

NNT : 2012 EMSE 0664

## THÈSE

présentée par

André NICOLAS

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

### ETUDE DE L'EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DU SUBSTRAT LORS DE L'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE DES ALLIAGES MODELE Ni-Cr A FAIBLE TENEUR EN CHROME ET DE L'ALLIAGE MODELE Ni-16Cr-9Fe

Soutenance prévue à Saint ETIENNE, le 11 octobre 2012 à 14h30

#### Membres du jury

Président :	Yves WOUTERS	Professeur, UJF, Grenoble
Rapporteurs :	Gilles BONNET	Professeur, Université de La Rochelle, La Rochelle
	Patrice BERTHOD	Maitre de conférences, Univ. Henri Poincaré, Nancy
Examineur :	Clara DESGRANGES	Ingénieur, CEA de Saclay, Saclay
Directeur de thèse :	Krzysztof WOLSKI	Directeur de recherche, EMSE, Saint Etienne
Co-encadrant de thèse:	Eric FEULVARCH	Maitre de conférences, ENISE, Saint Etienne
Partenaire industriels:	Edwige AUBLANT	Ingénieur, AREVA, Centre Technique du Creusot
	Philippe GILLES	Expert, AREVA, La Défense

**Spécialités doctorales :**  
 SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCÉDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**  
 K. Wolski, Directeur de recherche  
 S. Drapier, professeur  
 F. Gruy, Maître de recherche  
 B. Guy, Directeur de recherche  
 D. Graillot, Directeur de recherche  
 O. Roustant, Maître-assistant  
 O. Boissier, Professeur  
 J.C. Pinoli, Professeur  
 A. Dolgui, Professeur  
 Ph. Collot, Professeur

**EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	Fayol
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	Fayol
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	Fayol
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image, Vision, Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	Fayol
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Sciences de la terre	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	Fayol
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR		SMS
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR 2	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA		Fayol
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	Fayol
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
KERMOUCHE	Guillaume	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
GUSSAROV Andrey	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE

**Glossaire :**  
 PR 0 Professeur classe exceptionnelle Ing. Ingénieur  
 PR 1 Professeur 1<sup>ère</sup> classe MCF Maître de conférences  
 PR 2 Professeur 2<sup>ème</sup> classe MR(DR2) Maître de recherche  
 PU Professeur des Universités CR Chargé de recherche  
 MA(MDC) Maître assistant EC Enseignant-chercheur  
 DR Directeur de recherche IGM Ingénieur général des mines

**Centres :**  
 SMS Sciences des Matériaux et des Structures  
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels  
 FAYOL Institut Henri Fayol  
 CMP Centre de Microélectronique de Provence  
 CIS Centre Ingénierie et Santé

---

## Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire Claude Goux (LCG) de l'École nationale supérieure des Mines de Saint Etienne (EMSE) et au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) dans l'enceinte de l'École Nationale d'Ingénieur de Saint Etienne (ENISE) en partenariat avec la société AREVA NP et son département Corrosion-Chimie du Centre Technique du Creusot.

Je remercie en premier lieu les deux personnes qui m'ont encadré dans la réalisation de cette thèse pour le travail et leurs apports respectifs au cours de ces trois années : Monsieur Krzysztof Wolski, qui a réussi à me transmettre les connaissances métallurgiques et expérimentales nécessaires au développement de cette thèse, qui a mis des ressources importantes à ma disposition et qui s'est investi pleinement dans ce projet et Monsieur Eric Feulvarch qui a réalisé un travail de qualité sur le développement numérique du modèle et qui m'a permis de progresser dans le travail de ma thèse.

Je remercie grandement Monsieur le Professeur Yves Wouters pour avoir accepté d'assurer la présidence de mon jury de thèse. Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Gilles Bonnet et Monsieur Patrice Berthod qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Monsieur Philippe Gilles de m'avoir fourni les moyens de réaliser cette thèse dans d'excellentes conditions et Madame Edwige Aublant pour avoir assuré la liaison scientifique avec le département Corrosion-Chimie du centre technique du Creusot et pour avoir participé activement à la rédaction des articles découlant de cette thèse. Je remercie Madame Clara Desgranges pour sa participation à plusieurs réunions de travail sur les développements des codes numériques d'oxydation et pour avoir exposé dans les moindres détails le développement du code « EKINOX ».

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel des laboratoires pour m'avoir fourni les conseils, le matériel et l'aide nécessaire qui m'ont permis de réaliser un travail de qualité au cours de ma thèse. Je remercie en particulier Monsieur Max Boudes qui m'a fourni une aide substantielle au commencement de

---

mon travail de thèse pour comprendre, analyser et réaliser le travail expérimental de cette thèse et Monsieur Vincent Barnier pour son travail remarquable sur les analyses chimiques d'extrême surface. Je remercie également Monsieur Gilles Blanc pour ses conseils et son travail sur le polissage et la microscopie optique. Une pensée particulière va également à Monsieur Paul Jouffrey, aujourd'hui à la retraite, pour son expérience et son travail sur la microscopie électronique à balayage.

Je remercie personnellement tous les doctorants qui m'ont côtoyé au cours de ces trois années de thèse pour leur sympathie, leur discussion et leur aide. Je peux d'ailleurs les appeler aujourd'hui mes amis, qu'ils sachent qu'ils peuvent compter sur moi autant que j'ai compté sur eux. Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé, compris et soutenu sur le plan personnel : ma famille et mes amis.

---

---

« Si l'enfant savait que la lumière est feu, il n'aurait plus jamais froid », Oma  
Dessala.

## Sommaire

Remerciements .....	1
Sommaire.....	4
Introduction.....	8
1. Contexte .....	8
2. Objectif de la thèse.....	10
3. Eléments de langage.....	11
a. Oxydation nodulaire ou en couche compacte et croissance cationique ou anionique .....	11
b. Les différentes constantes d'oxydation.....	13
c. Constante d'équilibre, produit de solubilité et pression de dissociation 15	
Chapitre I. Bibliographie .....	16
1. Description de l'oxydation nodulaire des alliages chromino-formeurs ...	18
2. Description de l'oxydation en couche compacte du chrome .....	22
a. Détermination de l'évolution de la constante d'oxydation en fonction de la teneur en chrome .....	22
b. Description des couches d'oxyde formées sur les alliages base nickel fortement alliés .....	24
c. Evolution du profil d'appauvrissement de chrome dans les alliages base nickel fortement alliés.....	25
d. Cavitation dans les alliages base nickel à forte teneur en chrome .....	28
3. Les modèles numériques de diffusion-oxydation.....	30
a. Modèles à l'échelle atomique.....	30
b. Modèle EKINOX.....	30
c. Modèle Dictra .....	31
d. Modèle de Fortunier <i>et al.</i> [For95] .....	32
e. Modèle de Huin <i>et al.</i> [Hui05] et de Feulvarch <i>et al.</i> [Feu09].....	32

---

---

f. Modèle de Feulvarch [Feu09].....	33
4. Conclusions.....	33
Chapitre II. Méthodes expérimentales .....	35
1. Matériaux.....	35
a. Compositions chimiques.....	35
b. Microstructures .....	36
c. Préparation des échantillons.....	37
2. L'oxydation des matériaux étudiés .....	38
a. Type d'oxydation .....	38
b. Type de refroidissement.....	39
3. Techniques de caractérisation.....	40
a. L'analyse thermogravimétrique .....	40
b. La microscopie optique.....	41
c. La microscopie électronique à balayage et l'analyse chimique par dispersion d'énergie (EDX) .....	42
d. La spectrométrie par électrons Auger .....	45
4. Les analyses d'images .....	48
a. L'analyse d'image de l'oxydation nodulaire du chrome .....	48
b. L'analyse d'image de la cavitation sur les longues durées d'oxydation	50
Chapitre III. Oxydation nodulaire des alliages Ni-xCr .....	54
1. Le modèle de Wagner [Wag59].....	56
2. Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel... 66	
3. Modélisation numérique de l'oxydation interne [Feu09].....	72
4. Détermination du critère de transition entre l'oxydation nodulaire et l'oxydation en couche compacte des alliages base nickel chromino-formeurs ....	78
5. Conclusions.....	80
Chapitre IV. L'oxydation en couches compactes de l'alliage modèle Ni-16Cr- 9Fe à 950°C	82
1. Le modèle d'oxydation en couche compacte de Wagner.....	87

---

2.	Etude de l'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C.....	91
a.	Les analyses thermogravimétriques .....	91
b.	Analyses MEB sur l'échantillon ATG.....	93
c.	Analyse EDX sur l'échantillon ATG .....	96
d.	Analyses de l'épaisseur d'oxyde de chrome sur divers temps d'oxydation.....	97
e.	Conclusion.....	99
3.	L'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C pendant 10 heures	100
a.	Obtention du profil de concentration en chrome « classique » par analyses MEB / EDX.....	100
b.	Etude du profil de concentration en chrome à partir d'analyses de surface de type AES.....	103
c.	Assemblage des profils de concentration en chrome.....	106
d.	Comparaison du profil analytique de Wagner avec le profil expérimental de concentration en chrome.....	108
e.	Conclusion.....	113
4.	Etude des cavités formées lors d'oxydation de longues durées.....	114
	Conclusion.....	119
5.	Etude du point d'inflexion sur les profils de concentration en chrome après les oxydations de différentes durées à 950°C .....	120
a.	Les profils de concentration des espèces pour 100, 1000 et 5000 heures	121
b.	Etude de la partie wagnérienne .....	124
c.	Etude de la partie non-wagnérienne.....	127
d.	Conclusion.....	128
6.	Interprétation de la cavitation et de l'appauvrissement en chrome .....	129
a.	Interprétation des profils de concentration des espèces en fraction volumique à partir des profils de concentration de cavités.....	129
b.	Interprétation de la cavitation .....	133

---

---

7. Conclusions.....	154
Conclusions et Perspectives.....	156
1. Conclusions.....	156
2. Perspectives.....	156
Bibliographie.....	159
Annexe 1 : « Analyse de l'écaillage et de la déchromisation à l'interface oxyde/alliage modèle Ni-16Cr-9Fe » [Nic11a].....	166
Annexe 2 : “Auger electron spectroscopy analysis of chromium depletion in a model Ni–16Cr–9Fe alloy oxidized at 950 °C” [Nic11b].....	166
Annexe 3 : “The transition from internal to external oxidation of Ni - X wt.% Cr at 950°C » [Nic12].....	166
Annexe 4 : “Chromium depletion and voids nucleation during the Oxidation of Ni-16Cr-9Fe Model Alloy at 950°C” texte révisé pour acceptation dans Oxidation of Metal.....	166

# Introduction

## 1. Contexte

Les réacteurs à eau pressurisée (REP) ont subi un phénomène de corrosion sous contrainte au niveau des tubes de leurs générateurs de vapeur (GV) à cause de la sensibilité à la corrosion sous contrainte en milieu aqueux de l'alliage les constituant. C'est pourquoi, l'alliage 600, choisi à l'origine comme le matériau des tubes des GV, a été énormément étudié depuis les années 60. De nombreuses études expérimentales ont été menées pour identifier les mécanismes à l'origine de ce type de corrosion sous contrainte. Elles ont conduit à la mise en place de nombreux modèles phénoménologiques pour interpréter le phénomène régissant la détérioration de l'alliage 600 des tubes de GV des REP. Néanmoins, aucun de ces modèles n'a permis d'apporter une conclusion définitive au problème industriel de la société AREVA. Depuis, l'alliage 690, alliage à base de nickel contenant 30% pds de chrome, a remplacé l'alliage 600 dans les GV des REP. Cet alliage est réputé pour son insensibilité à la corrosion sous contrainte. Néanmoins, compte-tenu de sa relative faible durée de mise en service, il reste difficile d'affirmer sa totale insensibilité pour des temps de fonctionnement de 60 ans. En effet, la corrosion sous contrainte des alliages base nickel en milieu REP est un mécanisme lent qui peut conduire à la fissuration pour des temps relativement longs (quelques années à quelques dizaines d'années). Cela la rend difficile à identifier pour les alliages résistants.

Le projet d'Areva NP est, à long terme (ordre de grandeur de la dizaine d'années), de développer une approche numérique de l'oxydation, de la corrosion puis de la corrosion sous contrainte des alliages base nickel en milieu REP (réacteur à eau pressurisée). Dans ce cadre, il s'agit également d'améliorer la compréhension des mécanismes mis en jeu et de déterminer leur importance relative pour le rallongement des durées de mise en service.

« La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique en tension (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. La contrainte peut être d'origine résiduelle (cintrage,

---

---

écrouissage, laminage à froid, ...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ... » [Wik12].

De nombreux modèles mécaniques sont déjà implémentés dans le code commercial « Systus » qui est le logiciel qui fait référence pour la société AREVA : certaines justifications ne peuvent être réalisées que par ce code de calcul. De plus, de nombreuses modélisations sont et ont été développées par AREVA NP afin de déterminer les contraintes résiduelles induites par la mise en forme, par l'histoire thermique et par les conditions d'utilisation des alliages base nickel en milieu REP.

Le logiciel « Systus » est un logiciel de calcul par éléments finis implicite développé pour réaliser des études thermomécaniques. Un modèle d'oxydation a le mérite d'exister dans le logiciel « Systus » bien que celui-ci utilise pour base le modèle de Johnson-Mehl-Avrami développé pour la cristallisation des alliages. Ce modèle suppose que les réactions thermodynamiques se produisent dans le volume. Or, le travail de la communauté de la cinétique hétérogène indique clairement que les mécanismes réactionnels entre une phase solide et une phase gazeuse ou liquide sont des mécanismes interfaciaux qui peuvent d'ailleurs être instantanés lors, par exemple, de la croissance parabolique des produits de corrosion. Le modèle développé dans le logiciel ne peut donc pas convenir à notre modélisation.

Feulvarch *et al.* [Feu09] ont récemment développé un modèle d'oxydation nodulaire pour les milieux dilués à faible concentration en élément oxydable. Ce modèle a été développé dans le logiciel « Systus » avec l'objectif de diminuer au maximum le temps de calcul tout en assurant une très bonne convergence des résultats numériques.

Cette thèse s'est déroulée dans le contexte du développement du modèle numérique d'oxydation par E. Feulvarch de l'ENISE. La première étape de ce développement, aujourd'hui achevée, a été de pouvoir modéliser l'oxydation nodulaire des alliages concentrés jusqu'à la transition entre oxydation nodulaire et oxydation en couche compacte. La deuxième étape, à venir, est d'étendre ce modèle au cas d'oxydation en couches compactes, comme c'est le cas pour l'oxydation des alliages 600 / 690.

## 2. Objectif de la thèse

L'objectif de cette thèse a été de fournir des données fiables d'oxydation dans les deux régimes : celui de l'oxydation nodulaire et celui de la formation des couches d'oxydes compacts, ceci afin de pouvoir valider le bon fonctionnement du modèle numérique. Afin de lever tout doute sur l'influence des éléments mineurs, nous avons choisi d'utiliser un alliage modèle Ni-16Cr-9Fe (pourcentages massiques) qui est l'équivalent de l'alliage 600. De plus, les phénomènes d'écrouissage ne pouvant pas être modélisés dans l'état actuel du développement du modèle, nous avons choisi de travailler à 950°C sur des structures recristallisées à gros grains. Ce double choix de travailler sur un alliage modèle à 950°C offre l'avantage de pouvoir utiliser diverses techniques d'analyses microstructurales : microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie optique, analyse d'image, ..., et chimique : « Analyse dispersive en énergie » (EDX), spectrométrie Auger, ..., dans leur domaine de fiabilité. Ces techniques ont notamment été utilisées pour caractériser le dommage dans le substrat et déterminer les profils d'appauvrissement en chrome. Le cadre théorique de ce travail a été donné par les modèles analytiques de Wagner pour l'oxydation nodulaire et pour l'oxydation en couche compacte.

Une revue bibliographique des mécanismes d'oxydation des alliages modèles base nickel chromino-formeurs est présentée dans le premier chapitre de cette thèse.

La description méthodologique des essais expérimentaux réalisés au cours de cette thèse sur l'oxydation à haute température des alliages base nickel chromino-formeurs est explicitée dans le second chapitre de cette thèse.

Le troisième chapitre se concentre sur l'oxydation nodulaire à la fois du point de vue expérimental, analytique et numérique. Ce chapitre s'attache à déterminer l'ensemble des données expérimentales nécessaires à la modélisation de l'oxydation nodulaire du chrome que cela soit de manière analytique ou de manière numérique. Il permet de conclure sur une très bonne adéquation entre le modèle analytique de Wagner que nous avons enrichi, les résultats expérimentaux et le modèle numérique implémenté dans Systus. Le modèle numérique implémenté dans Systus a également été enrichi, ce qui lui permet de balayer plus largement le spectre des nuances à base nickel formant des oxydes nodulaires de chrome. De plus, un critère

---

---

de transition de l'oxydation nodulaire vers l'oxydation en couche compacte est clairement établi et permet de déterminer la limite des modèles analytiques et numériques d'oxydation nodulaire.

