters, et K. Nowotka, « Shadow corrosion: Experiments and modeling », J. Nucl. Mater., vol. 523, p. 310-319, 2019.

[5] X. Ma, C. Toffolon-Masclet, T. Guilbert, D. Hamon, et J. C. Brachet, « Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523 K », J. Nucl. Mater., vol. 377, no 2, p. 359-369, 2008.

[6] P. Barberis, « High temperature oxidation of Zr alloys. Revisiting Diffusion Profiles », HTCPM, avr-2021.

Dialogue essais-calculs pour étudier l'effet Kirkendall

Thomas Gheno[1], Camille Salsi[1], Daniel Monceau[2], Clara Desgranges[3]

[1] *DMAS, ONERA, Université Paris-Saclay, 92322 Châtillon*
[2] *CIRIMAT, CNRS/Université de Toulouse/INP Toulouse, 31030 Toulouse*
[3] *Université Paris-Saclay, CEA, SC2M, 91191 Gif-sur-Yvette*

L'effet Kirkendall émerge de différences de diffusivité entre les espèces atomiques dans un alliage soumis à un gradient de potentiels chimiques. Il concerne les alliages où la diffusion opère par un mécanisme substitutionnel par échange de lacunes, et donc en particulier les solutions solides qui constituent la matrice de la plupart des alliages de structure. Ces différences de diffusivité sont à l'origine d'un déséquilibre dans les flux atomiques, compensé par un flux de lacunes, lequel tend à éloigner la concentration de lacunes de sa valeur d'équilibre. Cet écart à l'équilibre fournit une force motrice pour différents mécanismes compensateurs, qui agissent sur la microstructure et dont l'amplitude dépend de la microstructure. Ainsi, l'effet Kirkendall a deux principales manifestations : la déformation de l'alliage due à la création/annihilation des lacunes par montées de dislocations, et la formation de pores par condensation des lacunes en excès. L'enjeu principal de notre travail réside dans la manière avec laquelle ces phénomènes bien connus en théorie s'appliquent à des alliages réels ; en particulier, il vise une meilleure compréhension et une description quantitative des relations entre microstructure et puits de lacunes. Être capable de simuler l'effet Kirkendall de manière quantitative peut être utile pour concevoir des matériaux pour applications à haute température, tels que des systèmes alliage-revêtement utilisés dans les turbines à gaz.

Nous avons récemment développé un modèle de diffusion multicomposant qui inclut une description explicite des lacunes hors-équilibre et de leur création/annihilation [1]. Deux types de puits sont considérés : l'un représente les dislocations, et produit une déformation ; l'autre représente des pores qui peuvent croitre et décroitre. Le système métal-pore est homogénéisé sur la base des fractions volumiques, et des simulations sont réalisées en 1D. Le modèle est paramétré par deux forces de puits ; elles dépendent de la microstructure de l'alliage et doivent être déterminées par des modèles appropriés ou des observations expérimentales.

Nous présentons ici des résultats obtenus à partir de couples de diffusion dans le système fcc-NiCrSi à 1200 °C [2]. En particulier, une méthode expérimentale innovante a été développée pour mesurer des champs de déformation 2D à la surface des couples, par corrélation d'images. Les champs de déformation sont utilisés conjointement avec des simulations pour déterminer les forces de puits associées aux dislocations et aux pores. Nous montrons que les valeurs obtenues de cette manière sont compatibles avec les densités de dislocations mesurées par microscopie électronique à transmission d'une part, et avec les fractions de pores mesurées par microscopie optique d'autre part.

Références

[1] Gheno, T., Szczepan, V., Salsi, C., Desgranges, C., Monceau, D., "Simulation of diffusion with non-equilibrium vacancies, Kirkendall shift and porosity in single-phase alloys", Comp. Mat. Sci., 215, 111785 (2022).

[2] Salsi, C., "Étude de l'interdiffusion et de l'effet Kirkendall dans les alliages métalliques à base de nickel", PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse (2023).

Potentiel de la projection thermique pour la protection anti-corrosion des matériaux métalliques

Sophie Costil, Wenbo Li, Geoffrey Darut

ICB UMR 6303, CNRS, Univ. Bourgogne Franche-Comté, UTBM, F-90010 Belfort, France

La projection thermique est une famille de procédés de traitements de surface par voie sèche. Elle permet de réaliser des revêtements avec une grande gamme de matériaux qu'ils soient réfractaires (céramiques), conducteurs (métaux et alliages métalliques) ou encore isolants (polymères).

Le principe de la projection thermique consiste à utiliser une source d'énergie thermique et cinétique pour fondre un matériau (sous forme initiale de fil ou poudre) et l'accélérer vers un substrat. A l'impact, les particules fondues, ou non selon le procédé, vont se déformer, s'étaler et se refroidir pour former des lamelles. La construction du revêtement résulte alors de l'empilement de ces lamelles ainsi formées (Figure 1).

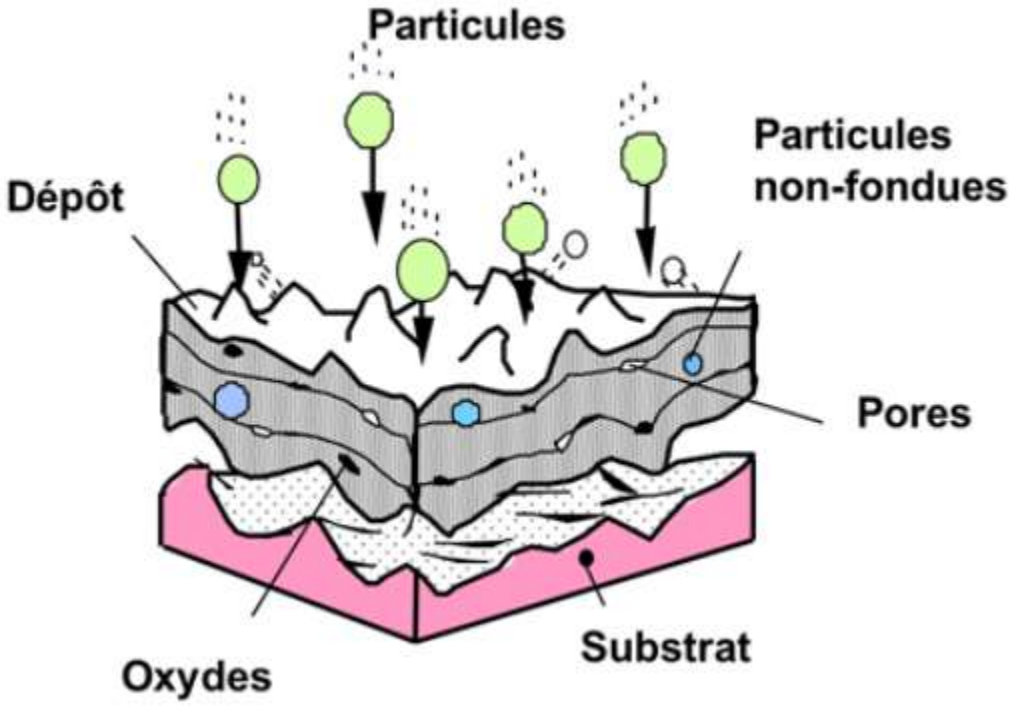


Figure 1 : Principe de construction d'un revêtement

Suivant les différents procédés en projection thermique, définis principalement par la source d'énergie mise en œuvre (combustion, décharge électrique, densité de quantité de mouvement), divers transferts thermiques et/ou cinétiques entre le matériau projeté et la source enthalpique peuvent apparaitre (Figure 2). L'énergie cinétique est communiquée à la particule par la vitesse et la viscosité du mélange gazeux de projection. L'équilibre entre l'énergie cinétique et thermique des particules est donc prépondérant pour la qualité du revêtement.