Le chapitre IV va au-delà des développements actuels du modèle numérique en s'intéressant à l'oxydation en couche compacte de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe, base de l'alliage 600. Il permet de mettre en évidence la capacité de validation du modèle numérique via les profils de déchromisation. Il souligne également la nécessité de prendre en compte les flux de lacunes et la formation des cavités dans la zone déchromée. Il démontre l'interaction entre le processus de diffusion du chrome et le processus d'évolution des cavités formées à partir de ces lacunes. Il permet de conclure sur le mécanisme responsable de l'injection des lacunes, et ainsi, il ouvre la voie à l'implémentation de l'ensemble des mécanismes générant l'oxydation en couche compacte à partir des résultats expérimentaux quantitatifs.

Enfin, les conclusions et les perspectives soulignent l'intérêt d'un travail collaboratif à l'interface approche expérimentale / développement des modèles numériques. Elles démontrent l'importance du travail expérimental pour l'implémentation d'un code de calcul numérique fiable et robuste. Elles montrent l'ensemble des avancées réalisées sur la thématique et justifient les travaux expérimentaux et numériques à venir.

### **3. Éléments de langage**

L'étude de l'oxydation à haute température nécessite une clarification de la terminologie adoptée dans la suite de cette thèse. Nous avons choisi d'utiliser une terminologie limitant au maximum les confusions possibles.

#### **a. Oxydation nodulaire ou en couche compacte et croissance cationique ou anionique**

L'oxydation nodulaire est un type d'oxydation qui se développe dans le volume de l'alliage suite à la pénétration et à la diffusion de l'oxygène dans l'alliage. L'oxydation nodulaire forme des petits amas d'oxyde de forme plus ou moins nodulaire. Elle est aussi appelée oxydation interne à cause de son développement à l'intérieur de l'alliage.

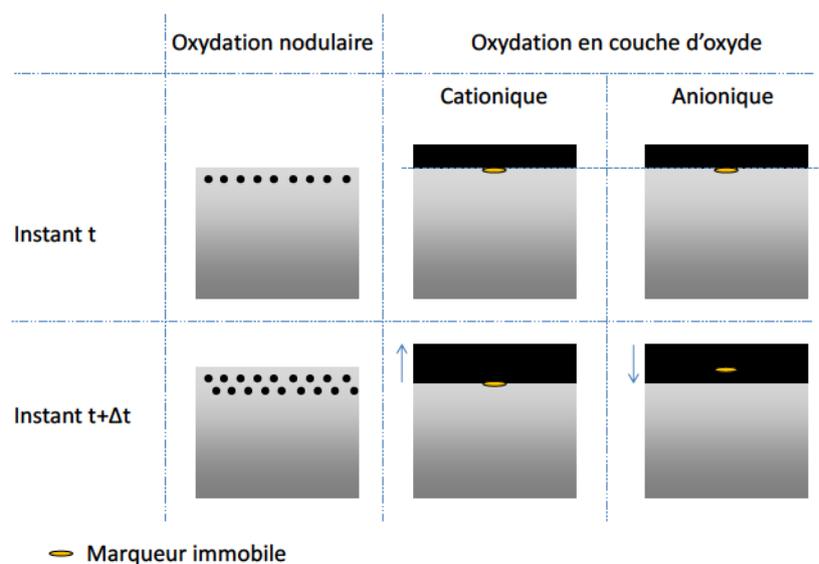
Comme son nom l'indique, l'oxydation en couche compacte correspond à une configuration dans laquelle les oxydes forment un film d'oxyde compact à la surface de l'alliage. Ce type d'oxydation peut également être appelé oxydation externe.

La terminologie oxydation externe / oxydation interne ne sera pas utilisée dans la suite de ce document à cause d'une confusion possible avec les modes de croissance de l'oxyde en couche compacte.

La croissance de l'oxyde en couche compacte peut se faire par deux types de mécanismes : un mécanisme anionique induit par la mobilité des ions oxygène et un mécanisme cationique induit par la mobilité des ions métalliques.

La croissance cationique est également appelée croissance externe et la croissance anionique est également appelée croissance interne dans le domaine de la cinétique hétérogène. Cela s'explique par l'évolution de l'interface gaz / oxyde qui fait croître physiquement la couche d'oxyde vers l'extérieur du solide dans le cas cationique et par l'évolution de l'interface oxyde / alliage qui fait croître la couche d'oxyde vers l'intérieur du solide dans le cas anionique.

Un schéma résumant les deux types d'oxydation et les deux types de croissance pour l'oxydation en couche compacte est donné dans la Figure 1.



**Figure 1 : Comparaison oxydation nodulaire / oxydation en couche compacte et oxydation en couche compacte à croissance cationique / croissance anionique.**

---

## b. Les différentes constantes d'oxydation

La plupart des oxydations des alliages en couche compacte ont une croissance de type parabolique qui peut être caractérisée par différentes constantes d'oxydation paraboliques décrites par l'équation suivante :

$$\text{Équation 1 : } \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\Delta x_{\text{métal}}}{dt} = \frac{k_c \text{ métal}}{\Delta x_{\text{métal}}} \rightarrow \Delta x_{\text{métal}} = \sqrt{2k_c \text{ métal} t} \\ \frac{d\Delta x_{\text{oxyde}}}{dt} = \frac{k_c \text{ oxyde}}{\Delta x_{\text{oxyde}}} \rightarrow \Delta x_{\text{oxyde}} = \sqrt{2k_c \text{ oxyde} t} \\ \frac{\Delta g}{S} = \sqrt{k_p t} \end{array} \right.$$

$\Delta x_{\text{métal}}$  est l'épaisseur de métal consommé lors d'une oxydation de durée  $t$  (m).  $k_c \text{ métal}$  est la constante d'oxydation de l'épaisseur de métal consommé ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).  $t$  est le temps (s).  $\Delta x_{\text{oxyde}}$  est l'épaisseur d'oxyde produit lors d'une oxydation de durée  $t$  (m).  $k_c \text{ oxyde}$  est la constante d'oxydation de l'épaisseur d'oxyde ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).  $\Delta g$  est la prise de masse de l'échantillon lors d'une oxydation de durée  $t$  (g).  $S$  est la surface de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ).  $k_p$  est la constante d'oxydation la prise de masse de l'échantillon ( $\text{g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

La constante  $k_p$  ( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est la constante de référence pour les mesures effectuées par analyses thermogravimétriques (ATG, voir le chapitre « Méthodes expérimentales »). Elle est donc fréquemment utilisée par la communauté de la cinétique hétérogène pour décrire l'évolution de l'oxydation des alliages.

La constante  $k_c \text{ oxyde}$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est la constante de référence pour les mesures d'épaisseurs de couches d'oxydes réalisées par diverses techniques de microscopie sur des coupes transverses des échantillons oxydés. Elle est souvent préférée par la communauté des métallurgistes.

La constante  $k_c \text{ métal}$  a été introduite de manière théorique par Wagner [Wag52]. En pratique, cette constante n'est jamais déterminée expérimentalement, mais sa signification physique explicite (épaisseur de substrat transformé en oxyde) en fait une grandeur très utilisée dans la description des profils de déchromisation. Cette constante est la constante de référence pour la description de l'évolution de la sous-couche de l'alliage lors de son oxydation.

La constante  $k_{c\text{ métal}}$  est souvent obtenue à partir de  $k_{c\text{ oxyde}}$  et du rapport de Pilling-Bedworth de l'oxyde. Il faut néanmoins être conscient que cela suppose que les lacunes produites par les mécanismes d'oxydation dans l'alliage, en particulier dans le cas cationique, sont annihilées à l'interface oxyde / alliage. La compacité des couches d'oxydes produites est usuellement évaluée à partir du rapport de Pilling-Bedworth (RPB) : 2,06 dans le cas du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Bir06]. Ce coefficient correspond au rapport du volume d'oxyde formé sur le volume des éléments oxydables nécessaires à la formation de cet oxyde.

Ces différentes constantes paraboliques sont reliées les unes aux autres par la masse volumique de l'oxyde, les coefficients stœchiométriques de l'oxyde et par le rapport de Pilling-Bedworth de l'oxyde (pour la chromine : à basse température 2,06 [Bir06] et 1,85 à 950°C [Mou80]). À partir de l'analyse dimensionnelle, on obtient les équations de passage d'une constante à l'autre suivantes :

$$\text{Équation 2 : } \begin{cases} k_p = \left(\frac{1}{3} \frac{M_o}{M_{\text{Cr203}}} \rho_{ox}\right)^2 \times 2k_{c\text{ oxyde}} \\ \text{chromine : } k_p = 2 \left(\frac{1}{3} \frac{15,999}{151,989} 5,2\right)^2 k_{c\text{ oxyde}} = 0,067 k_{c\text{ oxyde}} \end{cases}$$

$\rho_{ox}$  est la masse volumique de l'oxyde.  $M_X$  est la masse molaire du composé  $X$ .

$$\text{Équation 3 : } \begin{cases} k_{c\text{ oxyde}} = \text{RPB}^2 \times k_{c\text{ métal}} \\ \text{chromine : } k_{c\text{ oxyde}} = (1,85)^2 k_{c\text{ métal}} = 3,4k_{c\text{ métal}} \end{cases}$$

La constante  $k_{c\text{ métal}}$  a été choisie comme élément de comparaison dans la suite de ce chapitre. Ce choix a été réalisé afin de pouvoir directement utiliser le modèle analytique de Wagner d'oxydation en couche compacte [Wag52].

Dans le cas de la chromine pure,  $k_{c\text{ métal}} = 4,2 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Tsa96],  $k_{c\text{ oxyde}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_p = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ .

---

### c. Constante d'équilibre, produit de solubilité et pression de dissociation

La constante d'équilibre de la réaction  $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$  est égale à  $K_c = \frac{[C]^{\nu_C}[D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A}[B]^{\nu_B}}$ . Cette constante est également appelée constante de Guldberg et Waage et constante de la loi d'action des masses. Cette constante est directement reliée à l'enthalpie libre de la réaction par l'équation suivante :

$$\text{Équation 4 : } K_c = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^0}{RT}\right)$$

Cette constante provient du domaine de la thermodynamique. Elle permet d'obtenir des valeurs expérimentales indiquant l'équilibre entre les produits et les réactifs d'une réaction à partir de la somme des enthalpies libres de formation des produits soustraite de la somme des enthalpies libres de formation des réactifs.

Le produit de solubilité d'une réaction d'oxydation correspond à l'inverse de la constante d'équilibre de la réaction d'oxydation. Il correspond donc à la constante d'équilibre de « désoxydation ». Le produit de solubilité provient du domaine de l'électrochimie bien qu'il soit aujourd'hui largement utilisé par la communauté de l'oxydation à haute température.

La pression de dissociation correspond au rapport du produit de solubilité de la réaction sur les activités des réactifs autres que le gaz réactif. La pression de dissociation correspond donc au minimum de la pression partielle nécessaire à un gaz pour initier la réaction qu'elle caractérise.

## Chapitre I. Bibliographie

L'oxydation à haute température des alliages base nickel chromino-formeurs a été largement étudiée lors de ces dernières décennies. L'un des travaux les plus représentatifs de l'ensemble de la gamme de composition des alliages binaires Ni-xCr a été réalisé par Giggins *et al.* [Gig69]. Les auteurs de cette publication ont parcouru la composition des alliages Ni-xCr de 0,5 à 40 %mas. de chrome pour une gamme de températures comprises entre 800 et 1200 °C avec une pression d'oxygène de 0,1 atm. Au cours des analyses, trois groupes d'alliages avec des comportements similaires ont été distingués. Ils sont représentés à partir des analyses thermogravimétriques sur la Figure 2.

Le groupe I de la Figure 2 représente des alliages faiblement alliés en chrome : 0 à 10 %mas. de chrome. Pour ce type d'alliage, les auteurs ont constaté la formation d'une couche externe compacte de NiO, d'une couche intermédiaire compacte d'oxyde duplex, NiO et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, et la formation d'une zone d'oxydation nodulaire de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sans qu'aucun oxyde mixte de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ne puisse être détecté.

Le groupe II de la Figure 2 représente des alliages Ni-xCr avec un pourcentage de chrome compris entre 15 et 30 %mas. Les différentes analyses réalisées sur ce groupe d'alliages ont permis d'identifier la formation d'un oxyde multicouche : une couche externe de NiO, une couche intermédiaire d'oxyde duplex, NiO et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, et une couche interne compacte de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cette couche devient compacte lorsque l'oxydation a une cinétique parabolique après quelques heures d'oxydation).

Le groupe III de la Figure 2 représente des alliages fortement alliés en chrome avec des teneurs supérieures ou égales à 30 % mas. de chrome. Dans ce cas, l'oxydation est caractérisée par une cinétique parabolique qui n'est plus fonction de la teneur en chrome dans l'alliage de base et la constante d'oxydation ATG est égale à celle du chrome pur. Cela signifie que l'étape limitante de l'oxydation ne peut pas être la diffusion dans les alliages. Les analyses réalisées sur les échantillons de ce groupe montrent que la couche d'oxyde est principalement constituée de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec une légère présence de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

---

Il faut noter que les constantes d'oxydation données dans le cadre de l'article de Giggins *et al.* [Gig69] n'ont pas été corrigées pour les températures de 1000 °C et au-delà. A ces températures, lorsque l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est en contact avec le milieu extérieur (gaz), il se forme une nouvelle phase de type  $\text{CrO}_3$  [Ber05,Gra71]. La phase  $\text{CrO}_3$  est une phase gazeuse qui s'évapore, elle dégrade donc la surface de l'oxyde de chrome. Cette phase introduit donc un effet linéaire négatif sur la croissance de l'oxyde de chrome. Les constantes d'oxydation à ces températures ne sont que légèrement sous-estimées pour les groupes II et III d'après Giggins *et al.* [Gig69] grâce au faible temps d'oxydation qui limite l'effet sur la valeur de la constante d'oxydation parabolique.

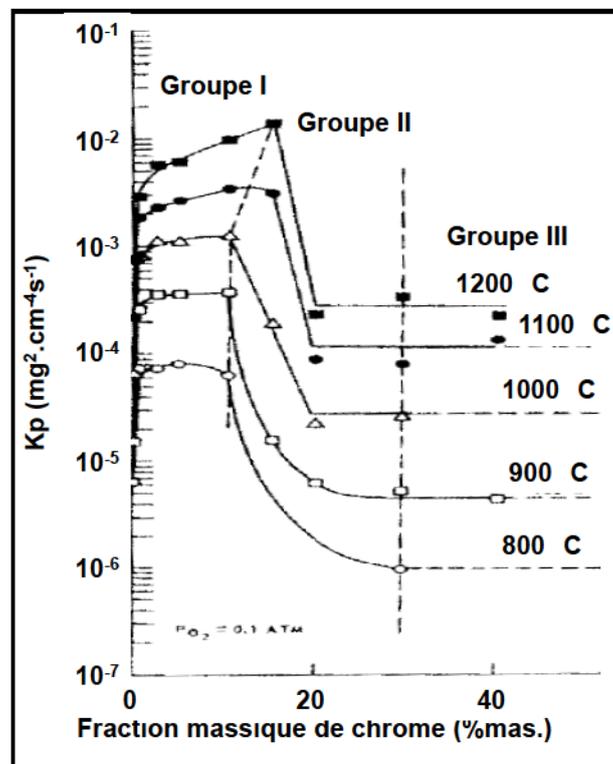


Figure 2 : Constante d'oxydation des alliages Ni-xCr en fonction de la température et de la teneur en chrome dans l'alliage de base pour une oxydation avec une pression d'oxygène de 0,1 atm d'après Giggins *et al.* [Gig69].

L'article de Giggins *et al.* [Gig69] montre qu'il y a une différence fondamentale entre l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs faiblement alliés en chrome qui génère la formation d'une zone d'oxydation nodulaire de chromine et l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs plus fortement alliés en chrome qui génère une couche interne compacte d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

L'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en couche compacte est usuellement considéré comme une couche d'oxyde protectrice qui limite l'oxydation des autres éléments de l'alliage. C'est pourquoi, il est important de connaître le domaine où l'oxyde de chrome forme une couche compacte. Il faut donc déterminer précisément la teneur de chrome pour laquelle l'oxydation du chrome passe de l'oxydation nodulaire à l'oxydation en couche compacte.

La transition entre l'oxydation nodulaire et l'oxydation en couche compacte du chrome correspond à la transition entre le groupe I et le groupe II de la Figure 2 selon la description de Giggins *et al.* [Gig69]. Cette transition est donc évaluée à 10%mas. de chrome quelle que soit la température dans la gamme [800°C-1200°C]. Cette transition semble donc avoir une très faible dépendance à la température à haute température comme l'indique le modèle d'oxydation nodulaire de Wagner [Wag59].

Cette transition a également été étudiée par Schwarzkopf [Sch59]. L'auteur indique que la transition entre l'oxydation nodulaire et l'oxydation en couche compacte du chrome a lieu pour une teneur proche de 11 %mas.. Il y a donc une légère différence (1% mas.) entre la teneur de chrome de transition déterminée par Giggins *et al.* [Gig69] et celle déterminée par Schwarzkopf [Sch59].

L'étude de l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs sera donc distincte entre les alliages faiblement alliés : 0 à 10-11 %mas. de chrome, et les alliages plus fortement alliés : > 10-11 %mas. de chrome.

## **1. Description de l'oxydation nodulaire des alliages Ni-xCr**

L'oxydation nodulaire des alliages a été étudiée d'un point de vue analytique par Wagner [Wag59]. Ce type d'oxydation fait appel à des mécanismes de diffusion de l'oxygène et de l'élément le plus oxydable. Pour que ce type d'oxydation se produise, l'alliage doit pouvoir « dissoudre » d'importantes quantités d'oxygène (plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de ppm). Les alliages base nickel peuvent contenir plusieurs centaines de ppm d'oxygène à haute température [Par87, Mah76, Kna91]. C'est pourquoi, le développement d'une zone d'oxydation

---

---

nodulaire du chrome est possible pour les alliages base nickel à faible teneur en chrome. De plus, la compétition des mécanismes de diffusion entre l'oxygène et l'élément oxydable donne une concentration de nodules d'oxyde de chrome quasiment constante dans la zone d'oxydation nodulaire.

L'oxydation nodulaire du chrome dans les alliages base nickel a été largement étudiée dès les années 50 par de nombreux auteurs tels que Moreau *et al.* [Mor53], Birks *et al.* [Bir62], Pfeiffer *et al.* [Pfe60]. L'ensemble de ces publications indique que pour des teneurs en chrome inférieures à 10 %mas., l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs conduit à la formation d'une couche externe compacte de NiO, d'une couche compacte interne d'oxyde duplex de NiO et de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et d'une zone d'oxydation nodulaire de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sans aucune présence de NiO. L'évolution de la formation de ces oxydes est également décrite sur la Figure 3. La formation de nodules d'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sans présence de NiO s'explique par la « faible » quantité d'oxygène (pression de dissociation du NiO maximum) nécessaire à l'oxydation du chrome.

Stott *et al.* [Sto84] indiquent que la morphologie des oxydes nodulaires de chrome est relativement sphérique. La même morphologie est constatée pour les oxydes de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présents dans la couche compacte externe de NiO. Strawbridge *et al.* [Str93] confirment que l'oxyde NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> provient de l'incorporation des oxydes nodulaires de chrome dans la couche d'oxyde de NiO. En première approche, cela peut être étonnant car l'enthalpie libre de formation de l'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus grande que celle du NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> d'après la Figure 4. Néanmoins, la formation de l'oxyde mixte NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> s'appuie sur la présence de NiO et de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un même lieu et l'oxyde NiO reste moins stable que l'oxyde mixte NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. C'est pourquoi la formation de cet oxyde mixte peut être thermodynamiquement possible.

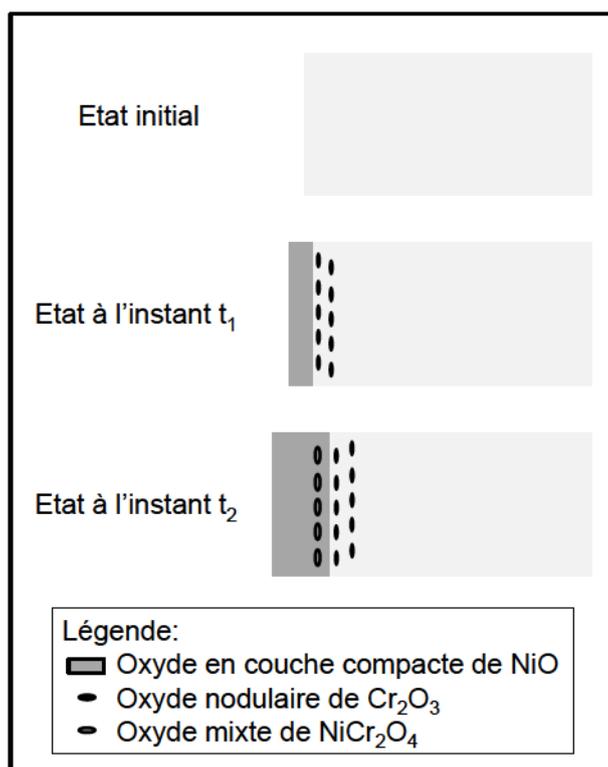


Figure 3 : Résumé de l'évolution de l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs pour des teneurs en chrome inférieures à 10 %mas.

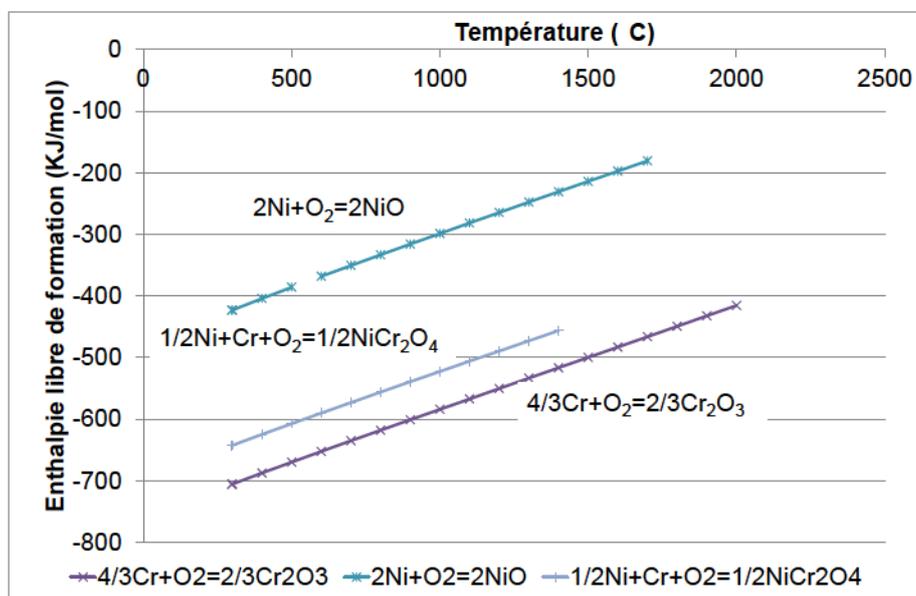


Figure 4 : Enthalpie libre de formation pour 1 mole de O<sub>2</sub> pour les oxydes NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Goto *et al.* [Got67] ont quantifié la fraction volumique de nodules d'oxyde de chrome pour différentes nuances : Ni-0,62Cr, Ni-1,01Cr, Ni-2,24 Cr, Ni-3,06Cr et Ni-4Cr. Pour ces nuances la fraction volumique de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est respectivement de

1,53, 2,46, 5,30, 7,11 et 9,09 %vol. L'évolution de la pénétration des oxydes nodulaires de chrome est également donnée en fonction du temps d'oxydation : croissance parabolique. L'ensemble de ces deux paramètres vérifie le modèle de Wagner d'oxydation nodulaire qui semble donc s'appliquer dans le cadre de l'étude des alliages base nickel à faible teneur en chrome. Néanmoins, Wood *et al.* [Woo83] indiquent que les concentrations de chrome à l'interface zone d'oxydation nodulaire / alliage sont non nulles pour les nuances Ni-xCr à partir de microanalyse par sonde électronique de Castaing. Un résumé de ces concentrations de chrome à l'interface zone d'oxydation nodulaire / alliage est présenté dans le Tableau 1. Ceci est en contradiction avec le modèle de Wagner qui suppose que la réaction est totale et donc que la concentration de chrome à l'interface zone d'oxydation nodulaire / alliage devrait être nulle. Il semble donc qu'il y ait une différence entre la « réalité physique » et l'hypothèse du modèle de Wagner qui devrait se traduire par une non-constance de la fraction volumique d'oxyde nodulaire de chrome à proximité de cette interface.

Condition d'oxydation	Alliage	Concentration de chrome (%mas.)
1100°C, 10 H	Ni-1Cr	0,20
1100°C, 10 H	Ni-2Cr	0,85
1100°C, 10 H	Ni-3Cr	0,77
1100°C, 10 H	Ni-5Cr	0,84
1100°C, 20 H	Ni-5Cr	1,14
900°C, 40 H	Ni-5Cr	2,25
800°C, 160H	Ni-2Cr	1,46
800°C, 160H	Ni-5Cr	3,0

**Tableau 1 : Concentration de chrome à l'interface zone d'oxydation nodulaire / alliage en fonction de la teneur en chrome dans l'alliage de base, du temps d'oxydation et de la température (sonde de Castaing) [Woo83]**

Les résultats présentés dans le Tableau 1 montrent que la concentration de chrome à l'interface zone d'oxydation nodulaire/alliage augmente avec le temps d'oxydation et la baisse de la température. En revanche, la concentration de chrome à l'interface zone d'oxydation nodulaire de chrome / alliage semble être peu sensible à la teneur en chrome dans l'alliage de base pour des teneurs en chrome comprises entre 2 et 5%mas. Cet état de fait est difficile à interpréter car les

mécanismes de diffusion et les mécanismes de réaction sont fonction de la concentration des espèces. La faible dépendance de la concentration de chrome à l'interface zone d'oxydation nodulaire de chrome / alliage à la teneur en chrome dans l'alliage de base n'est pas expliquée par les auteurs.

Il faut également évoquer la possibilité que les mesures de concentration de chrome à l'interface zone d'oxydation nodulaire / alliage soient entachées d'erreur à cause de l'erreur commise sur la position de l'analyse (il est difficile de positionner l'interface zone d'oxydation nodulaire / alliage pour des fractions volumiques d'oxyde faibles). Il faut donc rester prudent sur l'interprétation de ces résultats bien que l'on puisse indiquer qu'une présence de chrome a été détectée à proximité de l'interface zone d'oxydation nodulaire / alliage.

## **2. Description de l'oxydation en couche compacte du chrome**

L'oxydation à haute température des alliages base nickel fortement alliés en chrome a été étudiée par de nombreux auteurs sous différents aspects. L'étude de l'évolution des oxydes de ces alliages a été réalisée à partir d'analyses thermogravimétriques et de micrographies de type MEB prises après plusieurs temps d'oxydation. La description des couches d'oxydes présentes a été réalisée à partir de micrographies diverses ainsi que par des analyses chimiques : principalement MEB / EDX sur coupe transverse et Diffraction des Rayons X (DRX) sur la surface de l'échantillon oxydé. L'appauvrissement en chrome découlant de la formation d'une couche compacte d'oxyde de chrome a également été décrit à partir de micrographies de type MEB sur la coupe transverse des échantillons oxydés, couplées à des analyses EDX. Des quantités importantes de cavités ont été observées et quantifiées sur divers alliages base nickel fortement alliés en chrome.

### **a. Détermination de l'évolution de la constante d'oxydation en fonction de la teneur en chrome**

Giggins *et al.* [Gig69] ont décrit l'évolution de la constante d'oxydation ATG pour les alliages Ni-15Cr, Ni-20Cr, Ni-30Cr et Ni-40Cr à différentes températures (voir Figure 2). Moulin *et al.* [Mou80] donnent également les constantes d'oxydation

---

---

ATG pour les alliages Ni-20Cr, Ni-30Cr et Ni-40Cr en ayant pris en compte l'effet linéaire de l'évaporation d'une partie de l'oxyde de chrome. La Figure 5 représente la comparaison entre les résultats de Giggins *et al.* et les résultats de Moulin *et al.* Les courbes isothermes de Moulin *et al.* n'ont pas la même forme que celles de Giggins *et al.* puisqu'elles sont en constante augmentation jusqu'à atteindre le seuil qui correspond à la constante d'oxydation ATG du chrome pur. Les constatations de Moulin *et al.* [Mou80] sont en accord avec les hypothèses du modèle de Wagner pour la croissance d'une couche compacte d'oxyde sur un alliage binaire [Wag52]. En effet, Wagner suppose que le flux de chrome dans la couche d'oxyde est maximum lorsque l'on oxyde l'élément oxydable pur et qu'il diminue lorsque la teneur en élément oxydable diminue dans l'alliage de base. Ce flux est directement relié à la constante d'oxydation ; leur évolution est donc la même, ce qui correspond aux résultats de Moulin *et al.* [Mou80].

L'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs a une croissance parabolique qui est couramment associée à une étape limitante de diffusion. La Figure 5 indique que la constante d'oxydation ATG n'évolue plus à partir de 30 % mas. de chrome dans l'alliage de base. Or, cette teneur est en lien direct avec la diffusion du chrome dans l'alliage d'après la première loi de Fick. C'est pourquoi l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs est pilotée par une étape limitante de type diffusion dans l'alliage et dans l'oxyde jusqu'à 30 %mas. de teneur en chrome dans l'alliage de base. Au-delà de 30 %mas. de chrome dans l'alliage de base, l'oxydation est pilotée par une étape limitante de diffusion dans l'oxyde.

Calvarin *et al.* [Cal00] ont déterminé les constantes d'oxydation « métal » (voir Chapitre d'introduction, éléments de langage) sur les premiers instants d'oxydation pour les couches de NiO et de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de l'oxydation de l'alliage Ni-20Cr avec deux microstructures de tailles de grains différentes (100 μm et 200 μm) et pour une gamme de températures allant de 500 à 900°C. Il semble que, pour les premiers instants d'oxydation, la croissance de la couche d'oxyde NiO soit plus importante que celle de la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il faut également noter que la différence entre les constantes des deux microstructures est faible à 900°C, cela indique que l'effet de la taille de grains est relativement faible au-delà de 900°C ce qui semble confirmer que la couche d'oxyde est alimentée par la diffusion en volume des espèces oxydables à partir de 900°C.

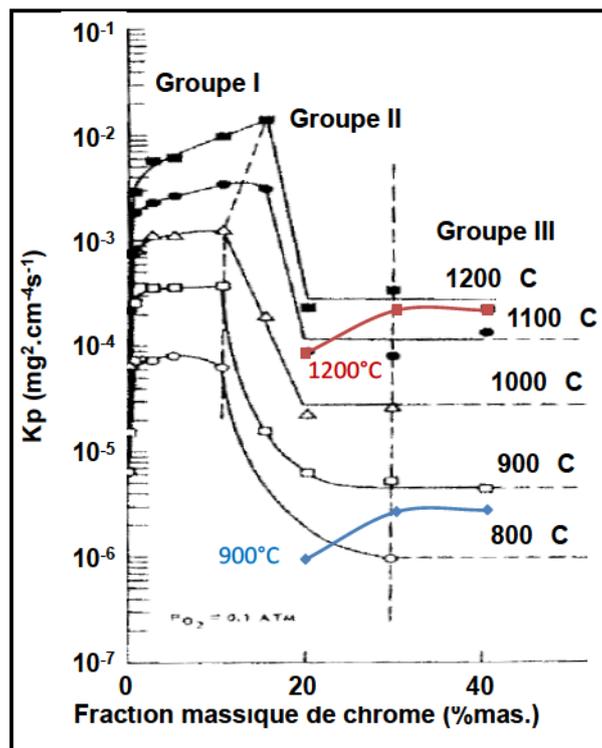


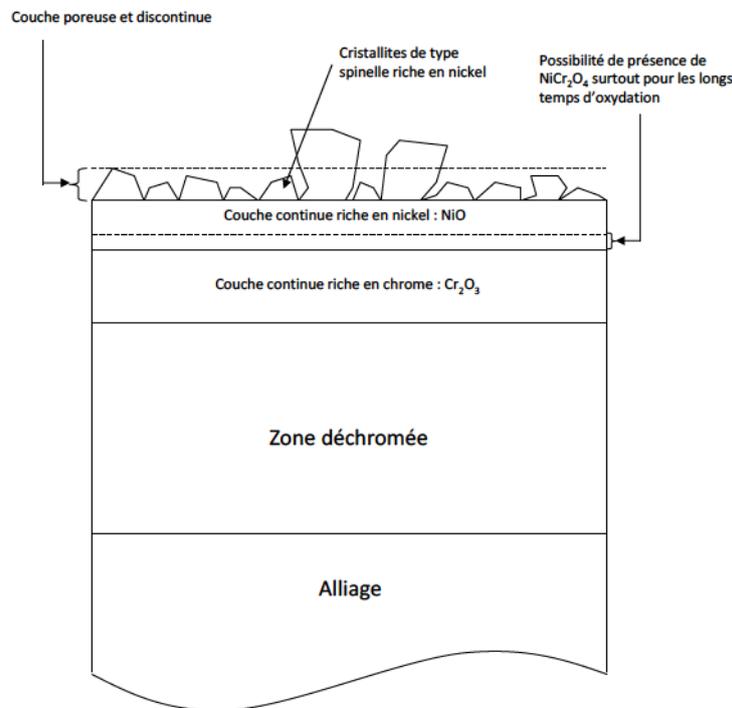
Figure 5 : Comparaison des constantes d'oxydation ATG de Giggins *et al.* [Gig69] et de Moulin *et al.* [Mou80] (Courbes bleue pour 900°C et rouge pour 1200°C).

#### b. Description des couches d'oxyde formées sur les alliages base nickel fortement alliés

Un résumé de la description des phases formées sur les alliages base nickel chromino-formeurs est montré dans la Figure 6. L'oxyde externe est un oxyde de forme cristallite très riche en nickel avec une sous-couche plus ou moins compacte en oxyde de nickel de type NiO. L'oxyde interne est une couche d'oxyde compacte riche en chrome de type  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Il peut exister une couche d'oxyde spinelle de type  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  entre la couche d'oxyde externe et la couche d'oxyde interne qui semble se former préférentiellement pour les longs temps d'oxydation. La formation de cette couche est en accord avec la stabilité de l'oxyde  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  par rapport à l'oxyde de nickel NiO pour une même pression d'oxygène comme l'indique la Figure 4.