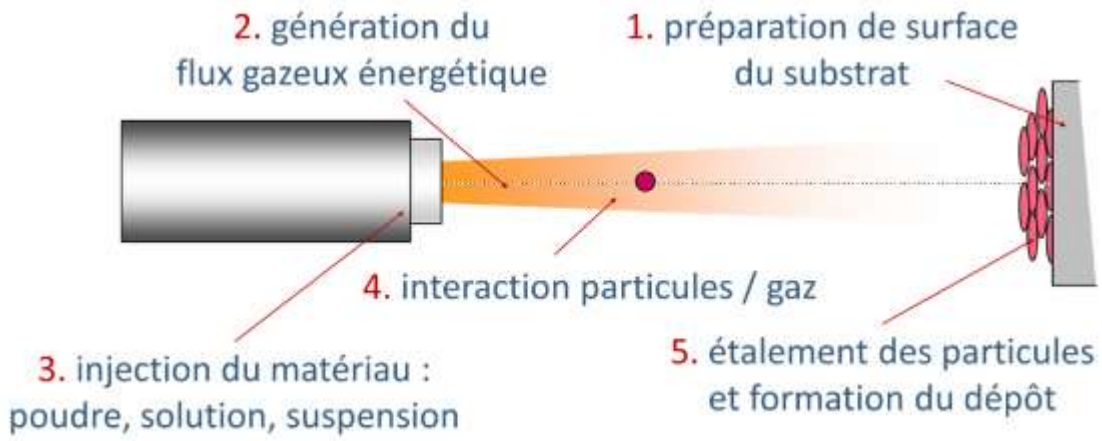


Figure 2 : Principe de la projection de particules et des mécanismes de transferts énergétiques

Les procédés étant caractérisés par des sources d'énergie, des environnements et des choix de paramètres conséquents, un revêtement issu d'un matériau ciblé peut ainsi avoir des propriétés différentes ce qui va jouer sur ses performances en fonctionnement. C'est pourquoi, outre les divers intérêts technologiques reconnus pour la projection thermique (rendements élevés, pièces de grandes dimensions, etc.), des revêtements protecteurs contre la corrosion, la température, l'usure, etc. peuvent être élaborés. Un accent plus ciblé sur les développements de matériaux susceptibles de lutter contre la corrosion sera justement proposé lors de cette présentation.

Caractérisation simultanée de la couche diffusée enrichie en oxygène et de l'état mécanique dans un métal par microscopie de champ proche micro-ondes

Eric Bourillot[1], Marie Garnier[1], Nicolas Pocholle[1], Virgil Optasanu[1], Eric Lesniewska[1], Bruno Guelorget[2], Manuel François[2]

[1] *ICB, UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne, Dijon*
[2] *UR LASMIS, Université de Technologie de Troyes, Troyes*

Un enjeu général de la recherche sur les composants métalliques est d'optimiser la durée de vie des pièces soumises à des environnements sévères (température, pression, champs électriques et magnétiques, gaz). Pour cela la protection contre la corrosion, la fragilisation, la formation de bulles d'éléments chimiques légers et différentes associations chimiques sont des problèmes majeurs. En effet, la présence et la migration d'éléments chimiques légers (hélium, hydrogène, azote et oxygène) dans les solides peuvent induire de fortes modifications des matériaux avec des effets macroscopiques tels que le gonflement du réseau, le fluage, l'écrouissage et des contraintes résiduelles élevées, entraînant des modifications irréversibles des propriétés mécaniques, comme la perte de ductilité ou de résistance, entraînant finalement la perte de fonctionnalité du matériau.

Cependant très peu de techniques restent envisageables lorsqu'on étudie des revêtements ou des pièces complexes de petites dimensions, tant en dimension latérale (quelques mm) que sur des épaisseurs réduites (< 100 µm). De même La mesure des éléments chimiques légers est difficile à réaliser avec les techniques locales les plus courantes.

L'équipe Nanosense Lab du Laboratoire ICB-UMR CNRS 6303, mène des recherches en microscopie micro-ondes à sonde locale. En particulier, elle a développé un dispositif micro-onde permettant de détecter les défauts surfaciques et sub-surfaciques dans les matériaux métalliques. Ce dispositif est basé sur le couplage entre un microscope à force atomique (AFM) et un analyseur de réseau vectoriel (VNA) : microscopie micro-onde à balayage (SMM) (Fig.1). Il exploite le fait qu'une onde électromagnétique a une amplitude et une phase qui varient après réflexion sur le matériau. Généralement, ces variations sont décrites par les propriétés diélectriques, conductrices, magnétiques et/ou géométriques du matériau [1, 2, 3].

La profondeur investiguée dépend de la fréquence de l'onde, ce qui ouvre la possibilité de sonder le matériau à différentes profondeurs. En étudiant le couplage entre le matériau et l'onde, nous avons mis en évidence des changements micromécaniques locaux (contraintes résiduelles, dislocations, hétérogénéités de composition), de composition de phase, fréquemment rencontrés dans le domaine des matériaux métalliques et des procédés de fabrication de petits et moyens composants. Le dispositif a démontré son potentiel dans le domaine de caractérisation de l'état mécanique local (compression, traction, plasticité, élasticité, dureté) par la mesure du signal d'amplitude micro-onde. Plus encore, la mesure du signal de phase micro-onde a montré son extrême sensibilité à la diffusion d'éléments chimiques légers (O, N) (Fig.2) permettant de dissocier en une seule mesure état mécanique (amplitude) et constitution (phase). L'automatisation d'un appareil commercial AFM couplé à la mesure micro-onde a été réalisée permettant l'acquisition d'aire de plusieurs mm^2 avec un pas minimal de 3 µm sur une large gamme spectrale (0,3 GHz à 20 GHz) autorisant une analyse en profondeur jusqu'à 15 µm selon la nature des matériaux métalliques.

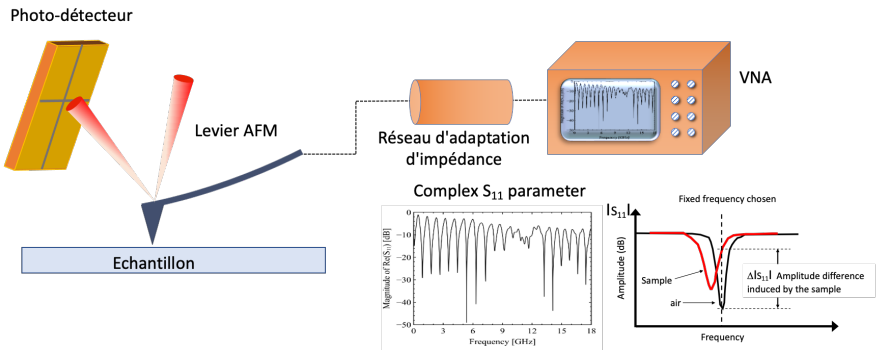


Figure 1 : Schéma du microscope micro-onde à balayage (SMM)

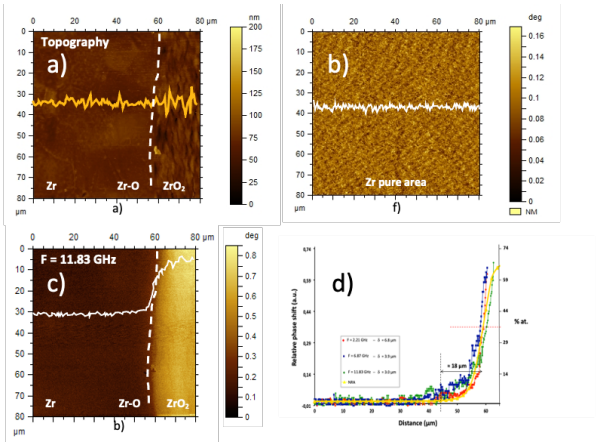


Figure 2 : Image d'une zone de Zr oxydée : a) Image topographique ; b) Signal de phase micro-onde d'une zone de Zr non oxydée ; c) Signal de phase micro-onde de la zone oxydée ; d) Comparaison du signal de phase avec les résultats NRA de concentration en oxygène.

Références

[1] C. Plassard, E. Bourillot, J. Rossignol, Y. Lacroute, E. Lepleux, L. Pacheco & E. Lesniewska, ""Detection of defects buried in metallic samples by scanning microwave microscopy", Phys.Rev.B, vol.83, 121409-1-4, (2011)

[2] V. Optasanu, E. Bourillot, P. Vitry, C. Plassard, L. Beaurenaut, P. Jacquinot , F. Herbst, P. Berger, E. Lesniewska, T. Montesin, "High-resolution characterization of the diffusion of light chemical elements in metallic components by Scanning Microwave Microscopy", Nanoscale, 6, 14932-14938, (2014).

[3] L. Convert, E. Bourillot, M. François, N. Pocholle, F. Baras, O. Politano, S. Costil, "Laser textured titanium surface characterization", Applied Surf. Sc., 586 (2022)

Les auteurs sont reconnaissants du soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) projet ANR-19-CE42-0007.

COnCOrD GdR 2081
COuplage méCanique Oxydation Diffusion

Caractérisation simultanée de la couche de diffusion enrichie en oxygène, et du module d'élasticité du métal par microscopie à balayage à micro-ondes

Marie Garnier[1], Eric Lesniewska[1], Virgil Optasanu[1], Bruno Guelorget[2], Nicolas Pocholle[1], Eric Bourillot[1]

[1] *Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne, Dijon, France*
[2] *UR LASMIS, Université de Technologie de Troyes, Troyes, France*

La présence d'éléments chimiques légers dans les métaux peut réduire considérablement la ductilité des matériaux, mais il est difficile de l'évaluer avec les techniques courantes. La microscopie micro-ondes à balayage a été utilisée pour analyser la solution solide d'oxygène. Cette technique révèle les interactions micro-ondes entre une pointe et l'échantillon en mesurant les variations d'amplitude et de phase du signal micro-ondes.

La microscopie micro-ondes a été initialement développée pour calibrer les dopants mesurés dans un semi-conducteur [1-2] mais depuis quelques années elle a été utilisée pour les métaux [3-4] mais aussi sur des échantillons biologiques [5].

Les mesures par microscopie micro-onde peuvent être comparées à des techniques plus conventionnelles telles que la nanoindentation [6-7] et la NRA [8].

Cette étude confirme que le déphasage des micro-ondes mesuré est proportionnel à la concentration d'oxygène dissous dans le métal. Elle indique également que l'amplitude des micro-ondes est proportionnelle au module de Young mesuré par nanoindentation. La microscopie micro-ondes peut donc fournir simultanément deux informations complémentaires sur les propriétés du matériau.

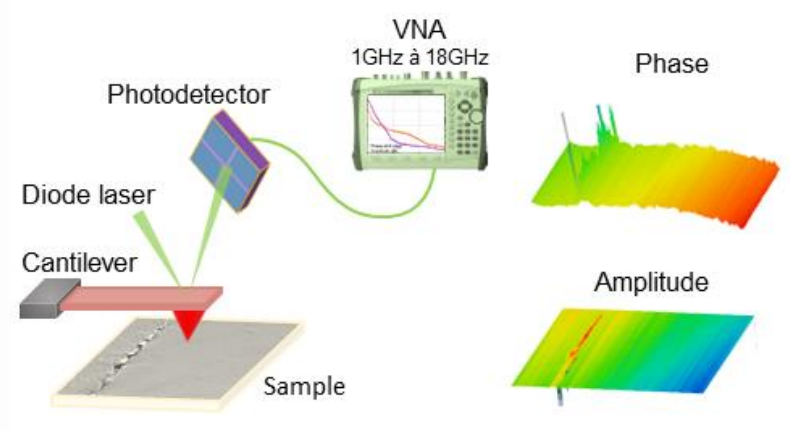


Figure 1 : Schéma de principe du SMM

Références

[1] Anlage, S., Talanov, V., and Schwartz, A., "Principles of near-field microwave microscopy," Scanning probe microscopy, 2007.
[2] Hommel, S., Killat, N., Altes, A., Schweinboeck, T., and Kreupl, F., "Determination of doping type by calibrated capacitance scanning microwave microscopy," Microelectronics Reliability, 2017.

[3] E. Bourillot, P. Vitry, V. Optasanu, C. Plassard, Y. Lacroute, T. Montesin and E. Lesniewska, "Solid solution characterization in metal by original tomographic scanning microwave microscopy technique," Characterization of minerals, metals, and materials, pp. 65-72, 2015.

[4] Convert, L., Bourillot, E., François, M., Pocholle, N., Baras, F., Politano, O., and Costil, S., "Laser textured titanium surface characterization", Applied Surface Science, 2022.

[5] Biagi, M.C., et al., "Nanoscale electric permittivity of single bacterialcells at gigahertz frequencies by scanning microwave microscopy,"ACS Nano, 2016.

[6] Hay, J., "Introduction to instrumented indentation testing," Experimental techniques, vol. 33, 2009.

[7] Hay, J., Agee, P., and Herbert, E., "Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing," Experimental techniques, vol. 34, pp. 86-94, 2010.

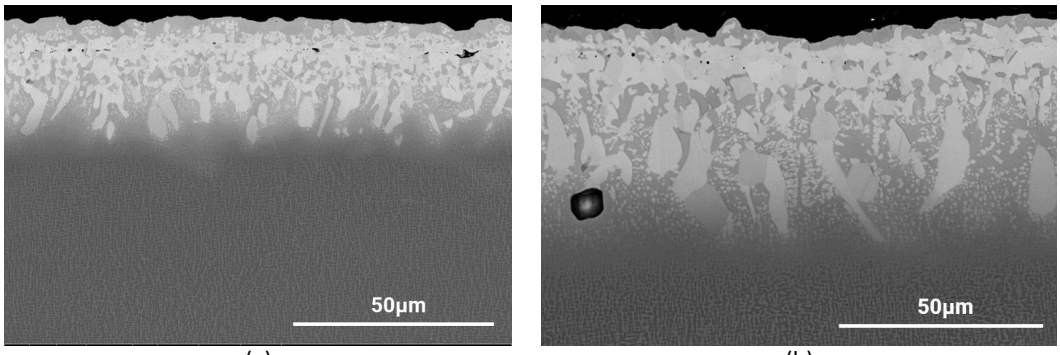
[8] Amsel, G., Béranger, G., de Gélas, B., and Lacombe, P., "Use of the Nuclear Reaction O16(d, p)O17 to Study Oxygen Diffusion in Solids and its Application to zirconium," Journal of Applied Physics, 1968.

Évolution d'un système CMSX4 Plus/revêtement γ-γ' de diffusion en condition de cyclage thermique

Niama Radi[1], Sylvain Dépinoy[1], Charlotte Monteiro[1], Amar Saboundji[2], Vincent Maurel[1]

[1] MINES Paris, Université PSL, MAT - Centre des Matériaux, CNRS UMR7633, 91003 Evry, France
[2] Safran Tech, PFX, 171 Boulevard de Valmy, 92700 Colombes, France

Augmenter la température des gaz dans la chambre de combustion est aujourd'hui la force motrice du développement de nouvelles technologies protectrices des aubes de turbine, et notamment des systèmes barrières thermiques. Les sous couches métalliques γ-γ' riches en platine permettent d'augmenter la durabilité de ces systèmes en améliorant leur adhérence. En effet, ces revêtements présentent les mêmes phases que le superalliage. Cela assure par conséquence une bonne homogénéité de composition chimique et des coefficients de dilatation proches entre la sous-couche et le revêtement [1,2]. Bien que les revêtements γ-γ' fassent l'objet de travaux de recherche depuis presque vingt ans, ceux-ci portent principalement sur leur comportement en oxydation à haute température ainsi que sur leur élaboration. Cependant, peu d'études s'intéressent à l'évolution microstructurale de ces revêtements [3]. Cette étude vise à décrire et à comprendre l'évolution microstructurale d'un système CMSX4+/revêtement γ-γ' de diffusion dans des conditions de cyclage thermique court (5 min à 1100°C) par des analyses *ex-situ* et *in-situ* de diffraction des rayons X (DRX), de microscopie électronique à balayage (MEB) et de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).



(a) (b)

***Figure 1**: Micrographies en électrons rétrodiffusés du système après: a) 20 cycles à 1100 °C b) 250 cycles à 1100 °C*

L'évolution de la microstructure du système se fait selon deux étapes : pendant les 1000 premiers cycles, la composition chimique du revêtement évolue significativement sous l'effet de la diffusion de l'aluminium et du platine. L'appauvrissement rapide en aluminium au cours des 20 premiers cycles, provoqué par l'oxydation en surface, entraîne la transformation de la couche externe (~10 µm) initialement mixte γ-γ' en une couche quasi monophasée γ (Fig.1). Cette couche en surface retrouve sa microstructure biphasée γ-γ' grâce à la stabilisation du flux de diffusion de l'aluminium après 250 cycles. Simultanément, la diffusion du platine vers le substrat induit une croissance des grains γ' ainsi que la précipitation de nouveaux grains γ' dans le substrat (Fig.1). La caractérisation par DRX *in-situ* a mis en évidence des phénomènes de dissolution-précipitation dans le revêtement au cours du cyclage. En effet, une population de précipités γ' se dissolvent lors de chaque étape de chauffe entre 900 °C et 1100 °C et précipitent à nouveau lors du refroidissement, et ce quel que soit le nombre de cycles. Ceci implique un enrichissement en platine de la phase γ à haute température. Après un plus grand nombre de cycles (>1000 cycles), la diffusion du platine ralentit et aucune évolution microstructurale notable n'est observée, bien qu'il y ait toujours une croissance des grains γ' riches en platine dans le superalliage.

Une comparaison avec un état vieilli isotherme pour des temps équivalents à haute température suggère une diffusion plus lente par rapport au cas du cyclage thermique. De plus, une mise en radeaux des précipités γ' a été observée dans le superalliage au voisinage de l'interface superalliage/revêtement pour les échantillons cyclés. Ce phénomène n'a pas été observé pour les échantillons vieillis en condition isotherme, ce qui laisse supposer une forte sollicitation thermomécanique pendant le cyclage. Ces différences entre le vieillissement isotherme et le cyclage thermique mettent en évidence un effet de couplage diffusion/mécanique, *a priori* activé par une différence de coefficients de dilatation entre les différentes phases. Ce point sera discuté, sur la base des mesures de coefficients de dilatation de chaque phase et du matériau en présence.

Références

[1] J.P Stacy. *Surface and Coatings Technology*, **2007**, *202,* 632-636.

[2] P. Audigié. *Corrosion Science,* **2018**, 144, 127-135.

[3] J.A. Haynes. *Surface and Coatings Technology*, **2008,** *203*, 413-16.