La couche interne compacte d'oxyde de chrome est fréquemment considérée comme une couche protectrice qui limite l'oxydation des autres éléments de l'alliage. C'est pourquoi la majeure partie de l'oxyde externe riche en nickel est

formée aux premiers instants d'oxydation [Cal00] car la couche compacte d'oxyde de chrome n'est pas encore totalement formée. C'est aussi pour cela que la constante d'oxydation des alliages très riches en chrome est égale à la constante d'oxydation du chrome pur ( $\geq 30$  %mas. de chrome).



**Figure 6 : Description de l'oxydation à haute température des alliages base nickel chromino-formeurs à hautes teneurs en chrome (>11 %mas.) pour une atmosphère gazeuse (sèche) avec une haute pression d'oxygène ( $\geq 0,1$  atm).**

### c. Evolution du profil d'appauvrissement de chrome dans les alliages base nickel fortement alliés

L'évolution de l'oxydation nécessite l'apport d'éléments oxydables à l'interface oxyde / alliage afin de pouvoir poursuivre le processus d'oxydation. Cet état de fait engendre un appauvrissement en éléments oxydables dans l'alliage qui peut avoir des conséquences importantes pour l'intégrité de l'alliage en cas de rupture du film d'oxyde. C'est pourquoi de nombreuses études se sont attachées à décrire l'évolution des profils des éléments oxydables en fonction de la profondeur par rapport à l'interface oxyde / alliage. L'évolution du profil de l'espèce oxydable peut également être décrite par le modèle de Wagner de couche d'oxyde compacte pour les alliages binaires [Wag52]. Une représentation schématique de l'appauvrissement en chrome couramment constaté dans la littérature est montrée dans la Figure 7.

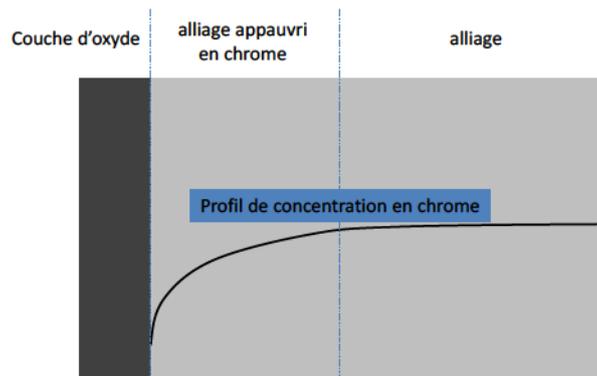


Figure 7 : Représentation schématique de l'appauvrissement en chrome en sous-couche de l'alliage induit par l'oxydation du chrome en couche compacte.

Alliage	Conditions d'oxydation	%mas. de chrome à l'interface	Profondeur d'appauvrissement en chrome ( $\mu\text{m}$ )	Réf.
Ni-20Cr	66h-900°C- PO <sub>2</sub> =0,1atm	12,2	10	[Gig69]
Ni-20Cr	48h-900°C-air	10	>6	[Cal00]
Ni-27,4Cr	10h-800°C-O <sub>2</sub>	13,9	3-4	[Woo66]
Ni-27,4Cr	100h-1000°C- O <sub>2</sub>	11,1	48	[Woo66]
Ni-14,6Cr	21h-1000°C-O <sub>2</sub>	6,7	26-28	[Woo66]
Ni-40Cr	160h-1000°C- PO <sub>2</sub> =1atm	23,8	90	[Shi81]
Ni-40Cr	640h-1000°C- PO <sub>2</sub> =1atm	28,2	175	[Shi81]
MA-754	100h-1200°C- air	10,7	300-400	[Ros86]

Tableau 2 : Résumé de l'étude bibliographique sur l'appauvrissement en chrome des alliages base nickel à fortes teneurs en chrome lors de l'oxydation à haute température.

Le profil d'appauvrissement en chrome est caractérisé par la concentration de chrome à l'interface oxyde / alliage et par la profondeur affectée par l'appauvrissement en chrome. Ces deux caractéristiques sont décrites par Giggins *et al.* [Gig69], Calvarin-Amiri [Cal00], Wood *et al.* [Woo66], Shida *et al.* [Shi81] et

Rosenstein *et al.* [Ros86]. Un résumé des résultats de ces auteurs est présenté dans le Tableau 2.

La concentration de chrome à l'interface oxyde / alliage augmente en fonction du temps d'oxydation d'après Shida *et al.* [Shi81]. Le profil d'appauvrissement évolue de manière parabolique en fonction du temps d'oxydation d'après l'ensemble des auteurs ayant étudié le phénomène [Gig69, Cal00, Woo66, Shi81, Ros86].

Le modèle de Wagner d'oxydation en couche compacte permet d'obtenir le profil d'appauvrissement en chrome en fonction de la constante d'oxydation « métal » et du coefficient de diffusion du chrome dans l'alliage. C'est pourquoi, il est intéressant d'évaluer la mobilité du chrome en fonction de la température.

La diffusion intrinsèque du chrome dans les alliages base nickel a été étudiée à partir de traceurs radioactifs de chrome pour des alliages binaires Ni-xCr. Un résumé non exhaustif des résultats obtenus pour le coefficient de diffusion intrinsèque du chrome est présenté dans le Tableau 3. Pruthi *et al.* [Pru77] et Monma *et al.* [Mon64] ont montré que la mobilité du chrome dans les alliages base nickel chromino-formeurs était peu sensible à la variation de composition de l'alliage.

Le modèle de Wagner indique que la concentration en éléments oxydables est constante en fonction du temps d'oxydation. Cette affirmation ne correspond pas aux résultats de Shida *et al.* [Shi81]. Le modèle de Wagner semble reposer sur une hypothèse concernant la diffusion des espèces qui n'est pas satisfaite pour pouvoir interpréter les résultats de Shida.

Nuance	Tmin (K)	Tmax (K)	Energie d'Arrhenius (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Facteur pré-exp. (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	D <sub>Cr</sub> à 950°C	Référence
Ni	?	?	272,4	1,1	2,6.10 <sup>-12</sup>	[Pru77]

Ni-6,4Cr	1223	1473	211,4	0,01	$9,3 \cdot 10^{-12}$	[Fie63]
Ni-10Cr	1373	1543	278,4	1,4	$1,8 \cdot 10^{-12}$	[Mon64]
Ni-11,7Cr	1223	1473	229	0,037	$6,1 \cdot 10^{-12}$	[Fie63]
Alliage 600	?	?	277,7	1,6	$2,2 \cdot 10^{-12}$	[Pru77]
Ni-19,9Cr	1373	1543	283,4	1,9	$1,5 \cdot 10^{-12}$	[Mon64]
Ni-20Cr	1123	1473	264	0,61	$3,2 \cdot 10^{-12}$	[Del79]
Ni-29,7Cr	1373	1543	290,44	3,2	$1,3 \cdot 10^{-12}$	[Mon64]

**Tableau 3 : Résumé de l'étude bibliographique sur le coefficient de diffusion intrinsèque du chrome pour les alliages base nickel chromino-formeurs lors de l'oxydation à haute température.**

Le modèle de Wagner suppose que le mécanisme de diffusion est un mécanisme d'interdiffusion entre les deux espèces de l'alliage binaire. Néanmoins, le coefficient de diffusion intrinsèque du chrome est environ 2 fois plus grand que celui du nickel dans les alliages base nickel [Bar05,Chy12]. Il semble donc difficile que le mécanisme d'interdiffusion puisse accommoder le déplacement du nickel et du chrome car l'équation d'équilibre des flux n'est pas respectée. En effet, dans un alliage binaire Ni-Cr, le flux de nickel est égal au flux de chrome selon les modèles d'interdiffusion, or, le coefficient de diffusion du chrome est plus grand que celui du nickel alors que les quantités de chrome et de nickel échangées doivent être égales pour respecter le nombre d'éléments par unité de volume. C'est pourquoi, la diffusion du chrome dans la matrice de nickel ne peut pas correspondre à un mécanisme d'interdiffusion « pur » d'après la première loi de Fick.

#### d. Cavitation dans les alliages base nickel à forte teneur en chrome

Shida *et al.* [Shi81] constatent une quantité importante de cavités réparties sur une profondeur équivalente à celle affectée par l'appauvrissement en chrome pour l'oxydation de l'alliage Ni-40Cr à 1200°C. Les auteurs interprètent cette quantité de cavités comme étant soit le signe d'une accommodation de la différence de mobilité entre le nickel et le chrome à partir de l'effet Kirkendall [Kir39,Kir42], soit le signe d'une oxydation à croissance cationique. Cette dernière engendre en effet la formation de lacunes à l'interface oxyde / alliage, qui diffusent et coalescent en cavités à l'intérieur de l'alliage. Un exemple de micrographie présenté dans l'article de Shida *et al.* [Shi81] est montré dans la Figure 8. Cet exemple montre comment la

---

cavitation peut entraîner la ruine du matériau pour des durées importantes d'oxydation.

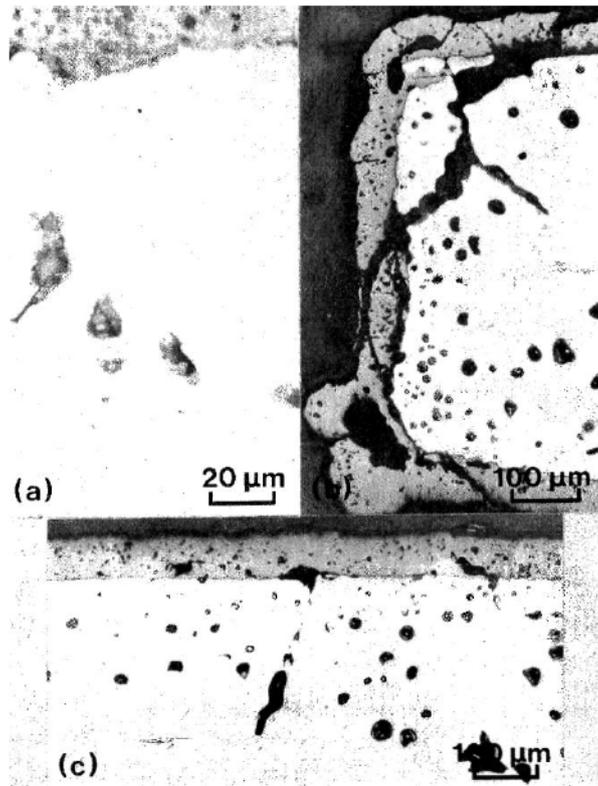


FIG. 1. Typical optical micrographs of cross-sections of Ni-40Cr after oxidation at 1200°C in 1 atm oxygen. (a) for 40h; (b) for 160h; (c) for 160h.

**Figure 8 : Exemple de micrographie optique présenté dans l'article de Shida *et al.* [Shi81] pour l'oxydation de l'alliage Ni-40Cr à 1200°C dans 1 atm d'oxygène : a. pour 40 heures, b. pour 160 heures (effet de bord) et c. pour 160 heures.**

Rosenstein *et al.* [Ros86] ont également constaté la formation de cavités dans l'alliage lors de l'oxydation de l'alliage MA-754 à 1200°C. Ils interprètent la formation de ces cavités comme étant induite par la croissance cationique de l'oxyde de chrome.

Berthod *et al.* [Ber03] ont également identifié la formation de cavités dans l'alliage Ni-30Cr pour une température plus basse que celles étudiées par Shida *et al.* [Shi81] et par Rosenstein *et al.* [Ros86], à savoir 1000°C. Le mécanisme de formation des cavités est donc également activé pour des températures inférieures à 1200°C.

### 3. Les modèles numériques de diffusion-oxydation

La finalité de ce travail de thèse est d'apporter les données nécessaires au développement du modèle numérique [Feu09] implémenté dans le logiciel « SYSTUS ». C'est pourquoi une brève revue bibliographique est réalisée sur les différents modèles d'oxydation trouvés dans la littérature. Cette revue ne se veut pas exhaustive mais cherche plutôt à décrire les avantages et les inconvénients des différents types de modèles. Une revue plus « complète » des modèles d'oxydation est présentée dans l'ouvrage intitulé « Oxydation des matériaux métalliques – Comportement à haute température » [Hun03].

#### a. Modèles à l'échelle atomique

Les modèles à l'échelle atomique ne seront pas décrits dans cette revue bibliographique. Ces modèles apportent des éléments de compréhension sur les mécanismes élémentaires de l'oxydation mais sont fortement limités par le temps important de simulation lorsque l'on souhaite simuler l'ensemble des mécanismes de l'oxydation à haute température pour des temps d'oxydation réels.

#### b. Modèle EKINOX

Le modèle EKINOX développé par le CEA est un modèle d'oxydation en couches compactes par différences finies 1D explicite qui permet la formation de plusieurs phases et oxydes [Maz12]. Ce modèle l'évolution de l'oxyde via des bilans de matière aux interfaces mobiles en utilisant directement les données expérimentales de croissances anionique et cationique et la partie alliage par la résolution de la seconde équation de Fick en solution concentrée. L'originalité et la force de ce modèle réside dans le traitement explicite des espèces lacunaires qui sont à l'origine des mécanismes diffusionnels. Des travaux sur l'injection de lacunes par effet Kirkendall lors de l'oxydation ont récemment été présentés au colloque HTCPM 2012 [Des12]. Néanmoins, les quantités de lacunes abordées dans ce travail numérique [Des12] semblent inférieures à ce qui a pu être constaté par Shida *et al.* [Shi81] et par Rosenstein *et al.* [Ros86] : plusieurs pourcents volumiques de cavités à proximité de l'interface oxyde / alliage. L'intérêt du modèle EKINOX est de prévoir l'évolution de toutes les espèces (espèces métalliques et lacunes) dans la sous-couche de l'alliage à partir des mécanismes de diffusion implémentés. Il

---

---

permet par exemple de déterminer la concentration de l'élément oxydable à l'interface oxyde / alliage et de prendre en compte des phénomènes diffusionnels tel que l'effet Kirkendall [Des12]. Un travail de développement du modèle EKINOX est en train de modifier l'algorithme de différences finies pour simuler les alliages ternaires car les temps de calculs sont trop longs pour obtenir des temps d'oxydation physiques.

### c. Modèle Dictra

Le modèle « Dictra » [Bor00] est un modèle de diffusion – « précipitation » qui permet de simuler l'oxydation dans les alliages multi-composants. La grande force de ce logiciel de calcul commercial est sa base de données qui balaie une grande quantité d'alliages que cela soit au niveau de la diffusion ou au niveau des équilibres thermodynamiques. Ce modèle est un modèle 1D avec une fiabilité suffisante pour qu'il puisse servir de modèle de référence pour tester les modèles en développement à partir de sa base de données. Ce modèle reste néanmoins limité à l'oxydation 1D sans possibilité de modification des mécanismes de diffusion-« précipitation » ce qui limite la complexité des systèmes pouvant être simulés.

#### Modèle de Zhou *et al.* [Zou97]

Une approche « originale » a été réalisée par Zhou *et al.* pour la modélisation numérique de l'oxydation nodulaire [Zou97] et la détermination de la transition entre oxydation nodulaire et oxydation en couche compacte [Zou99]. Leur modèle s'appuie sur la technique des automates cellulaires. Toute la difficulté de tels modèles est de déterminer les lois régissant les mécanismes d'oxydation. L'intérêt de ce type de modèle est d'introduire un effet géométrique sur l'oxydation nodulaire. Il est donc intéressant que Zhou *et al.* aient réalisé une simulation sur la transition entre oxydation nodulaire et oxydation en couche compacte [Zou99]. Ce qui est plus étonnant, c'est que leur modélisation qui tient compte de l'effet géométrique corrèle la concentration critique déterminée par Wagner [Wag59] pour qu'il y ait transition. En effet, le paramètre de concentration critique du modèle de Wagner ne tient pas compte d'effet géométrique des oxydes sous quelque forme que ce soit. Cela semble indiquer que l'effet géométrique ne joue pas de rôle prédominant pour le passage entre l'oxydation nodulaire et l'oxydation en couche compacte. Ce type de simulation est néanmoins très coûteux en temps de calcul car

il faut simuler une partie importante d'alliage en deux dimensions afin de pouvoir avoir une quantité de « volume » statistiquement représentative. Il reste donc limité à des modélisations non industrielles.

#### d. Modèle de Fortunier *et al.* [For95]

Le modèle de Fortunier *et al.* [For95] est un modèle d'oxydation nodulaire qui peut simuler la formation d'un ou plusieurs oxydes dans des proportions d'oxyde faibles (< 5 %vol. d'oxyde). Ce modèle est un modèle de type éléments finis implicite qui résout simultanément l'équation de Fick (diffusion) et l'équation de l'équilibre thermodynamique local (« précipitation »). Il est implémenté dans le code commercial « Systus ». Ce modèle est un modèle intéressant car il n'y a pas la nécessité de générer une interface oxyde / alliage pour résoudre le problème. Il est en revanche relativement difficile d'aboutir à la convergence des résultats sans accroître grandement le temps de calcul. En effet, la discontinuité de l'équation de « précipitation » et son implémentation implicite l'oblige à utiliser un pas de temps très faible par rapport au temps que l'on souhaite simuler. Il est donc difficile d'envisager d'utiliser ce modèle pour des oxydations autres que les oxydations induites lors de la mise en forme des matériaux (haute température et courte durée).