Répartition des déformations à l'échelle microscopique dans les superalliages polycristallins à base de Ni à 650°C

Damien Texier[1,*], Malo Jullien[1,2], Jean-Charles Stinville[3], Julien Milanese[4], Eric Andrieu[5], Tresa M. Pollock[6], Marc Legros[2]

[1]*Institut Clément Ader–UMR CNRS 5312, Albi, France*
[2] *CEMES–UPR CNRS 8011, Toulouse, France*
[3] *Materials Science and Engineering, UIUC, Urbana-Champaign (IL), USA*
[4] *MIDIVAL, Sainte-Foy d'Aigrefeuille, France*
[5] *CIRIMAT–UMR CNRS 5085, Toulouse, France*
[6] *Materials department, UCSB, Santa Barbara (CA), USA*

**damien.texier@mines-albi.fr*

Les superalliages polycristallins à base de nickel sont sujets à la fissuration inter- ou intragranulaire en raison de la localisation concomitante ou non de la déformation à l'intérieur des grains, c'est-à-dire des évènements de glissements planaires, ou à proximité des joints de grains, c'est-à-dire des évènements de glissement aux joints de grains. La répartition de la déformation à l'échelle de la microstructure dépend de la température d'essai, de la vitesse de déformation et de l'environnement pour un matériau donné [1 - 3]. La mesure de ces événements de déformation irréversibles en relation avec la microstructure est nécessaire pour mieux comprendre la localisation des déformations et le développement d'endommagement localisé dans les matériaux soumis à des contraintes mécaniques. La corrélation d'images numériques à haute résolution (HR-DIC) a été récemment développée en tant qu'outil quantitatif pour évaluer les champs de déformation hétérogènes à différentes échelles, et en particulier à l'échelle microscopique en fonction de la température [3 - 5].

Des essais de traction *ex-situ* par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisés de la température ambiante à 650°C sous atmosphère contrôlée sur deux superalliages à base de Ni : l'alliage 718 et le René 88DT. Alors que l'activité de glissement transgranulaire se développe intensivement pour les deux matériaux à température ambiante, les processus de déformation de l'alliage 718 et du René88DT s'avèrent différents à température élevée. Le HR-DIC a détecté une activité de glissement transgranulaire prédominante dans le René88DT, tandis qu'une localisation intense de la déformation à proximité des joints de grains, en plus de l'activité de glissement transgranulaire, a été observée dans l'alliage 718 (Figure 1).

Le glissement aux joints de grains s'avère activé avec ou sans l'aide de glissements transgranulaires à 650°C pour l'alliage 718. Le René88DT ne présente pas de glissement intergranulaire à 650°C. L'intensité du glissement aux joints de grains dans l'alliage 718 s'avère sensible à la vitesse de déformation appliquée et entraîne une fissuration intergranulaire prématurée. Des analyses en coupes transverses des échantillons après déformation ont permis de mettre en évidence certains mécanismes relatifs aux déformations transgranulaires et intergranulaires observées en surface.

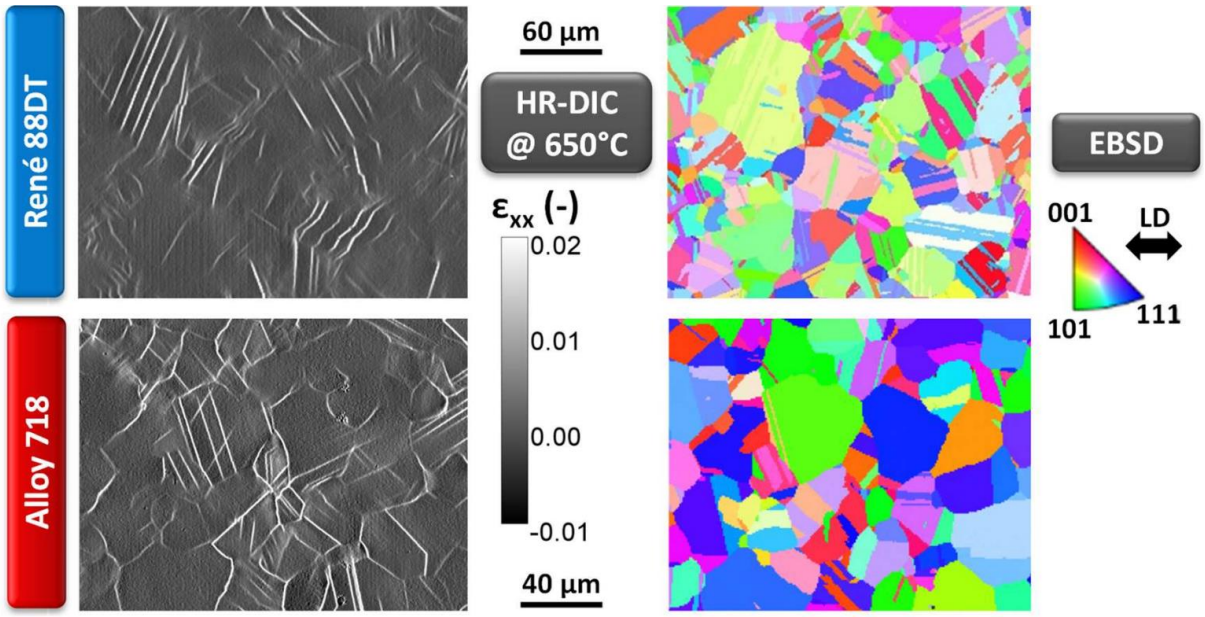


Figure 1 : Combinaison de cartes de déformation (HR-DIC) et de cartes EBSD pour documenter la distribution de la déformation dans le René 88DT et l'alliage 718 à 650°C à l'échelle de la microstructure.

Références

[1] Andrieu, E., Max, B., Viguier, B., "Fissuration intergranulaire assistée par l'oxydation dans l'alliage 718: Effets de la vitesse de déformation et de la température", AerospaceLab Journal, 9, 1-7 (2015).

[2] Soula, A., Renollet, Y., Boivin, D., Pouchou, J.-L., Locq, D., Caron, P., Bréchet, Y., "Analysis of high-temperature creep deformation in a polycrystalline nickel-base superalloy", Materials Science and Engineering: A, 510-511, 301-306 (2009).

[3] Carter, J.L.W., Kuper, M.W., Uchic, M.D., Mills, M.J., "Characterization of localized deformation near grain boundaries of superalloy René-104 at elevated temperature", Materials Science and Engineering: A, 605, 127-136 (2014).

[4] Stinville, J.-C., Echlin, M.P., Texier, D., Bridier, F., Bocher, P., Pollock, T.M., "Sub-grain scale digital image correlation by electron microscopy for polycrystalline materials during elastic and plastic deformation", Experimental mechanics, 56, 197-216 (2016).

[5] Stinville, J.-C., Echlin, M.P., Callahan, P.G., Miller, V.M., Texier, D., Bridier, F., Bocher, P., Pollock, T.M., "Measurement of strain localization resulting from monotonic and cyclic loading at 650◦ C in nickel base superalloys", Experimental Mechanics, 57, 1289-1309 (2017).

Modélisation de la micro-indentation pour l'identification des paramètres mécaniques de rupture de couches d'oxydes de fer

Pierre Montmitonnet[1], Victor Claverie-Burgué[1], Karim Inal[1], Alain Burr[1], Amico Settefrati[2], Michel Picard[2]

[1] Ecole des Mines de Paris, PSL, Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), CNRS UMR 7635, Sophia Antipolis*
[2] ArcelorMittal Global R&D Maizières-lès-Metz

Le décalaminage est une opération nécessaire sur les Trains à Bande à Chaud de laminage d'acier, pour éliminer périodiquement l'oxyde qui, trop épais, pourrait créer des défauts de surface très difficiles à corriger ultérieurement. Nous nous intéressons ici au décalaminage secondaire, entre le train ébaucheur et le train finisseur, par jet d'eau haute pression (150 bars).

Deux écoles s'affrontent : celle qui explique la fissuration et le décollement de l'oxyde par la pression d'arrêt du jet d'eau ou la force d'impact des gouttes d'eau, un pur effet de choc mécanique [1] ; et celle, que nous suivons, qui penche vers un effet thermo-mécanique : le refroidissement très brutal et très superficiel (le passage sous le jet d'eau, à une vitesse ≈ 2m/s, dure moins de 10^{-2}s) engendre des contraintes thermoélastiques qui écaillent l'oxyde. C'est sur cette base que nous avions, dès 2011, modélisé par éléments finis le décalaminage, en supposant la couche d'oxyde homogène, des contraintes de rupture de l'oxyde et de l'interface quelque peu arbitraires mais qui prenaient l'interface comme maillon faible [2]. Ces calculs mettaient en évidence une fissuration transverse périodique, supposée par choix de modélisation atteindre instantanément l'interface, et le décollement de l'oxyde en fin de processus par l'effet du moment résultant de la distribution de contrainte thermo-élastique.

Tout le monde s'accorde cependant sur le fait que le jet d'eau doit amener l'oxyde, de la wüstite essentiellement, dans son domaine de fragilité, en dessous de ≈700°C [3]. Cette limite dépend certainement des nuances, ce qui doit expliquer les difficultés plus ou moins grandes pour les décalaminer « proprement », c'est-à-dire en laissant un résidu d'oxyde le plus mince et le plus homogène possible.

C'est que des essais sur le pilote de décalaminage d'ArcelorMittal (Global R&D Maizières-lès-Metz) suggèrent que toute la couche d'oxyde n'est pas nécessairement éliminée. Cela peut signifier que du fait de la profondeur de pénétration thermique limitée et de l'extension du gradient de température, la contrainte critique n'est atteinte que jusqu'à une profondeur inférieure à l'épaisseur de l'oxyde. Quoi qu'il en soit, cela rééquilibre l'importance relative des fissurations dans l'oxyde et à l'interface, renforçant le besoin de déterminer les deux caractéristiques de rupture.

C'est l'objet des travaux présentés ici. Nous avons choisi l'indentation et une approche faisant dialoguer expérience et calcul. On sait en effet que lors de l'indentation d'une couche dure sur un substrat mou peuvent apparaître des fissures, tant normales aux surfaces qu'interfaciales [4]. Dans cet exposé, nous ne considèrerons que l'étude de la rupture à température ambiante pour montrer la mise en place de la méthodologie ; l'étude a été étendue ensuite aux températures caractéristiques du décalaminage dans le but de déterminer les conditions de la transition fragile-ductile. Nous prenons ici l'exemple d'un acier IF (Interstitial-Free), sachant que quelques essais ont aussi été menés sur d'autres nuances de difficultés de décalaminage variables, comme des aciers HSLA (High Strength Low Alloy).

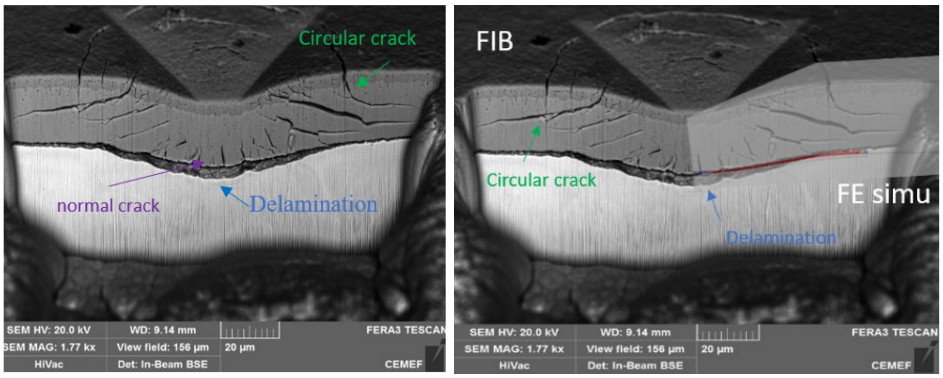
Nous avons bien retrouvé expérimentalement fissures de volume et fissures interfaiciales (figure 1a) : l'acier-substrat cède plastiquement le premier et entraîne en flexion l'oxyde environ 3 fois plus dur (mesures par micro-indentation sur coupe transverse). D'où des ruptures d'extrados des zones courbées :

- des fissures naissant sous l'indenteur, perpendiculaires à l'interface (« normal cracks »), qui ne peuvent être révélées que lors de la coupe par Focussed Ion Beam (FIB) car elles ne traversent pas l'oxyde, bloquées qu'elles sont par les contraintes compressives au contact de l'indenteur ;

- des fissures circulaires bien visibles de l'extérieur, naissant à la périphérie de l'indentation ; elles n'atteignent pas l'interface du fait des contraintes compressives de flexion dans la partie inférieure de la couche d'oxyde, d'où leur changement d'orientation bien marqué.

Ce sont ces mécanismes qui donnent la morphologie bien particulière de ces familles de fissures, que la simulation numérique explique bien. Quant au décollement interfacial que l'on observe figure 1a, l'analyse des contraintes à cette profondeur a montré que les composantes axiales étant toutes compressives, seule la contrainte de cisaillement σ_{12} peut l'expliquer : l'effort tranchant à la périphérie de l'indentation crée une bande de contrainte de cisaillement qui, à partir d'une certaine profondeur d'indentation (≈20% de l'épaisseur dans notre cas), atteint l'interface puis la balaie vers l'extérieur au fur et à mesure que le rayon de l'indentation croît, la « déboutonnant » ainsi continument, comme dans [5].

Sur cette base, des calculs éléments finis ont été menés avec Abaqus® (version implicite) pour identifier les paramètres d'un Cohesive Zone Model (CZM) pour les fissures interfaciales (figure 1b) et d'un modèle XFEM (eXtended Finite Element Method) pour les autres (pas illustré ici), en ajustant la position et la longueur des fissures observées expérimentalement. L'exposé présentera les résultats de ces identifications, qui pourront servir ultérieurement de données d'entrée à des calculs thermo-mécaniques de décalaminage. Il analysera aussi les potentialités de l'indentation et de ces méthodes numériques de mécanique de la rupture pour l'étude du décalaminage.



(a) *(b)*

Figure 1 : champ de contraintes et fissures d'indentation. (a) fissures de flexion et fissure interfaciale, coupe FIB sur indentation, oxyde de 26 µm d'épaisseur, indentation de 15 µm. (b) calcul CZM de la délamination interfaciale (zone rompue en rouge), contrainte critique : 100 MPa, énergie d'adhésion : 25 J/m^2.

Références

[1] Raudensky, M., Horak, A., Horsky, J., Pohanka, M. and Kotrbacek, P., "Hydraulic descaling improvement, findings of jet structure on water hammer effect", Revue de Métallurgie 104,2, 84-90 (2007).

[2] Zhang, M.H., Liu, B., Boréan, J.-L., and Montmitonnet, P., "oxide fracture mechanisms in descaling of steel strips on the Hot Strip Mill", in Proceedings of the 14th Int. ESAFORM Conf. on Material Forming, Esaform 2011, Queen's U. Belfast, Northern Ireland, UK, 27-29 Avril 2011, AIP Conf. Proc. 1353, 333-338.

[3] Krzyzanowski, M., Beynon, J.H., and Farrugia, D.C.J., Oxide Scale Behavior in High Temperature Metal Processing, Wiley-VCH, Weinheim, Allemagne (2010).

[4] Chai, H., and Lawn, B.R., "Fracture mode transitions in brittle coatings on compliant substrates as a function of thickness", Journal of Materials Research 19, 1752–1761 (2004).

[5] Xiao, Y., Shi, W., Wan, Q., and Luo, J., "Evaluation of failure properties of a DLC/steel system using combined nanoindentation and finite element approach", Diamond and Related Materials, 93, 159–167 (2019)

Identification des comportements mécaniques et électriques d'oxyde thermique de cuivre par nanoindentation-électrique

Morgan Rusinowicz[1], Fabien Volpi[1], Marc Verdier[1], Guillaume Parry[1], Muriel Braccini[1]

[1] *Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, 38000 Grenoble, France*

Dans différentes applications, la présence d'une couche d'oxyde à la surface d'un métal est soit recherchée sous forme d'une couche passive protectrice, soit subie et il s'agit alors de limiter son interaction avec l'application visée. La résistance mécanique de cette couche va donc être une notion clé quant à l'étude de ces systèmes, mais d'autres propriétés peuvent également entrer en ligne de compte telle que leurs propriétés fonctionnelles. Par exemple, le cuivre et ses oxydes (Cu_2O et CuO) sont largement étudiés pour leur comportement électronique les rendant particulièrement intéressant dans divers domaines tels que le photovoltaïque [1], la réduction électrocatalytique de CO_2 [2], les dispositifs flexibles [3], parmi d'autres.

Dans ce contexte, le présent travail a permis d'identifier les comportements à la fois mécaniques et électriques d'une couche d'oxyde cuivreux Cu_2O d'épaisseur 225 nm, obtenue par oxydation thermique à 200 °C sous air ambiant d'un substrat de cuivre OFHC (cf. Fig. 1a). Les réponses locales de ce système ont été suivies par une technique de nanoindentation instrumentée couplée à des mesures électriques fines, dite de « nanoindentation-électrique » : durant l'indentation, le substrat de cuivre est polarisé alors que le courant induit traversant la couche d'oxyde est mesuré à travers une pointe Berkovich conductrice d'électricité (cf. Fig. 1b). Les résultats expérimentaux d'indentation ont été traités à l'aide de simulations numériques menées par la méthode des éléments finis en vue d'une approche quantitative pour déterminer les propriétés mécaniques et électriques de Cu_2O (cf. Fig. 1c).