#### e. Modèle de Huin *et al.* [Hui05]

Un retour à un modèle par différences finies explicite en s'appuyant sur la mise en équation de Fortunier pour simuler l'oxydation nodulaire a été effectué par Huin *et al.* [Hui05]. Ce retour à une implémentation par différences finies 1D est justifié par les auteurs. Ils indiquent que la résolution par différences finies explicite a une meilleure robustesse et une meilleure convergence qu'une résolution par éléments finis explicite, en particulier pour la résolution de l'équation de l'équilibre thermodynamique local qui engendre des discontinuités dans la résolution du problème. Ce modèle reproduit bien les résultats du modèle de Wagner d'oxydation nodulaire et est capable de reproduire des situations relativement complexes : multi-oxyde, changement de phase, ... Toutefois, son implémentation en différences finies 1D explicite lui impose un pas de temps qui est fonction des paramètres du système et une difficulté de modélisation pour des situations multidimensionnelles. Cela est gênant lorsque l'on souhaite pouvoir étudier des

---

---

réactions d'oxydation à géométrie complexe sur de longs temps d'oxydation sans que le modèle n'ait de problème de convergence.

#### f. Modèle de Feulvarch [Feu09]

La modélisation de Huin *et al.* [Hui05] a été, par la suite, reprise et améliorée à partir d'une formulation en éléments finis implicite de Feulvarch *et al.* [Feu09]. Une description complète du modèle de Feulvarch *et al.* est présentée dans le chapitre III de cette thèse. Ce modèle a servi de base aux développements du code réalisé en parallèle de cette thèse. Ce modèle permet de simuler l'oxydation nodulaire multi composants en solution diluée pour des teneurs en oxyde relativement faibles (<5 %mas. d'oxyde). L'intérêt de ce modèle est de pouvoir réaliser des modélisations à géométries complexes (multidimensionnel) sans se soucier du positionnement des interfaces entre l'oxyde et l'alliage qui sont directement gérées à partir des équilibres thermodynamiques. Cela permet le développement du couplage entre l'oxydation et la mécanique. Le second intérêt de ce modèle est son temps de simulation qui est relativement court grâce à son implémentation implicite et à sa résolution par éléments finis à partir de la méthode de l'opérateur tangente. Il se positionne donc comme un code industriel qui sera par la suite intégré aux modèles du code commercial « Systus ».

## 4. Conclusions

Deux régimes d'oxydation distincts existent pour l'oxydation des alliages base Ni-Cr. Le premier, pour des teneurs en chrome comprise entre 0 et 11 %mas., génère une zone d'oxydation nodulaire du chrome en dessous d'une couche compacte d'oxyde de nickel. Le second, pour des concentrations supérieures à 11 %mas., génère une couche compacte d'oxyde de chrome. Une distinction peut également être réalisée pour les nuances comprises entre 11 et 30 %mas. de chrome caractérisées par un équilibre entre la diffusion dans les oxydes et dans les alliages ainsi que pour les nuances avec des teneurs en chrome supérieures ou égales à 30 %mas. de chrome qui sont caractérisées par une étape limitante de diffusion dans les oxydes.

Le modèle de Feulvarch [Feu09] fonctionne pour les solutions diluées pour de faibles fractions volumiques d'oxydes pour des cas d'application à plusieurs oxydes

en multi-dimension. Il faut l'améliorer pour les solutions concentrées et trouver une limite de son utilisation pour les fortes fractions volumiques : passage de l'oxydation nodulaire du chrome à l'oxydation en couche compacte du chrome.

Le modèle EKINOX décrit les couches compactes et le dommage dans le substrat. Il doit être validé dans le cas de l'oxydation des alliages ternaires base nickel chromino-formeurs à partir de mesures expérimentales fines sur les profils de déchromisation à proximité de l'interface et en fonction du temps d'oxydation.

Un article récent discute de la cavitation des alliages base nickel pour expliquer l'initiation de la corrosion sous contrainte aqueuse des alliages 600 et 690 dans les générateurs de vapeur des réacteurs à eau pressurisée [Ari11]. Cette cavitation est présente à une échelle supérieure dans le cas de l'oxydation à haute température des alliages base nickel chromino-formeurs. Afin de pouvoir intégrer la cavitation à l'oxydation à haute température des alliages base nickel comme un élément des modèles numériques, il faut reproduire les cavités constatées par Shida *et al.* [Shi81] et Rosenstein *et al.* [Ros86] et déterminer le mécanisme à l'origine de la formation de ces cavités.

---

## Chapitre II. Méthodes expérimentales

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à étudier le comportement des alliages base nickel chromino-formeurs à haute température. L'oxydation de ces alliages peut être classée en deux familles distinctes en fonction de la teneur en chrome dans l'alliage de base : d'une part, l'oxydation nodulaire du chrome pour des teneurs en chrome inférieures à 10-11 %mas. de chrome [Gig69,Sch59] et, d'autre part, l'oxydation du chrome en couche compacte pour des teneurs supérieures à 11 %mas. C'est pourquoi, ce travail de thèse porte sur deux types de matériaux, des matériaux à faible teneur en chrome de type Ni-xCr et un matériau à « forte teneur en chrome » de type Ni-16Cr-9Fe qui est la base de l'alliage industriel 600.

### 1. Matériaux

#### a. Compositions chimiques

Dans le cadre de l'étude de l'oxydation nodulaire des alliages base nickel, il a été choisi d'utiliser trois nuances avec des teneurs en chrome différentes afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la fraction volumique d'oxyde nodulaire de chrome. Les trois nuances sélectionnées sont les alliages modèles Ni-0,2Cr, Ni-1Cr et Ni-5Cr. Ces nuances sont uniquement composées de nickel et de chrome à hauteur respective de 0,2, 1 et 5 % mas. de chrome  $\pm 0,05$  %mas. de chrome avec une fraction massique en impuretés inférieure à 10 ppm d'après les analyses LECO réalisées sur le carbone, le soufre, l'oxygène et l'azote. Les échantillons de l'étude d'oxydation nodulaire de ces alliages sont des échantillons cylindriques de diamètre 18 mm et d'épaisseur 1 mm.

Dans le cadre de l'étude de l'oxydation en couche compacte de l'oxyde de chrome des alliages base nickel chromino-formeurs, il a été choisi d'utiliser le matériau modèle qui constitue la base de l'alliage 600 dont la composition est décrite dans le Tableau 4. Le matériau modèle est le Ni-16Cr-9Fe. Ce matériau a également été testé par les analyses LECO qui confirment que les niveaux des impuretés sont inférieurs à 10 ppm mas. pour le carbone, le soufre, l'oxygène et

l'azote. Les échantillons de l'étude d'oxydation en couche compacte sont des échantillons cylindriques de diamètre 18 mm et d'épaisseur 2 mm.

alliage	Eléments chimiques (pourcentages massiques)							
	Ni	Cr	Fe	Mn	Cu	Si	C	S
600	72,0 min	14,0- 17,0	6,0- 10,0	1,0 max	0,50 max	0,50 max	0,15 max	0,015 max

Tableau 4 : Composition de l'alliage 600 industriel.

### b. Microstructures

Les microstructures des alliages modèles Ni-0,2Cr, Ni-1Cr et Ni-5Cr ont été révélées sur les surfaces plates des échantillons cylindriques. Les grains sont d'une dimension millimétrique.

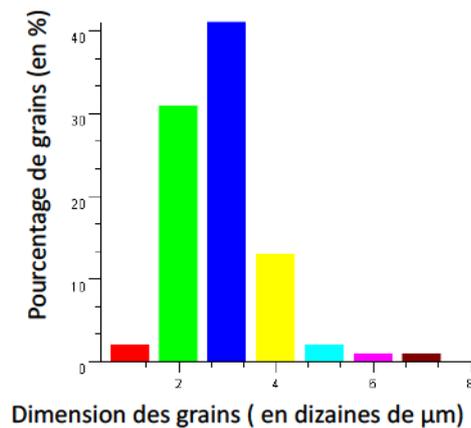
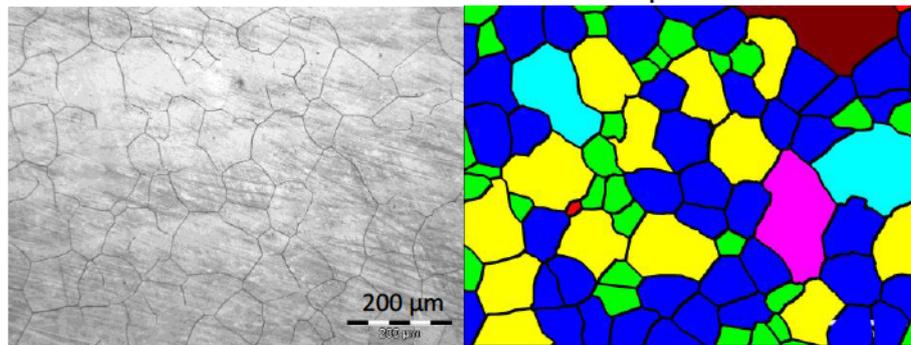


Figure 9 : Répartition de la taille des grains avant oxydation pour les échantillons Ni-16Cr-9Fe : Microscopie optique de la surface de l'échantillon, Analyse de la taille des grains par la microscopie optique et distribution des grains en fonction de leur taille.

La microstructure de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe a été révélée sur la surface plate de l'échantillon cylindrique. Une micrographie de cette microstructure est présentée sur la Figure 9. La Figure 9 montre comment a été déterminée la

---

distribution de la taille des grains de l'alliage Ni-16Cr-9Fe. La dimension moyenne des grains est d'une trentaine de micromètres d'après l'histogramme de la Figure 9.

### c. Préparation des échantillons

Les échantillons sont des pastilles tronçonnées à partir de deux barreaux de diamètre 18 mm.

L'ensemble des échantillons a été poli sur les deux surfaces planes avant oxydation. Le polissage des échantillons a été réalisé à partir de la gamme de polissage suivante :

- Polissage au papier 600 avec une pression de  $250 \text{ g.cm}^{-2}$  durant 3 minutes.
- Polissage au papier 800 avec une pression de  $250 \text{ g.cm}^{-2}$  durant 3 minutes.
- Polissage au papier 1200 avec une pression de  $250 \text{ g.cm}^{-2}$  durant 3 minutes.
- Polissage à la toile abrasive à la poudre diamantée inférieure à  $3 \mu\text{m}$  avec une pression de  $100 \text{ g.cm}^{-2}$  durant 5 minutes.
- Polissage à la toile abrasive à la poudre diamantée inférieure au  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  avec une pression de  $100 \text{ g.cm}^{-2}$  durant 5 minutes.

La surface cylindrique des échantillons de Ni-16Cr-9Fe a été polie manuellement sur un tour mécanique à partir du barreau avant la coupe en pastille d'épaisseur 2 mm. La procédure de polissage est la suivante :

- Polissage au papier 600 avec une pression manuelle durant 3 minutes.
- Polissage au papier 800 avec une pression manuelle durant 3 minutes.
- Polissage au papier 1200 avec une pression manuelle durant 3 minutes.
- Polissage au papier 2500 avec une pression manuelle durant 5 minutes.

La surface cylindrique des échantillons de type Ni-xCr n'a pu être polie car les échantillons ont été découpés avant de pouvoir réaliser l'étape de polissage de la surface cylindrique, il est par la suite difficile de polir des surfaces cylindres d'échantillons de 1 mm d'épaisseur (peu d'effet car la surface cylindrique est faible par rapport aux deux surfaces planes).

Le polissage physico-chimique : polissage à la silice colloïdale, polissage électrochimique, ..., peut entraîner une ségrégation préférentielle de certaines

espèces du matériau qui peuvent modifier l'oxydation dans les premiers instants des essais. Ces premiers instants d'oxydation peuvent avoir une influence non-négligeable sur la cinétique globale d'oxydation [Cal00]. C'est pourquoi, aucune étape de polissage physico-chimique n'a été réalisée avant oxydation.

Des coupes transverses ont été obtenues après l'oxydation des échantillons. Ces coupes transverses ont été réalisées sur des échantillons enrobés de résine afin de limiter l'écaillage des oxydes. Ces coupes transverses ont été réalisées sur une tronçonneuse à avance lente avec des disques adaptés aux alliages base nickel afin de limiter les modifications physico-chimiques de l'échantillon : brûlure, écaillage des oxydes, ...

Ces coupes transverses ont subi le même type de polissage que les faces de l'échantillon avant oxydation. Quelques-uns de ces échantillons ont subi une étape supplémentaire de polissage afin de révéler la microstructure des alliages. Pour cette étape, il a été choisi d'utiliser un polissage à la silice colloïdale à pH neutre afin de minimiser les effets physico-chimiques inhérents à ce type de polissage.

Le polissage électrochimique n'a pas été sélectionné pour révéler les grains car ce type de polissage induit un défaut d'ondulation qui peut être dommageable lors d'analyses par microscopie optique à cause de la faible profondeur de champ associée à cette méthode d'analyse.

## **2. L'oxydation des matériaux étudiés**

### **a. Type d'oxydation**

Les oxydations des échantillons de type Ni-xCr et de type Ni-16Cr-9Fe ont été réalisées à 950°C dans un four tubulaire horizontal avec un balayage à l'air reconstitué de type N<sub>2</sub>-20O<sub>2</sub> par bulle à bulle. Les échantillons ont été introduits après stabilisation de la température du four. La température du four est testée à l'aide de deux sondes thermiques différentes avant introduction et à la fin des essais afin de confirmer la valeur de la température du four. Les fours tubulaires horizontaux ont une précision inférieure à  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Cette précision a été confirmée par les tests de température réalisés lors de nos premiers essais.

---

---

Des oxydations de 5000 heures ( $> 6$  mois) ont été réalisées sur plusieurs échantillons de type Ni-16Cr-9Fe (échantillons d'une même campagne d'essais). Pour des raisons de stabilité à long terme et d'occupation du parc-machine, ces oxydations n'ont pas été réalisées dans le même type de four. Elles ont été réalisées dans un four régulé thermiquement grâce à une barre de dilatation fabriquée à l'Ecole des Mines de Saint Etienne. La température du four a été suivie en continu par une sonde de température. L'évolution de la température du four montre que la précision est de  $\pm 2^\circ\text{C}$  à  $950^\circ\text{C}$  dans le cadre de cette campagne d'essais.

### b. Type de refroidissement

Les échantillons de type Ni-xCr et de type Ni-16Cr-9Fe ont été refroidis par inertie thermique du four avec un arrêt du balayage à l'air reconstitué de type  $\text{N}_2$ - $20\text{O}_2$  par bulle à bulle. Cette procédure a pour but de limiter l'écaillage de l'oxyde. En effet, les coefficients de dilatation thermique de l'oxyde et de l'alliage sont très différents : de 1 à 4 fois supérieur pour l'alliage ce qui entraîne des contraintes mécaniques aboutissant à un écaillage substantiel des oxydes. Le choc thermique subi lors d'un refroidissement à l'air (trempe à l'air), accentue cet écaillage. La chute de température par inertie thermique est assimilable à une chute de type  $(T(1-\exp(-t/\tau)))$ . La constante de temps  $\tau$  n'a pas été évaluée précisément bien que l'on puisse indiquer que cette constante est proche de 2 heures d'après la cinétique des fours utilisés. L'ensemble des essais a été réalisé dans le même four de sorte que les essais soient les plus reproductibles possibles (hormis les échantillons oxydés 5000 heures, voir ci-dessus). Le temps de chute thermique n'est pas pris en compte dans le temps d'oxydation annoncé dans ce manuscrit de thèse.

D'autres échantillons de type Ni-16Cr-9Fe ont été refroidis à l'azote liquide afin de maximiser l'écaillage de la couche d'oxyde et de mettre à jour la surface métallique de l'échantillon. Cela permet de procéder à des analyses chimiques d'extrême surface couplées à de l'abrasion ionique qui ne sont pas réalisables en présence des couches épaisses d'oxydes. La couche d'oxyde est de quelques micromètres et l'abrasion ionique ne permet pas d'ablater une telle épaisseur dans des conditions satisfaisantes pour réaliser des analyses d'extrême surface : abrasion préférentielle et ombrage entraînent une forte augmentation de la rugosité au-delà de 2-3 micromètres.

### 3. Techniques de caractérisation

L'étude réalisée sur l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs nécessite des techniques de caractérisation variées qui vont de la micrographie optique à la caractérisation chimique à diverses échelles.

#### a. L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer la prise de masse en fonction du temps d'oxydation. Cette prise de masse est directement reliée à la quantité d'oxygène captée par sur l'échantillon lors du processus d'oxydation.