Concernant la réponse mécanique du système Cu_2O/Cu, le module d'élasticité du film d'oxyde a été déterminé à ≈ 22 GPa et son comportement plastique a été modélisé avec une surface de charge de Drucker-Prager. Par ailleurs, la couche d'oxyde s'est avérée avoir des effets sur la plasticité du substrat de cuivre : durant l'indentation, les dislocations glissantes dans le substrat métallique ne peuvent pas émerger librement à sa surface en raison de la couche d'oxyde se comportant comme une barrière impénétrable. Elles s'accumulent alors à l'interface couche/substrat, induisant un fort gradient de déformation plastique dans le cuivre et son durcissement (cf. Fig. 1d).

Concernant la réponse électrique du système Cu_2O/Cu, l'extraction de caractéristiques courant-tension a permis d'identifier le mécanisme de conduction électrique de l'oxyde comme étant de type Poole-Frenkel : les charges électriques injectées sont piégées par des défauts structuraux et doivent franchir une barrière énergétique Φ pour s'extraire de leur piège, soit participer à la conduction. La valeur de la barrière énergétique obtenue par les simulations numériques (cf. Fig. 1e) suggère que les défauts structuraux contrôlant le transport électrique dans Cu_2O sont des lacunes de cuivre piégeant les trous d'électron.

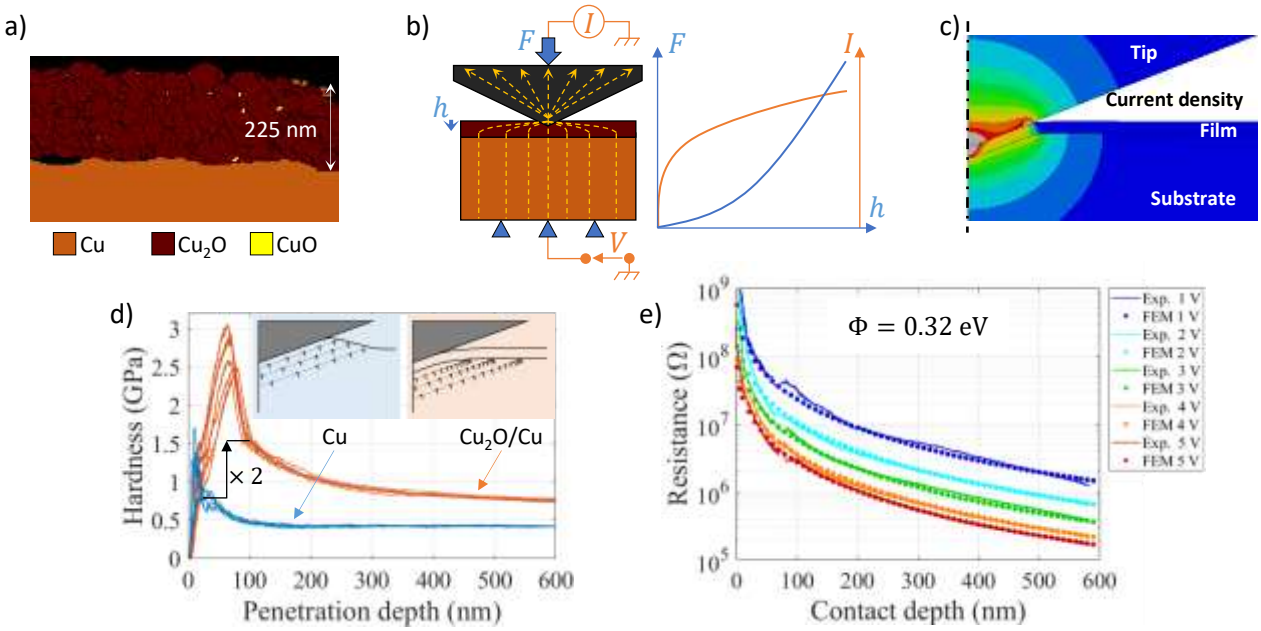


Figure 1 : (a) Cartographie de phases ACOM/TEM du système Cu_2O/Cu en coupe transverse. (b) Schéma de principe d'un essai de nanoindentation-électrique. (c) Distribution des lignes de courant obtenue par les simulations FEM. (d) Dureté du cuivre nu (bleu) et avec une couche d'oxyde à sa surface (orange) obtenue par nanoindentation. (e) Evolution de la résistance électrique de contact en fonction de la profondeur de contact : confrontation des résultats expérimentaux et numériques.

Références

[1] Zoolfakar, A. S., Rani, R. A., Morfa, A. J., O'Mullaned, A. P., Kalantar-zadeh, K., "Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications", Journal of Materials Chemistry C, 2, p. 5247-5270 (2014).

[2] Jugin, Z., Micaela, C., Katarzyna, B., "Facile synthesis of cubic cuprous oxide for electrochemical reduction of carbon dioxide", Journal of Materials Science, 56, p. 1255–1271 (2021).

[3] Abdelfatah, M., Ledig, J., El-Shaer, A., Wagner, A., Sharafeev, A., Lemmens, P., Mosaad, M.M., Waag, A., Bakin, A., "Fabrication and characterization of flexible solar cell from electrodeposited Cu2O thin film on plastic substrate", Solar Energy, 122, p. 1193–1198 (2015).

Relations entre microstructures de fabrication additive et propriétés en oxydation à haute température dans le cas de l'Inconel 625

Nicolas Ramenatte[1], Annabelle Vernouillet[2], Stéphane Mathieu[1], Aurélie Vande Put[2], Michel Vilasi[1], Daniel Monceau[2]

[1] Institut Jean Lamour, UMR7198, Université de Lorraine - CNRS, 2 allée André Guinier, BP 50840, 54 011, Nancy Cedex, France

[2] CIRIMAT, UMR 5085, Université de Toulouse - CNRS, INPT, ENSIACET, 4 allée Emile Monso, BP 44362, 31 030, Toulouse Cedex 4, France

La fabrication additive rend aujourd'hui possible la réalisation de pièces de géométries jusqu'ici inaccessibles, où les besoins en rectification sont faibles voire nuls, tout en limitant la quantité de matières premières mise en œuvre. En outre ils réduisent nettement le nombre d'étapes et de dispositifs nécessaires à la réalisation d'une pièce complexe.

Cette technologie a été mise en œuvre dans le projet FAIR (Fabrication additive pour intensification des réacteurs) soutenu par BPI France afin de concevoir des microréacteurs de vaporéformage. C'est dans ce cadre, qui sera précisé, que nous avons pu caractériser le comportement en oxydation de l'alliage Inconel 625 [1,2], un alliage à base nickel employé dans de nombreuses applications [3] pour sa faculté à conserver son intégrité dans des atmosphères corrosives. Les matériaux de l'étude ont été obtenus à partir de poudres par le procédé LBM (Laser Beam Melting).

Les processus répétés de fusion-solidification, propre à la métallurgie additive, peuvent mener d'une part à des microstructures particulières et d'autre part à des hétérogénéités compositionnelles et/ou de surface qui affectent les propriétés en oxydation. Le procédé LBM mène notamment à la formation de micro-ségrégations (Figure 1) en éléments lourds (Nb, Mo) qui peuvent difficilement être éliminées par traitement thermique. La composition même du matériau peut également être affectée par le procédé. La résistance à l'oxydation de ce matériau est mise en relief dans ce travail en comparant le comportement de l'Inconel 625 LBM à celui de la même nuance obtenue de manière conventionnelle (fonderie-forge)[1].

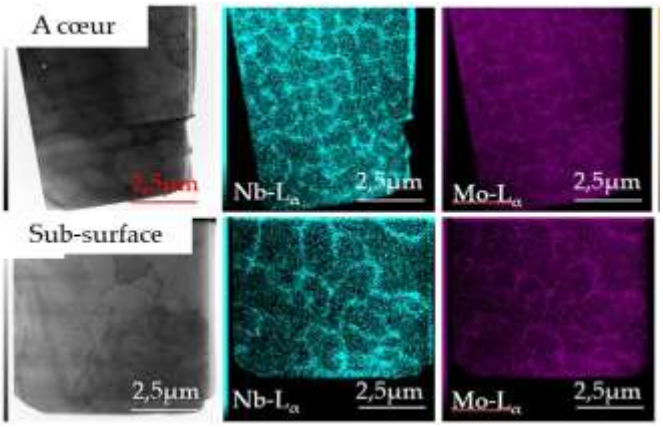


Figure 1 : Micro-ségrégations au sein de la microstructure de l'Inconel 625 obtenu par LBM [1]

Les vitesses de dégradation restent du même ordre de grandeur que celles observées pour le matériau conventionnel à 900°C sous air. Toutefois l'étude du comportement jusqu'à 1050°C révèle des différences notables qui seront présentées dans cet exposé. Ces développements seront complétés par les résultats récents de différents auteurs [4,5] qui ont évalué également le comportement en oxydation de cette nuance obtenue par fabrication additive.

Références

[1] Ramenatte, N., Vernouillet, A., Mathieu, S., Vande Put, A., Vilasi, M., Monceau, D., A comparison of the high-temperature oxidation behaviour of conventional wrought and laser beam melted Inconel 625, Corrosion Science 164 (2020) 108347

[2] Vernouillet, A., Vande Put, A., Pugliara, A., Doublet, S., Monceau, D., Metal Dusting of Inconel 625 obtaiend by laser beam melting : Effect of manufacturing process and hot isostatic treatment, Corrosion Science 174 (2020) 108 820

[3] Chyrkin, A. Huczkowski, P., Shemet, V., Singheiser, L., Quadakkers, W.J., Sub-scale depletion and enrichment processes during high temperature oxidation of the nickel base alloy 625 in the temperature range 900-1000°C, Oxidation of Metals 75 (2011) 143-166

[4] Chyrkin, A., Gunduz, K.O., Fedorova, I., Sattari; M., Visibile, A., Halvarsson, M., Froitzheim, J., Stiller, K.., High temperature oxidation behavior of additively manufactured IN625: Effect of microstructure and grain size. Corrosion Science 205 (2022) 110382

[5] Chyrkin, A., Nowak, W.J., *Gunduz, K.O., Fedorova, I., Sattari; M.,, Froitzheim, J., Halvarsson, M., Stiller, K., Intergranular oxidation of additively manufactured Ni-base alloy 625. Corrosion Science (2023) 111234*

Impact de la microstructure sur la durabilité à haute température de l'acier 316L élaboré par Selective Laser Melting

Ioana Popa, Corentin Siri, Sébastien Chevalier

Laboratoire ICB, CNRS – Université de Bourgogne Franche-Comté

Les procédés de Fabrication Additive (FA) permettent de mettre en forme des pièces de géométrie très complexe, en une seule étape, au plus près de leurs côtes finales et cela directement à partir d'un modèle 3D CAO. Malgré un nombre très important d'études portant sur la FA, très peu de travaux font état de la tenue à haute température des matériaux issus de ces procédés. Ce travail se focalise sur l'évaluation de l'impact du procédé Selective Laser Melting (SLM) sur la durabilité à haute température d'un des aciers commerciaux les plus utilisé dans l'industrie, l'acier inoxydable austénitique AISI 316L. La réactivité d'échantillons élaborés par SLM a été évaluée dans différentes conditions (atmosphère, température, exposition isotherme ou cyclique) et comparée à celle de l'acier 316L issu de la métallurgie conventionnelle, considéré comme référence.

L'acier SLM présente une meilleure résistance envers l'oxydation à haute température (700-1000°C) sous air dans toutes les conditions expérimentales étudiées. Ce meilleur comportement a été relié à un taux de Cr disponible à proximité de la couche d'oxyde suffisamment élevé pour maintenir la formation d'une couche protectrice de Cr_2O_3, contrairement au matériau conventionnel. Différentes hypothèses sont discutées afin d'expliquer la meilleure diffusion du Cr du volume vers la surface du matériau SLM. L'origine du meilleur comportement de l'acier SLM est identifiée dans sa microstructure, typique des procédés de FA par fusion laser. En effet, l'acier SLM contient un grand nombre de dislocations et de sous-joints de grains favorisant la diffusion. La présence de nano-inclusions d'oxyde a également un impact positif sur le comportement de l'acier SLM pendant de longues durées de vieillissement à haute température.

OXIDE SCALE MODELLING ON LOW CARBON STEELS: KINETICS CHARACTERIZATION AND FAILURE PREDICTION DURING HOT-DEFORMATION PROCESSES

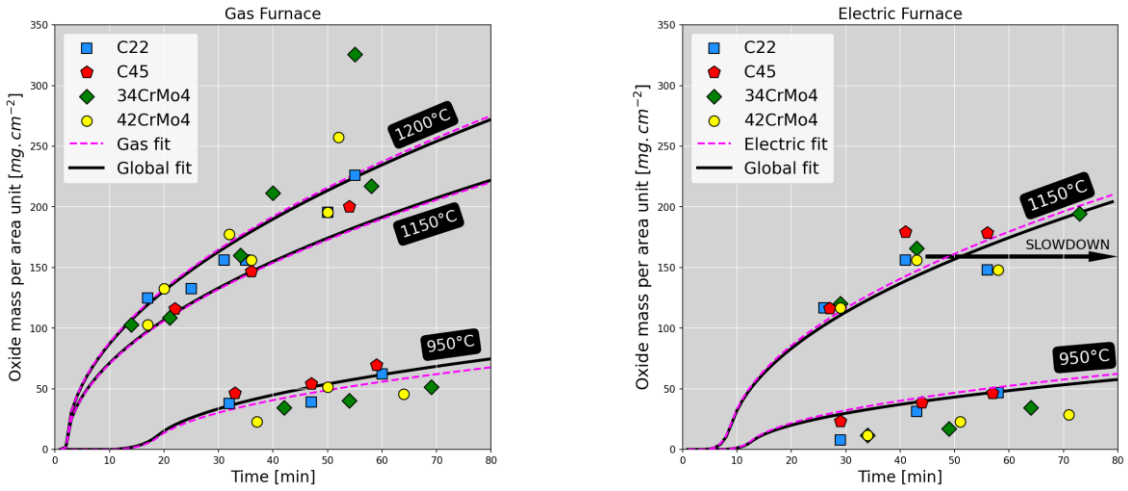
Marc Moreno[1], Patrice Lasne[1]

[1] Transvalor S.A., CS 40237 Biot, 06904 Sophia Antipolis–Cedex, France

Oxide scale growth is promoted on steel hot surfaces due to high temperatures and chemical interaction with air atmosphere. Growth kinetics models are extensively reported in literature. However, the great variability of the studied atmospheres (wetness, oxygen concentrations, etc) raises questions about the reliability of such models regarding the effective conditions found in industrial workshops.

Our first motivation was to survey the oxidation kinetics in real industrial conditions. For this purpose, different low-carbon low-alloyed steel grades have been chosen. Cylindrical specimens were prepared for heat treatments. Three holding temperatures (950 – 1150 – 1200°C) and various holding times were investigated. In addition, both Gas (methane) and Electric furnaces were utilized to study a possible influence of the furnace atmosphere on the oxidation kinetics. Gas furnace are assumed to enrich the ambient air with combustion products (carbon-rich) while the oxygen fluxes periodically lower or increase to control the combustion. In contrast, atmosphere in electric furnace is expected to remain close from ambient air.

Interrupted thermal holdings have permitted to collect data to calibrate the kinetics equations commonly reported in literature, for both type of furnaces. Non-treated samples were weighed before heat-treatment. At end of the thermal holdings, oxidized samples were shot-peened to remove the oxide scales and weighed again. The obtained mass difference reflects the mass of base metal which was transformed into oxide.



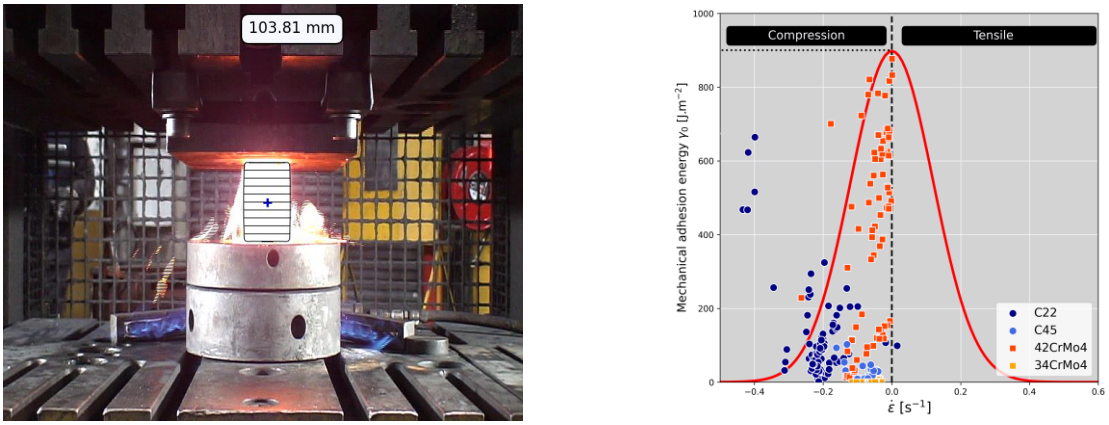
(a) (b)

Figure 1 : optical microscopy. Oxide layers obtained after treatments in gas (a) and electric (b) furnaces.

Our second motivation was to investigate the oxide scale failure during hot deformation and build a model to anticipate the tool wear. By performing numerous hot-compression tests (hydraulic press), the oxide failures were recorded using a high precision camera to capture the oxide break events. A method combining Image Analysis and Machine Learning has been developed to build a critical criterion which considers the billet surface expansion, and the shear stress at the metal / oxide interface.