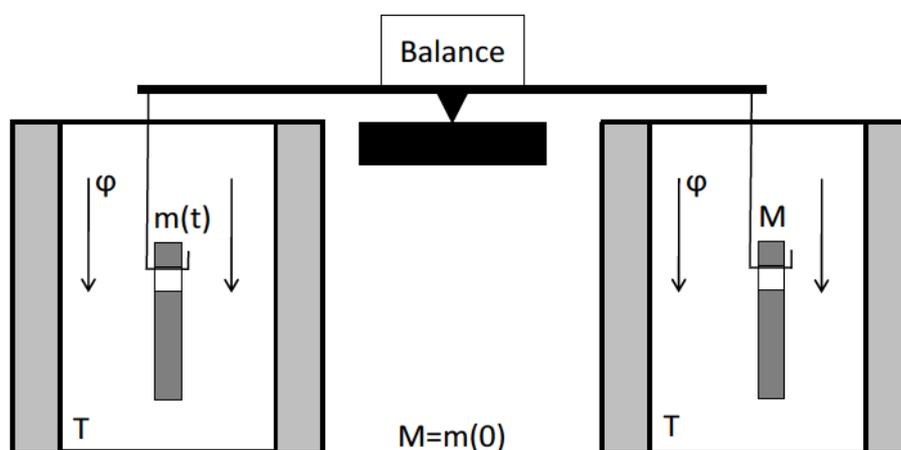


Figure 10 : Schéma représentatif de l'analyse thermogravimétrique réalisée pour l'alliage Ni-16Cr-9Fe oxydé à  $T = 950^{\circ}\text{C}$  avec un flux d' $\text{He-20O}_2$ ,  $\varphi$ , de  $12\text{ml.s}^{-1}$  avec une rampe de montée et de descente de température de  $4^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ . La masse de l'échantillon représentée à gauche du schéma est notée  $m(t)$  et la masse de l'élément de référence, qui ne s'oxyde pas, est notée  $M$ .

Le schéma représentant l'analyse thermogravimétrique réalisée sur l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe est présenté sur la Figure 10. La balance thermogravimétrique représentée sur cette Figure 10 est une balance à géométrie symétrique. Ce type de balance permet d'obtenir des mesures de masse avec une précision inférieure au microgramme en se dédouanant de la poussée d'Archimède. Bien que ce type de balance soit très précis, l'oxydation nodulaire du chrome sur les nuances de type Ni-xCr n'a pas été étudiée car ces nuances ont une forte croissance de l'oxyde de nickel qui masque l'évolution de l'oxygène absorbé pour la formation d'oxyde nodulaire de chrome.

---

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe avec un échantillon cylindrique de diamètre 15 mm (diamètre sélectionné d'après les préconisations de la machine d'analyse) et d'épaisseur 2 mm avec un perçage excentré permettant de suspendre l'échantillon, comme le montre la vue en coupe de la Figure 10 (côté gauche de la figure). Cet échantillon a préalablement subi la procédure de polissage décrite dans la partie 1c de ce chapitre. Il a ensuite été introduit dans la chambre d'oxydation à température ambiante puis chauffé jusqu'à 950°C avec une rampe en température de 4°C.min<sup>-1</sup>. Un palier isotherme de 100 heures a été réalisé à cette température (950°C) puis une descente en température jusqu'à la température ambiante a été réalisée avec une rampe également de 4°C.min<sup>-1</sup>. Un échantillon céramique de même dimension a été utilisé comme échantillon témoin « non oxydable » de masse M et a subi exactement le même traitement que l'échantillon testé, comme le montre la vue en coupe de la Figure 10 (côté droit de la figure).

L'oxydation de l'échantillon a été réalisée par un flux d'He-20%O<sub>2</sub> de 12 ml.s<sup>-1</sup>.

## b. La microscopie optique

La microscopie optique permet de déterminer les structures présentes dans la sous-couche de l'alliage lors de l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs. Elle permet, en particulier, de réaliser des études statistiques par analyse d'image sur ces structures : oxydes nodulaires de chrome (voir chapitre III-2) et cavités (voir chapitre IV-5). Les histogrammes (distribution des niveaux de gris d'une image complète) des micrographies optiques différencient nettement l'alliage et les structures : oxydes nodulaires de chrome et cavités. Les études statistiques requièrent un grand nombre d'éléments à caractériser : les oxydes nodulaires de chrome pour les alliages de type Ni-xCr et les cavités pour l'alliage Ni-16Cr-9Fe oxydé pour des durées supérieures ou égales à 100 heures. Il a donc été choisi de réaliser les micrographies optiques sur un microscope avec un plateau motorisé afin de pouvoir réaliser rapidement de grandes séries de micrographies dans le cas où les éléments à quantifier ne seraient pas suffisamment nombreux sur une seule micrographie.

### c. La microscopie électronique à balayage et l'analyse chimique par dispersion d'énergie (EDX)

Les micrographies électroniques à balayage ont été réalisées sur deux types de microscopes électroniques à balayage (MEB) : un MEB dit « conventionnel » avec une pointe en tungstène et un MEB-FEG (Field Emission Gun : Canon à Emission de Champ). La différence entre ces deux technologies est la focalisation du faisceau d'électrons primaires qui est plus importante pour le MEB-FEG que pour le MEB « conventionnel ». Les micrographies réalisées sur le MEB-FEG ont donc une meilleure résolution spatiale. Néanmoins, les analyseurs chimiques couplés à ces deux MEB ont des performances qui favorisent l'utilisation du MEB « conventionnel » pour les analyses chimiques par EDX. En effet, l'électronique est légèrement plus rapide pour le MEB « conventionnel ». Cela lui permet d'obtenir un nombre de coups par seconde plus important que pour l'analyseur du MEB-FEG et donc d'obtenir des analyses chimiques de meilleure qualité pour un même temps d'analyse. C'est pourquoi, le MEB-FEG a été utilisé pour réaliser des micrographies à fort grossissement et le MEB conventionnel a été utilisé pour les analyses chimiques couplées avec l'EDX.

Le MEB « conventionnel » est un MEB « JEOL JSM 6400 ». L'EDX associé à ce MEB est un appareil de la société « PGT » refroidi à l'azote liquide dont la précision conventionnelle est de  $\pm 1$  %mas. L'ensemble du travail réalisé sur cet appareil a été effectué avec une tension de 15 keV afin de pouvoir analyser les raies X du chrome, du nickel et du fer dans des conditions permettant d'allier de façon optimale la résolution spatiale et la précision chimique pour ce type d'analyse.

L'EDX est une technique d'analyse chimique qui utilise l'interaction électron-matière pour déterminer la composition des différents éléments du matériau. La Figure 11 représente les différentes espèces produites par l'interaction électron / matière et décrit le libre parcours moyen de ces espèces. L'espèce de l'interaction électron / matière qui nous intéresse ici est l'émission des rayons X caractéristiques. Dans le cas des rayons X caractéristiques, la dimension de la poire d'interaction est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  et est fonction des espèces présentes dans le matériau analysé. Les analyses EDX permettent de déterminer la composition chimique de la zone analysée en fonction de la distribution des énergies des rayons X collectés. Dans le cadre de nos analyses, le chrome sera caractérisé par sa raie  $K\alpha$  : 5,411 keV, le

---

nickel sera caractérisé par sa raie  $K\alpha$  : 7,471 keV et le fer sera caractérisé par sa raie  $K\alpha$  : 6,398 keV. Le matériau de référence est pris à partir du matériau de base de l'alliage Ni-16Cr-9Fe.

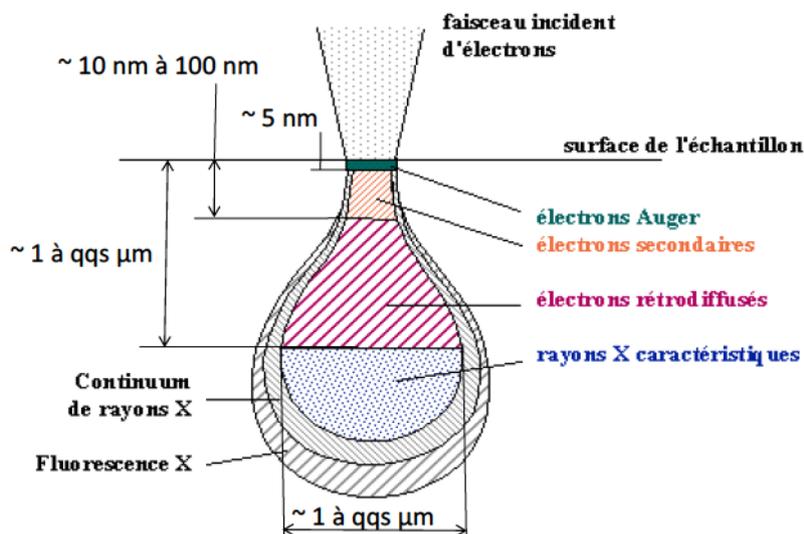


Figure 11 : Schéma de la poire d'interaction électrons-matière.

La précision de l'analyse EDX est fonction du nombre de photons collectés. Dans le cas de notre matériel, la précision est donnée également à  $\pm 1\%$ mas. Afin de confirmer la dimension de la poire d'interaction et la précision de l'analyse EDX, une première série d'analyses sur un échantillon de Ni-16Cr-9Fe oxydé 10 heures à 950°C sous un balayage  $N_2-20O_2$  de type bulle à bulle a été réalisée.

D'après les résultats de ces premières analyses, la dimension de la poire d'interaction est évaluée entre 3 et 4  $\mu m$  pour une tension d'accélération de 15 KeV avec une intensité de faisceau de 0,3 nA. La dimension de cette poire d'interaction a été mesurée à partir de la distance entre l'interface oxyde / alliage et le point où la fraction massique de chrome est minimale. Un exemple de ces analyses est présenté sur la Figure 12. La Figure 12 montre également comment la précision de l'analyse EDX a été obtenue. La précision de l'analyse EDX est confirmée égale à  $\pm 1\%$ mas. dans le cadre de notre appareillage lorsque l'on prend pour matériau modèle l'alliage Ni-16Cr-9Fe.

Il faut néanmoins noter que l'analyseur du MEB « conventionnel » est d'une génération assez ancienne. Le nombre de coups recueilli pour nos analyses ne

permet pas d'obtenir la précision optimale de la technique bien que ces analyses aient été réalisées sur plusieurs heures pour chaque profil de concentration des espèces : cela correspond à plusieurs minutes par point analysé.

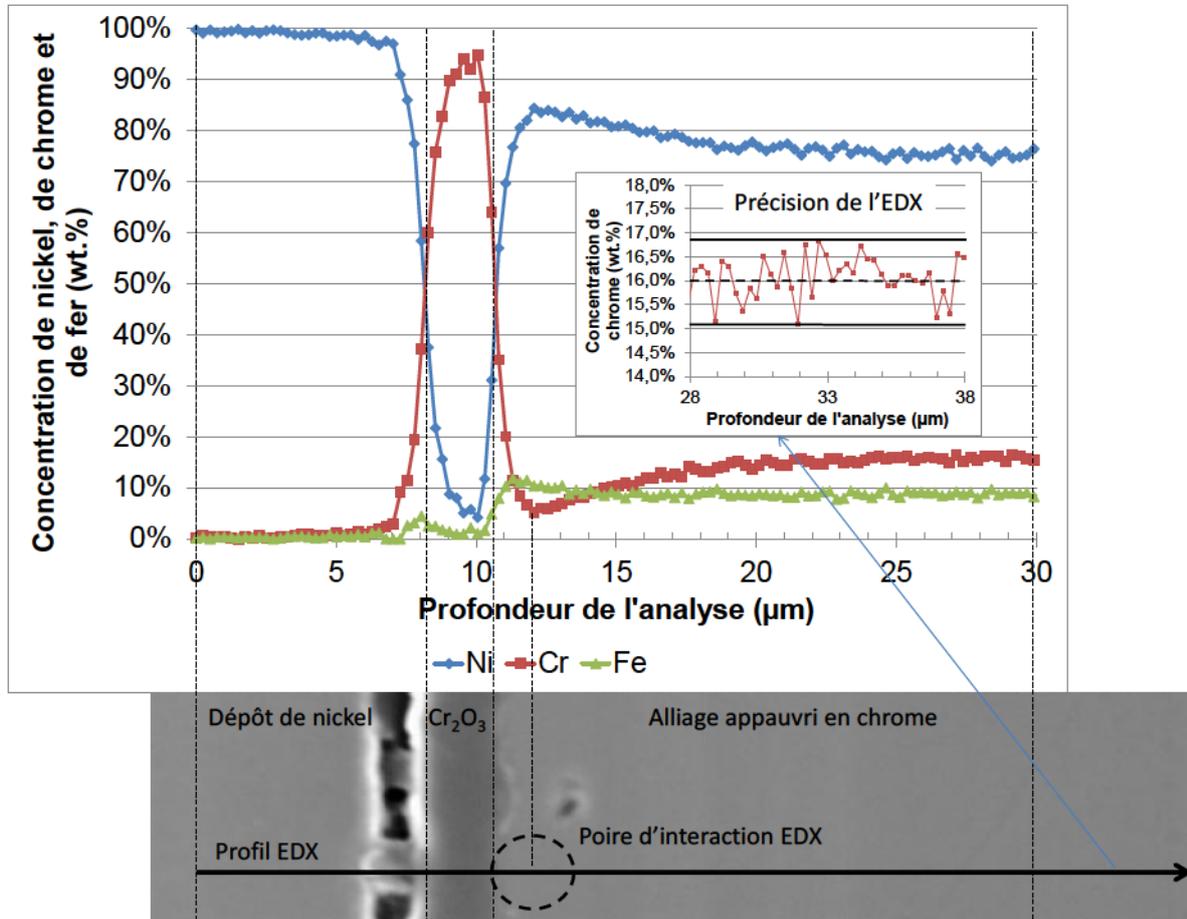


Figure 12 : Exemple d'analyse MEB / EDX permettant d'obtenir la dimension de la poire d'interaction (3 à 4 µm) dans l'alliage et la précision de l'analyse EDX ( $\pm 1\%$ mas.).

Le MEB-FEG est un MEB « JEOL JSM 6500F ». La tension d'accélération est comprise entre 0,5 keV et 30 keV. La résolution latérale optimale est de 1,5 nm à 15 KeV. La résolution optimale dépend des matériaux analysés et, en particulier, de leur propriété à charger bien que cela puisse être en partie compensé par un dépôt conducteur très fin.

Deux types de micrographies sont disponibles sur les MEB. Une micrographie dite « BEI » (back-scattered electron image : imagerie par électrons rétrodiffusés) et une micrographie dite « SEI » (secondary electron image : imagerie par électrons secondaires). A partir du schéma des interactions électron-matière représentées sur la Figure 11, on peut conclure que la micrographie SEI a une meilleure résolution

---

que la micrographie BEI. Néanmoins, la micrographie BEI est intéressante pour obtenir une information qualitative sur la composition de la zone balayée. En effet, le rendement de rétrodiffusion du matériau est directement relié aux numéros atomiques des espèces présentes, c'est pourquoi les espèces les plus massives ont un rendu de niveau de gris plus clair sur l'image obtenue à partir de la micrographie BEI.

#### d. La spectrométrie par électrons Auger

La spectrométrie par électrons Auger (AES : Auger Electron Spectroscopy) est une technique d'analyse chimique d'extrême surface. La description schématique de l'émission des électrons Auger est représentée sur la Figure 13. Le principe de cette émission provient de l'interaction des électrons primaires focalisés qui vont venir interagir avec les atomes du matériau et ainsi émettre des électrons secondaires. L'émission de ces électrons secondaires déstabilise la couche électronique de l'atome à l'origine de cette émission, un électron d'une des couches supérieures vient donc combler cette couche électronique. Dans certains cas, un électron Auger doit être émis pour que l'électron de la couche supérieure puisse combler la couche électronique incomplète. C'est pourquoi un électron Auger est défini par trois couches électroniques. Bien évidemment l'énergie de l'électron Auger émis est propre à l'atome considéré bien que certains recouvrements d'énergie d'électron Auger soient possibles en fonction des espèces analysées.

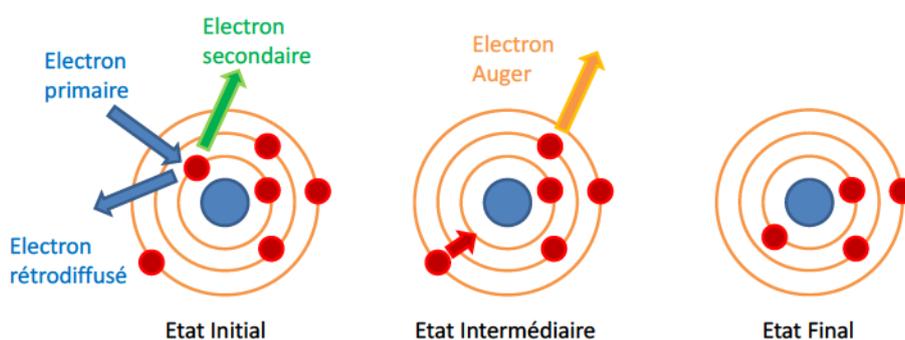


Figure 13 : Représentation schématique de l'émission d'un électron Auger lors d'un choc inélastique électron-atome.

Le libre parcours moyen des électrons (espèces chargées) est faible dans la matière, c'est pourquoi les analyses par spectrométrie Auger sont considérées comme des analyses chimiques d'extrême surface. Le schéma de la poire

d'interaction électron-matière de la Figure 11 indique que la profondeur d'analyse est de quelques nanomètres et que la dimension latérale de la zone analysée correspond quasiment à la dimension du faisceau d'électrons primaires.

La spectrométrie Auger est couramment considérée comme une méthode d'analyse chimique semi-quantitative. L'objectif de nos analyses chimiques réalisées par la spectrométrie par électrons Auger sur l'alliage Ni-16Cr-9Fe est d'obtenir un résultat quantitatif. Pour cela, nous avons donc choisi de réaliser des mesures sur les spectres directs et non sur les spectres dérivés qui correspondent à la méthode « semi-quantitative » la plus couramment utilisée.

La mesure des pics Auger a été réalisée par la différence entre le sommet du pic et la base du pic divisée par le fond continu. Le fond continu est produit par les électrons secondaires émis pour les faibles énergies et par les électrons rétrodiffusés pour les fortes énergies, il est donc important de remesurer le niveau du fond continu pour chaque pic Auger (le fond continu n'est pas constant en fonction de l'énergie des électrons) et pour chaque spectre (la configuration géométrique est importante). Le pic Auger du chrome sélectionné pour ces mesures correspond à la transition  $L_3M_{2,3}V$  à 529 eV, celui du fer correspond à la transition  $L_3M_{2,3}M_{2,3}$  à 598 eV et celui du nickel correspond à la transition  $L_3V V$  à 848 eV.

Les analyses Auger ont été réalisées de manière à évaluer très précisément le pic Auger du chrome juste après une abrasion ionique de type  $Ar^+$  afin de minimiser l'effet de redéposition des atomes d'oxygène dont le plus grand pic Auger est proche de celui du chrome. Dans le but d'optimiser la précision des analyses Auger, nous avons choisi de déterminer les concentrations de chaque espèce à partir de la méthode décrite par Shimizu [Shi83] qui prend en compte la variation du coefficient de rétrodiffusion et le libre parcours moyen des électrons Auger en fonction de la composition.

Deux types d'analyse ont été réalisés sur les échantillons Ni-16Cr-9Fe oxydés pour différentes durées d'oxydation : analyse sur la surface écaillée de l'échantillon et analyse sur la coupe transverse. Les analyses sur la surface de l'échantillon avec une couche d'oxyde écaillée ont une très bonne précision :  $\approx 0,3$  %mas., et une limite de détection inférieure à 0,2 %mas. d'après l'échantillon Ni-0,2Cr testé. Les analyses sur la coupe transverse ont une moins bonne précision que les analyses sur

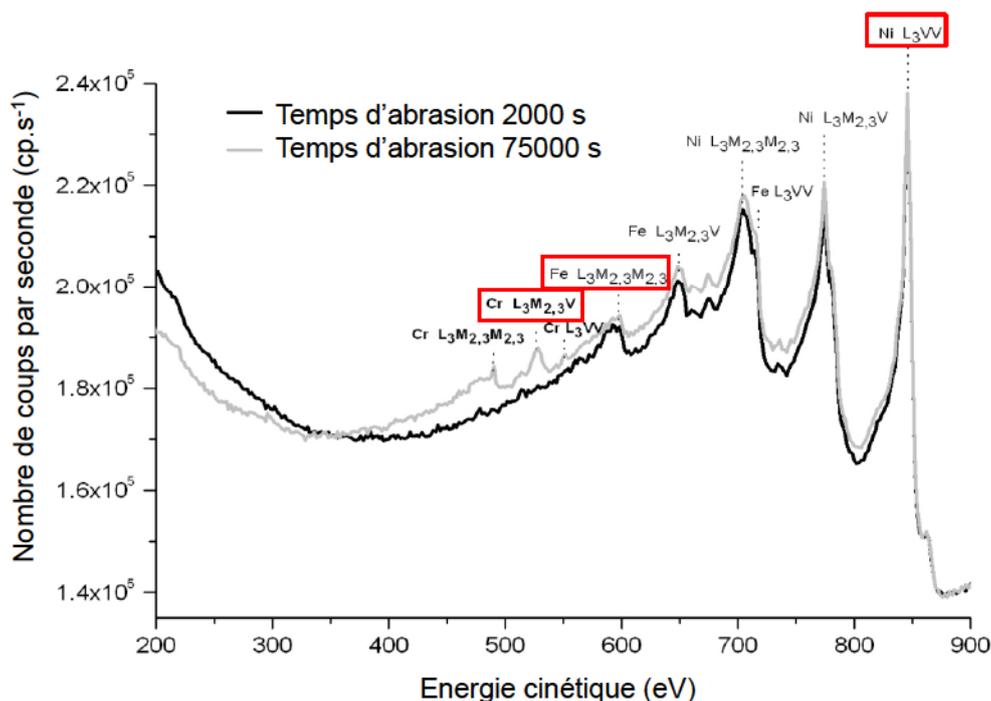
---

---

la surface de l'échantillon :  $\approx 1$  %mas. (lorsque la qualité du polissage est optimale). Cela provient de la manipulation réalisée avant l'analyse. En effet, les analyses Auger sont caractérisées par une profondeur d'analyse de quelques nanomètres alors que le polissage est réalisé au  $\frac{1}{4}$  de microns « mécanique » (polissage uniquement mécanique, pas de silice colloïdale). Il est donc très difficile d'obtenir une surface suffisamment homogène pour pouvoir réaliser une analyse de la même qualité que celle réalisée sur la surface écaillée de l'échantillon. Néanmoins, cette analyse permet de pouvoir obtenir des données reliant les analyses Auger couplées avec l'abrasion et les analyses MEB / EDX sur les coupes transverses. Elles ont donc un intérêt pour démontrer la qualité de l'approximation de la profondeur abrasée à partir de la surface écaillée de l'échantillon.

Les analyses par spectrométrie par électrons Auger ont été réalisées avec un spectromètre « Thermo VG Thetaprobe » utilisant un canon à électrons par émission de champ orienté à  $45^\circ$  par rapport à la surface, avec une tension d'accélération de 10 KeV et un courant de 5 nA. La dimension du faisceau d'électrons primaires est alors de 150 nm. L'enceinte d'analyse est une enceinte ultravide permettant de maintenir des pressions inférieures à  $5.10^{-10}$  mbars, équipée d'un canon d'abrasion à ions  $Ar^+$  et d'un analyseur hémisphérique.

Des abrasions ioniques d'argon,  $Ar^+$ , ont été couplées aux analyses AES pour analyser la composition du matériau en profondeur. Des séquences d'abrasion ionique d'argon de 3 KeV sur une zone de  $1\text{ mm}^2$  avec une densité de courant de  $19\ \mu A.cm^{-2}$  et un angle d'incidence de  $45^\circ$  ont été réalisées. Dans ces conditions, la vitesse d'abrasion est de  $1,65\text{ nm.min}^{-1}$  d'après les mesures réalisées sur l'alliage Ni-5Cr. Durant les premières heures d'abrasion, les analyses AES montrent que la surface écaillée est légèrement oxydée. L'abrasion de l'oxyde est plus lente que l'abrasion de l'alliage. La vitesse d'abrasion de l'oxyde est prise égale au tiers de la vitesse d'abrasion de l'alliage. Cette vitesse correspond à la vitesse déterminée pour d'autres alliages base nickel chromino-formeurs.



**Figure 14 :** Exemple de spectre Auger pour un échantillon Ni-16Cr-9Fe oxydé 10 heures à 950°C sous environnement  $N_2-20O_2$  écaillé à l'azote liquide après une abrasion ionique de type  $Ar^+$  de 2000 s (suppression de l'oxyde reformé après écaillage aux environs de 400 °C) et de 75000 s (environ 2  $\mu m$  dans l'alliage).

Un exemple de spectres Auger est présenté sur la Figure 14. La Figure 14 présente les spectres Auger d'un échantillon Ni-16Cr-9Fe oxydé 10 heures à 950°C sous environnement  $N_2-20O_2$  écaillé à l'azote liquide analysé sur la surface métallique mise à nue après une abrasion ionique de l'oxyde reformé à 400 °C (2000 s, voir chapitre IV-3 pour plus d'informations) et après une abrasion ionique d'environ 2  $\mu m$  dans l'alliage (75000 s, voir chapitre IV-3 pour plus d'informations).

## 4. Les analyses d'images

### a. L'analyse d'image de l'oxydation nodulaire du chrome

Les échantillons de type Ni-xCr forment des oxydes nodulaires de chrome. Afin de pouvoir comparer les modèles analytique et numérique d'oxydation nodulaire aux données expérimentales, il est important d'obtenir le profil de concentration d'oxyde nodulaire de chrome en fonction du taux de chrome de l'alliage de base : 0,2, 1 et 5 %mas. Des oxydations d'un échantillon de chaque nuance de type Ni-

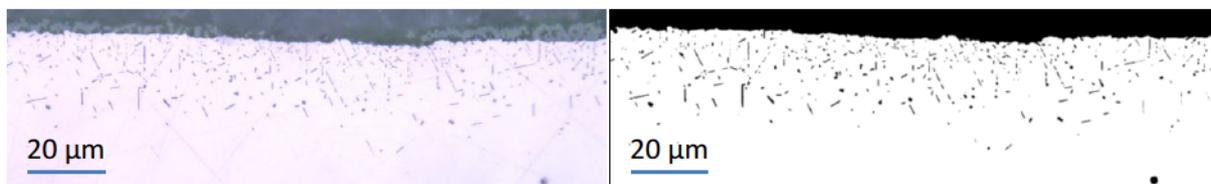
---

xCr ont donc été réalisées pour une durée de 10 heures à 950°C sous un environnement de type N<sub>2</sub>-20O<sub>2</sub>.

Au vu du nombre important d'oxydes nodulaires de chrome présent sur une micrographie, on peut considérer que la détermination du profil de concentration d'oxydes nodulaires de chrome est statistiquement acceptable sur une seule micrographie.

Le traitement a été réalisé par analyse d'images de chaque micrographie afin d'obtenir un profil de fractions surfaciques d'oxyde nodulaire de chrome en fonction de la profondeur par rapport à l'interface oxyde de nickel / alliage. L'analyse d'image nécessite une distinction nette entre les oxydes et l'alliage. C'est pourquoi les micrographies optiques ont été préférées aux micrographies de type MEB. En effet, la mise en œuvre de l'analyse d'images est difficile sur les micrographies de type MEB car les histogrammes des images MEB séparent difficilement les oxydes nodulaires de chrome et l'alliage.

L'analyse d'image est réalisée à partir d'un seuil simple qui permet de discriminer l'oxyde nodulaire de chrome de l'alliage. La couche d'oxyde compacte de nickel à la surface de l'échantillon est également noircie lors du seuillage. Un exemple d'analyse d'image sur une micrographie optique de la coupe transverse d'un échantillon de Ni-1Cr oxydé à 950°C sous un environnement N<sub>2</sub>-20O<sub>2</sub> est présenté sur la Figure 15.



**Figure 15 : Exemple de seuillage sur une micrographie optique de la coupe transverse d'un échantillon de Ni-1Cr oxydé à 950°C sous un environnement N<sub>2</sub>-20O<sub>2</sub>.**

L'exemple présenté sur la Figure 15 montre que des rayures sont encore présentes sur la micrographie optique. Ces rayures sont attribuées à la décohésion des nodules d'oxyde qui raient la surface lors de leur extraction entre la surface de l'alliage et la surface de la toile ou du papier. Néanmoins, ces rayures sont suffisamment « fines » pour ne pas influencer l'image seuillée d'après la Figure 15

(les rayures ont des niveaux de gris suffisamment faibles pour ne pas interférer lors du seuillage des micrographies).

Une fois l'image seuillée obtenue, la couche compacte d'oxyde de nickel est numériquement supprimée et l'interface oxyde de nickel / alliage est repositionnée en haut de l'image. Finalement, la fraction surfacique des nodules d'oxyde est obtenue en évaluant la fraction surfacique de « noir » ligne par ligne. On obtient ainsi le profil de concentration d'oxydes nodulaires de chrome exprimé en fraction surfacique. En supposant que la répartition des nodules d'oxyde est aléatoire (ce qui semble être le cas sur la Figure 15), le profil fraction surfacique d'oxydes nodulaires de chrome peut être directement exprimé en fraction volumique [Ros86,Deh68].

### b. L'analyse d'image de la cavitation sur les longues durées d'oxydation

Pour réaliser une analyse d'image de la cavitation suite à l'oxydation de l'alliage Ni-16Cr-9Fe pour des durées d'oxydation supérieures ou égales à 100 heures, il est nécessaire de réaliser une étude sur un nombre important d'images dans les mêmes conditions. En effet, les cavités représentées sur les images sont de dimensions relativement importantes. C'est pourquoi il est nécessaire de multiplier le nombre de micrographies afin d'obtenir un profil de fractions surfaciques statistiquement représentatif.

Le traitement a été réalisé par analyse d'images de chaque micrographie afin d'obtenir un profil de concentration en cavités exprimé en fractions surfaciques en fonction de la profondeur par rapport à l'interface oxyde / alliage. L'analyse d'image nécessite une distinction nette entre les cavités et l'alliage. C'est pourquoi, les micrographies optiques ont été préférées aux micrographies de type MEB.

Les micrographies optiques ont été réalisées dans les mêmes conditions pour tous les échantillons. Néanmoins, un changement d'optique a été nécessaire pour l'échantillon oxydé 5000 heures afin de pouvoir prendre en compte l'ensemble de la zone affectée par les cavités.

Pour l'analyse d'image, un seuil simple a été établi à partir de l'histogramme de chaque image obtenue par microscopie optique. Ce seuil est identique pour

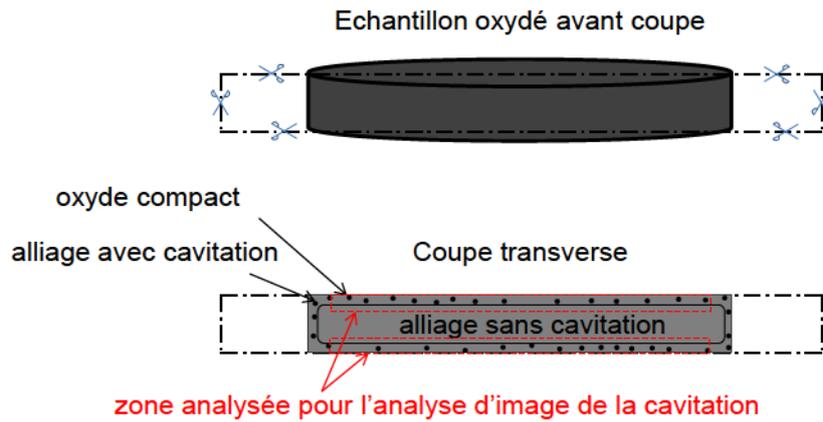
---

---

l'ensemble des images optiques étudiées. Il permet de discriminer l'alliage en blanc et les cavités en noir, il noircit également l'oxyde de chrome dont la gamme des nuances de gris est entièrement comprise au-dessus du seuil. Un traitement d'image permet de supprimer l'oxyde de chrome. Ce traitement repose sur la détermination de la plus grande zone noire de l'image seuillée. L'image est ensuite réalignée à l'interface oxyde / alliage. Cette interface est prise pour référence lors de l'obtention des profils de concentration en cavités exprimés en fractions surfaciques. Ces profils sont obtenus à partir du calcul de la fraction de noir obtenue ligne à ligne et sont ensuite remis à l'échelle en fonction de la profondeur par rapport à l'interface.

Les conditions similaires d'obtention des images optiques permettent de comparer les résultats des différents échantillons. Néanmoins, la quantité de cavités ne peut être obtenue que de manière « semi-quantitative » en raison de la difficulté de prise en compte des cavités de faibles dimensions. En effet, les petites cavités sont difficiles à évaluer à cause de la précision de la technique optique et du beurrage du nickel qui a tendance à recouvrir les plus petites cavités. La procédure de suppression de la couche d'oxyde de chrome induit également des biais à proximité de l'interface mais permet d'obtenir un ensemble de profils de concentration en cavités exprimés en fractions surfaciques statistiquement acceptable lorsqu'ils sont assemblés. Ces biais proviennent des cavités qui sont à proximité directe de l'interface et qui peuvent donc être comptées comme faisant partie de la couche d'oxyde de chrome. C'est pourquoi les profils de concentration en cavités exprimés en fractions surfaciques ne peuvent pas être obtenus de manière satisfaisant à proximité de cette interface.

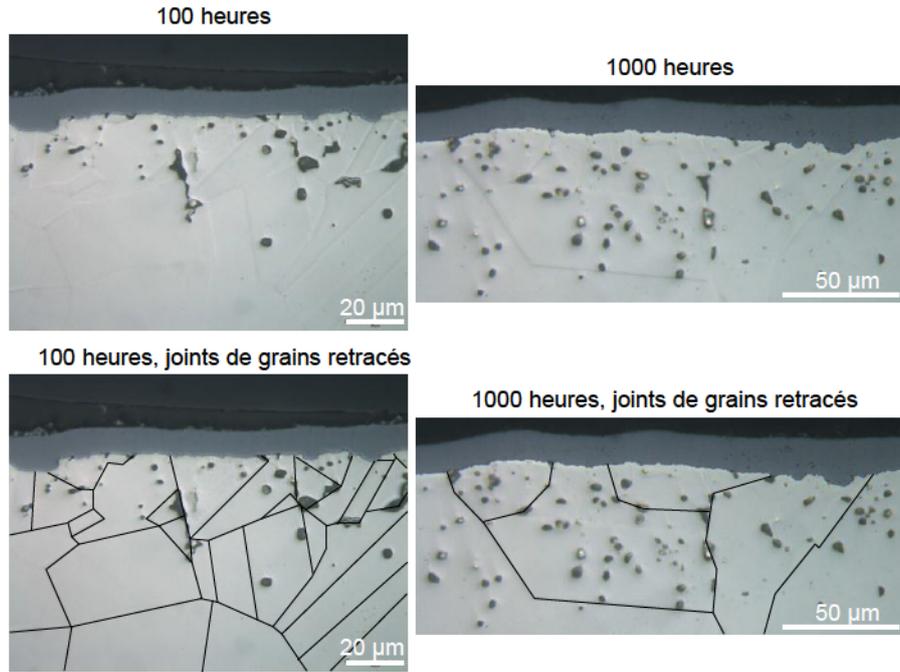
L'assemblage des profils de concentration en cavités exprimés en fractions surfaciques de chaque échantillon permet d'obtenir directement le profil moyen de concentration en cavités exprimé en fractions surfaciques en fonction de la profondeur par rapport à l'interface. Le profil moyen de concentration en cavités exprimé en fractions surfaciques est obtenu à partir de l'analyse d'images optiques réalisée sur l'ensemble du pourtour de l'échantillon (hormis les angles et les parties situées sur la surface « cylindrique » de l'échantillon). La Figure 16 montre un schéma des parties de l'échantillon prises en compte pour obtenir le profil moyen de concentration en cavités exprimé en fractions surfaciques.