Oxidation kinetics have been measured on various low-carbon low-alloyed steel grades during hot-compression of billets according to industrial conditions. Billets were heated to three temperatures and held for various durations. The mass of formed oxide has been determined by weighing the mass difference between the initial and the shot-peened billet (for oxide scale removal). Kinetics equations, seen in literature were calibrated using our experiments for different steel grades.

Secondly, numerous hot-compression tests (hydraulic press) were recorded using a high precision camera to capture the oxide failure events. A method combining Image Analysis and Machine Learning has been developed to build a critical criterion which considers the billet surface expansion speed, and the shear stress at the metal / oxide interface.



(a) (b)

Figure 2: (a) Image processing with AI assistance and (b) distribution of the estimated oxide layer adhesion energy as function of the strain rate

Références

[1] Sun W, Tieu AK, Jiang Z, Lu C. High temperature oxide scale characteristics of low carbon steel in hot rolling. Journal of Materials Processing Technology. Nov 2004;155-156:1307-12.

[2] Wagner C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals. Progress in Solid State Chemistry. 1975;10:3-16.

[3] Chen RY, Yuen WYD. Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen.

[4] Schütze M. Mechanical properties of oxide scales. Oxid Met. August 1995;44(1-2):29-61.

[5] Chandra-ambhorn S, Klubvihok N. Quantification of Adherence of Thermal Oxide Scale on Low Carbon Steel Using Tensile Test. Oxid Met. Febr 2016;85(1-2):103-25.

POSTERS

Implementation of a fully coupled thermo-chemo-mechanical approach in finite element code.

J. Sayet, T. Sayet

Univ. Orléans, LaMé (EA7494, Univ. Orléans, Univ. Tours, INSA CVL), France

julien.sayet@univ-orleans.fr, thomas.sayet@univ-orleans.fr

Most industrial applications are subjected to hard working conditions due to heat, chemical, and mechanical restrictions. Presently, the lack of a numerical tool that accounts for all the physics that occur is a serious barrier for many industrial processes such as steel and glass manufacturing, welding, nuclear fusion, and so on. Some fully coupled theories may be found in the literature [1–3]. Rambert & al. [4] created a numerical tool that accounts for temperature, transport, and mechanical but does not account for chemical processes.

The goal of this study is to implement a fully coupled numerical tool within the framework of an irreversible thermodynamic process for reactive porous multiphase materials using a user-defined element (UEL) subroutine. This work aims to adapt an existing finite element (C3D8T) of the Abaqus software in order to include new physics. Thus, inspired by the work of Chester [5], the stiffness matrix is expanded in order to account for the degrees of freedom related to chemistry. .

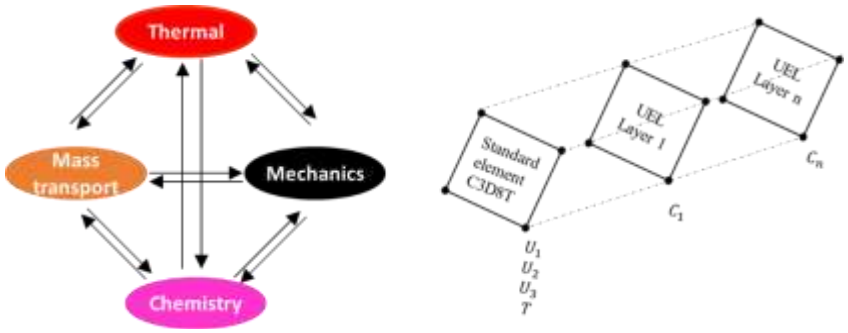


Figure 1: Implementation of the thermo-chemo-mechanical coupling using UEL subroutine.

References

[1] *Blond, E. Chapter 6 "Thermal, Chemical and Mechanical Couplings". In Corrosion of refractories: the Fundamentals (J. Poirier, ed.), göller Verlag, 2017.*

[2] *Hu, S., and Shen, S. "Non-Equilibrium Thermodynamics and Variational Principles for Fully Coupled Thermal–Mechanical–Chemical Processes." Acta Mechanica, Vol. 224, No. 12, 2013, pp. 2895–2910. https://doi.org/10.1007/s00707-013-0907-1.*

[3] *Lemaitre, J., Chaboche, J.-L., Benallal, A., and Desmorat, R. Mécanique des matériaux solides (3e édition) - Jean Lemaitre, Jean-Louis Chaboche, Ahmed Benallal, Rodrigue Desmorat - Dunod - Grand format - Dalloz Librairie PARIS. 2020.*

[4] *Rambert, G., Jugla, G., Grandidier, J.-C., and Cangemi, L. "A Modelling of the Direct Couplings between Heat Transfer, Mass Transport, Chemical Reactions and Mechanical Behaviour. Numerical Implementation to Explosive Decompression." Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 37, No. 4, 2006, pp. 571–584. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.021.*

[5] *Chester, S. A., Di Leo, C. V., and Anand, L. "A Finite Element Implementation of a Coupled Diffusion-Deformation Theory for Elastomeric Gels." International Journal of Solids and Structures, Vol. 52, 2015, pp. 1–18. https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2014.08.015.*

Résistance à la combustion des pièces métalliques fines

Samy TOUZOUIRT[1], Morgan DAL[2], Frédéric COSTE[3], Nicolas GALIENNE[4], Martina RIDLOVA[5]

[1] *Air liquide et PIMM*
[2] *PIMM*
[3] *PIMM*
[4] *Air liquide*
[5] *Air liquide*

Résumé :

La présence d'oxygène dans les installations composées de métaux peut influencer leur inflammabilité [1], ce qui engendre des allumages de combustion assez fréquents. Différentes études ont été faites dans le but de caractériser cet allumage, afin de classer les métaux selon leur degré d'inflammabilité, et minimiser le risque d'accidents [2], ce qui a conduit à la création du test normalisé Promoter Ignition Test (Allumage pyrotechnique ASTM/NASA).

Cette thèse traitera de plusieurs aspects de cette problématique, et aura comme objectifs :

- D'une part, d'aboutir avec l'appui technique de l'équipe laser du PIMM et d'Air Liquide à une installation de type PIT allumé par Laser sous pression inspirée par la méthode de test standard ASTM G124 (allumage d'un barreau par sa partie inférieure ; suivie de sa combustion [3]) qui fournira les données expérimentales pour les géométries de barreaux fins qui seront utilisées pour valider les modèles numériques.

- D'autre part, de développer un modèle complet d'allumage et de propagation de la combustion sous oxygène, d'abord dans une configuration d'un barreau de faible section composé d'un corps pur (fer), puis avec l'addition d'éléments d'alliage (fer + nickel, chrome et d'autres) et sa validation expérimentale sur des matériaux d'ingénierie base fer, nickel ou cuivre. Ces essais de validations seront réalisés avec le soutien du personnel académique.

- De caractériser la diffusion de l'oxygène en s'appuyant sur des expériences élémentaires (gouttes osées) dédiées couplées à des techniques d'identification de paramètres (méthodes inverses).

Abstract :

The presence of oxygen in metal installations can influence their flammability [1], which leads to frequent combustion ignitions. Various studies have been done to characterize this ignition, in order to classify metals according to their degree of flammability, and to minimize the risk of accidents [2], which led to the creation of the standardized Promoter Ignition Test (ASTM/NASA Pyrotechnic Ignition Test).

This thesis will deal with several aspects of this problem, and will have as objectives :

- On the one hand, to achieve with the technical support of the PIMM laser team and Air Liquide a PIT type installation ignited by Laser under pressure inspired by the standard ASTM G124 test method (ignition of

a rod by its lower part ; followed by its combustion [3]) which will provide the experimental data for the thin rod geometries that will be used to validate the numerical models.

- On the other hand, to develop a complete model of ignition and combustion propagation under oxygen, first in a configuration of a thin bar composed of a pure body (iron), then with the addition of alloying elements (iron + nickel, chromium and others) and its experimental validation on iron, nickel or copper based engineering materials. These validation tests will be carried out with the support of academic staff.

- To characterize the diffusion of oxygen by relying on elementary experiments (daring drops) coupled with parameter identification techniques (inverse methods).

Références

[1] Muller, Maryse. (2013). Etude du processus d'initiation par laser de la combustion d'un alliage métallique sous atmosphère d'oxygène.

[2] Shao, L.; Xie, G.; Zhang, C.; Liu, X.; Lu, W.; He, G.; Huang, J. Combustion of Metals in Oxygen-Enriched Atmospheres. Metals 2020, 10, 128. https://doi.org/10.3390/met10010128

[3] ASTM. ASTM G124 Standard Test Method for Determining the Burning Behavior of Metallic Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres, Annual Book of ASTM Standards; ASTM Int.: West Conshohocken, PA, USA, 2010.