**Figure 16 : Schéma des parties prises en compte sur la coupe transverse de l'échantillon Ni-16Cr-9Fe oxydé pour une durée supérieure ou égale à 10 heures à 950°C sous un environnement  $N_2-20O_2$  pour la détermination du profil moyen de concentration en cavités exprimé en fractions surfaciques.**

Les cavités présentes sur les coupes transverses des échantillons oxydés 100, 1000 et 5000 heures semblent avoir une répartition aléatoire. La Figure 17 présente un exemple de coupe transverse des échantillons oxydés 100 et 1000 heures après qu'ils ont été attaqués chimiquement afin de révéler la microstructure. Les micrographies optiques de cette figure montrent que la forme des cavités est directement liée à la position des cavités par rapport aux joints de grains. Les cavités positionnées sur les joints de grains suivent le joint de grains lors de leur coalescence ce qui engendre des cavités de forme allongée alors que les cavités positionnées dans les grains ont une forme souvent sphérique. La répartition des cavités peut être considérée comme aléatoire au regard de la quantité de cavités présentes aux joints de grains et dans les grains : pas de cavitation préférentielle ni aux joints de grains ni dans les grains.

Le profil de concentration en cavités exprimé en fractions surfaciques est assimilable au profil de concentration en cavités exprimé en fractions volumiques (profil de concentration en cavités) car la répartition des cavités est aléatoire et car le profil moyen de concentration en cavités exprimé en fractions surfaciques est réalisé sur un grand nombre de micrographies [Ros86,Deh68].



**Figure 17 : Micrographies optiques de deux échantillons oxydés 100 et 1000 heures après avoir subi un polissage de la coupe transverse à la silice colloïdale à pH neutre afin de révéler la microstructure.**

## Chapitre III. Oxydation nodulaire des alliages Ni-xCr

Le but de ce chapitre est de développer un modèle permettant de prévoir l'évolution de l'oxydation nodulaire du chrome dans les alliages base nickel chromino-formeurs. Ce modèle doit être capable de modéliser l'évolution de la fraction volumique d'oxyde de chrome et l'évolution de la zone d'oxydation interne du chrome pour les alliages Ni-xCr à 950°C.

L'oxydation nodulaire du chrome est un mode d'oxydation qui se produit lorsque le flux d'oxygène est beaucoup plus important que les flux des éléments oxydables présents dans l'alliage. Cela a pour effet de contrecarrer la formation d'une couche compacte d'oxyde. Cette configuration correspond à :

- une grande teneur en oxygène dans l'alliage,
- une teneur en éléments oxydables suffisamment faible,
- un coefficient de diffusion de l'oxygène bien plus important que ceux des éléments oxydables présents dans l'alliage (plusieurs ordres de grandeur).

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'oxydation des alliages base nickel à faible teneur en chrome, de 0 à 10-11 % mas. (limite de l'oxydation nodulaire du chrome [Gig69,Sch59], pour une durée d'oxydation de 10 heures à 950°C sous balayage de type  $N_2-20O_2$  par bulle à bulle. Dans ces conditions, une couche d'oxyde de nickel se forme à la surface de l'alliage [Gig69]. Une large zone d'oxydation nodulaire de chrome croît sous cette couche d'oxyde de nickel. L'influence de la couche d'oxyde de nickel sur la croissance de la zone d'oxydation interne de chrome n'est pas étudiée dans ce chapitre. La surface de référence pour l'étude de l'oxydation nodulaire sera prise au niveau de l'interface oxyde de nickel / alliage.

L'oxygène diffuse au travers de la couche d'oxyde de nickel jusqu'à l'interface oxyde de nickel / alliage pour ensuite se dissoudre dans l'alliage et réagir avec les éléments de l'alliage fortement oxydables tel que le chrome. Par conséquent, la teneur en oxygène au niveau de la surface de référence correspond au minimum entre la solubilité maximale de l'oxygène, propriété qui indique la quantité maximale

---

---

d'oxygène pouvant être contenue dans l'alliage : 500 ppm mol. pour le nickel à 950°C (142 ppm mas.) [Par87], et la pression de dissociation de l'oxyde de nickel (voir chapitre bibliographique [Par87,Mah76,Kna91] : 371 ppm mol. à 950°C (105 ppm mas.). La couche d'oxyde de nickel joue donc un rôle bénéfique sur la stabilité de la concentration en oxygène à l'interface oxyde de nickel / alliage.

La première partie de ce chapitre présente succinctement le modèle d'oxydation nodulaire de Wagner [Wag59]. Le modèle de Wagner est basé sur la compétition des flux d'oxygène et de chrome qui sont caractérisés par leurs coefficients de diffusions respectifs dans l'alliage,  $D_O$  et  $D_{Cr}$ . Ces coefficients sont pris constants dans le modèle de Wagner.

L'oxygène diffuse au travers de la zone d'oxydation nodulaire qui est très riche en nickel, le coefficient de diffusion de l'oxygène du modèle de Wagner,  $D_O$ , est donc pris égal au coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel,  $D_{O/Ni}$ , dans une première approximation.

Dans la littérature,  $D_{O/Ni}$  a été estimé par diverses méthodes d'analyse : micrographie [Par87,Got67], gravimétrie [Alc69], désorption [Zho71], électrochimie [Ker72]. Pour ces études, le coefficient de diffusion de l'oxygène est compris entre  $0,02 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $0,5 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ . Concernant le système Ni-xCr à 950°C, le coefficient de diffusion de l'oxygène est donc 40 à 1000 fois plus élevé que le coefficient de diffusion du chrome qui est de  $5.10^{-4} \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  [Nic11a,Nic11b]. Par conséquent, les conditions d'oxydation nodulaire sont réunies pour des teneurs en chrome comprises entre 0 et 10-11 % mas. [Gig69,Sch59].

Le modèle de Wagner est applicable dans les conditions citées ci-dessus. Cependant, l'approximation de  $D_O$  doit être améliorée lorsque la fraction volumique d'oxyde formée est importante. En effet, il est possible de définir  $D_O$  comme une fonction de la fraction volumique d'oxyde de chrome, P. Dans cette étude, l'expression retenue est celle proposée par Kirkaldy [Kir71] :  $D_O = (1-P) D_{O/Ni}$ . Elle conduit à une version non linéaire du modèle de Wagner.

Le travail réalisé dans la première partie de ce chapitre démontre l'importance d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel avec une précision supérieure aux données de la littérature : entre  $0,02$  et  $0,5 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel est alors déterminé dans la deuxième partie de ce chapitre à partir de l'ajustement du modèle de Wagner non linéaire sur les résultats expérimentaux des nuances : Ni-0,2Cr, Ni-1Cr et Ni-5Cr.

Un modèle numérique basé sur la technique des éléments finis implicite a été proposé par Feulvarch *et al.* [Feu09] dans le cadre de l'oxydation nodulaire à faibles fractions volumiques d'oxydes ( $< 5$  % vol. d'oxyde). Ce modèle ainsi que son extension non linéaire au cas d'un coefficient de diffusion variable ( $D_{\text{O}} = (1-P) D_{\text{O/Ni}}$  [Leb10]) sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre. La comparaison du modèle numérique étendu avec le modèle de Wagner non linéaire valide les résultats de simulation dans le cas 1D de l'oxydation des Ni-xCr (de 0 à 10-11 % mas. de chrome).

Le modèle numérique a pour intérêt de déterminer l'évolution de l'oxydation nodulaire du chrome jusqu'à la transition entre l'oxydation nodulaire et l'oxydation en couche compacte pour des cas multidimensionnels. Il est néanmoins essentiel de déterminer un critère de changement de mode d'oxydation lorsque la transition entre l'oxydation nodulaire et l'oxydation en couche compacte du chrome est atteinte. Ce critère défini dans la quatrième partie de ce chapitre permet de pouvoir conclure sur la limite d'utilisation du modèle numérique actuel s'appliquant au cas de l'oxydation nodulaire.

## **1. Le modèle de Wagner [Wag59]**

Le modèle de Wagner est un modèle analytique qui traite l'oxydation nodulaire des alliages où un seul élément, présent en faible teneur, est considéré comme oxydable. Il suppose que la pression de dissociation de l'oxyde est nulle, que les coefficients de diffusion sont constants et que la molarité de l'alliage est également constante. Il ne peut donc pas y avoir coexistence de l'oxygène et de l'élément oxydable dans l'alliage en un même point. Cette configuration est représentée sur la Figure 18 pour les alliages base nickel chromino-formeurs. L'origine du repère, qui correspond à la surface de référence, est fixée au niveau de l'interface oxyde de

---

nickel / alliage. Cela suppose que l'influence de la croissance de la couche d'oxyde de nickel est négligeable pour l'étude de l'évolution de la zone d'oxydation nodulaire du chrome.

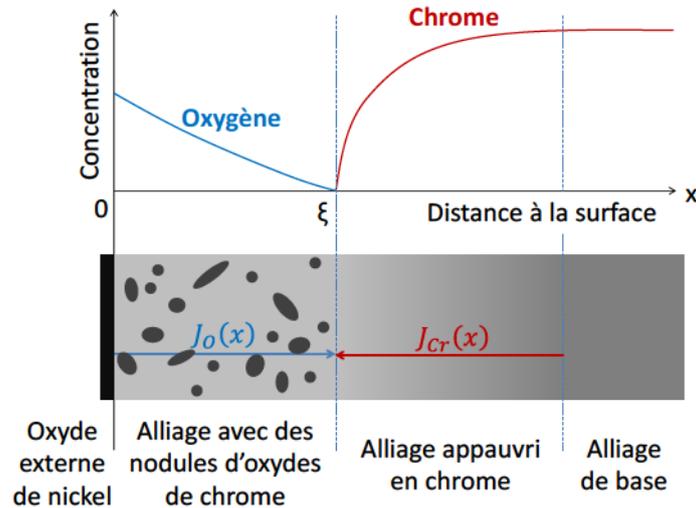


Figure 18 : Profils de concentration en oxygène et en chrome et représentation schématique de l'oxydation des alliages base nickel alliés en chrome (de 0 à 10-11 % mas. de chrome).

Par application de la première loi de Fick, les flux d'oxygène et de chrome peuvent être définis par :

$$\text{Équation 5 : } \begin{aligned} J_{Cr} &= -D_{Cr} \frac{\partial C_{Cr}}{\partial x} = -D_{Cr} \Omega_m \frac{\partial X_{Cr}}{\partial x} \\ J_O &= -D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} = -D_O \Omega_m \frac{\partial X_O}{\partial x} \end{aligned}$$

$J$  est le flux,  $D$  est le coefficient de diffusion,  $C$  est la concentration molaire,  $\Omega_m$  est la molarité de l'alliage supposée constante et  $X$  est la fraction molaire ( $C = \Omega_m X$ ).

Les mécanismes de diffusion sont décrits par la seconde loi de Fick appliquée à l'oxygène et au chrome ainsi que par les conditions aux limites suivantes :

$$\text{Équation 6 : } \begin{cases} \frac{\partial X_O}{\partial t} - D_O \frac{\partial^2 X_O}{\partial x^2} = 0 \\ \frac{\partial X_{Cr}}{\partial t} - D_{Cr} \frac{\partial^2 X_{Cr}}{\partial x^2} = 0 \end{cases}$$

$$\text{Équation 7 : } \begin{cases} X_o = X_o^{(s)} \text{ pour } x = 0, t > 0 \\ X_o = 0 \text{ pour } x \geq \xi, t > 0 \\ X_{Cr} = 0 \text{ pour } x \leq \xi, t > 0 \\ X_{Cr} = X_{Cr}^{(0)} \text{ pour } x \geq 0, t = 0 \end{cases}$$

$\xi$  correspond à l'épaisseur de la zone d'oxydation nodulaire (voir Figure 18).  $X_o^{(s)}$  est la fraction molaire d'oxygène à la surface de l'échantillon. Dans le cas des alliages Ni-xCr étudiés dans ce travail, une couche compacte d'oxyde de nickel s'étant formée en surface,  $X_o^{(s)}$  correspond à la fraction molaire d'oxygène à l'interface entre l'oxyde de nickel et l'alliage. Cette fraction molaire,  $X_o^{(s)}$ , est obtenue à partir de la pression de dissociation de l'oxyde de nickel à l'interface oxyde de nickel / alliage [Par87,Mah76,Kna91] : 371 ppm mol. ou 105 ppm mas.  $X_{Cr}^{(0)}$  est la fraction molaire initiale de chrome dans l'alliage considéré.

En 1D, l'épaisseur de la zone d'oxydation nodulaire est donnée par [Wag59] :

$$\text{Équation 8 : } \xi = 2\gamma\sqrt{D_o t}$$

$\gamma$  est un coefficient qui caractérise l'équilibre entre le flux d'oxygène et le flux de chrome à l'interface  $\xi$  entre la zone d'oxydation nodulaire du chrome et l'alliage appauvri en chrome. Sa valeur est donnée par la résolution de l'équation suivante :

$$\text{Équation 9 : } \frac{X_o^{(s)}}{vX_{Cr}^{(0)}} = \frac{er^2 \operatorname{erf}(\gamma)}{\sqrt{D_o/D_{Cr}} \exp(\gamma^2(D_o/D_{Cr})) \operatorname{erfc}(\gamma\sqrt{D_o/D_{Cr}})}$$

Où  $v$  est le rapport des coefficients stœchiométriques de l'oxyde de chrome. Ce coefficient vaut 3/2 dans le cas de la chromine  $Cr_2O_3$ .

Les profils des teneurs en oxygène et en chrome sont donnés par les expressions suivantes :

$$\text{Équation 10 : } \begin{cases} 0 \leq x \leq \xi, X_o = X_o^{(s)} \left( 1 - \frac{\operatorname{erf}(x/(2\sqrt{D_o t}))}{\operatorname{erf}(\gamma)} \right) \\ x \geq \xi, X_{Cr} = X_{Cr}^{(0)} \left( 1 - \frac{\operatorname{erfc}(x/(2\sqrt{D_{Cr} t}))}{\operatorname{erfc}(\gamma\sqrt{D_o/D_{Cr}})} \right) \end{cases}$$


---

D'après le modèle de Wagner, la fraction molaire en chrome oxydé,  $X_{Crox}$ , dans la zone d'oxydation nodulaire est donnée par :

$$\text{Équation 11 : } \frac{X_{Crox}}{X_{Cr}^{(0)}} = \frac{1}{\gamma\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_{Cr}}{D_0}} \frac{\exp(-\gamma^2 D_0 / D_{Cr})}{\operatorname{erfc}(\gamma\sqrt{D_0 / D_{Cr}})}$$

La teneur en chrome dans les alliages Ni-xCr est usuellement exprimée en fraction massique. Il est nécessaire de relier les fractions molaires aux fractions massiques afin de pouvoir réaliser une représentation des résultats directement en fractions massiques de chrome. L'équation suivante propose de réaliser cette relation :

$$\text{Équation 12 : } X_{masX} = \frac{\Omega_m \times M_X}{\rho} X_X$$

$X_X$  est la fraction molaire de l'élément X.  $M_X$  est la masse molaire de l'élément X.  $\rho$  est la masse volumique.  $X_{masX}$  est la fraction massique de l'élément X.  $\Omega_m$  est la molarité de l'alliage. Cette relation conduit à exprimer la teneur de chrome oxydé en fraction massique :

$$\text{Équation 13 : } \frac{X_{masCrox}}{X_{masCr}^{(0)}} = \frac{1}{\gamma\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_{Cr}}{D_0}} \frac{\exp(-\gamma^2 D_0 / D_{Cr})}{\operatorname{erfc}(\gamma\sqrt{D_0 / D_{Cr}})}$$

$X_{masCrox}$  est la fraction massique de chrome contenu dans la zone d'oxydation nodulaire.  $X_{masCr}^{(0)}$  est la fraction massique initiale de chrome dans l'alliage considéré.

La fraction massique de chrome oxydé peut également être interprétée en termes de fraction volumique de nodules d'oxyde :

$$\text{Équation 14 : } P = \frac{X_{masCrox}}{X_{masCrox/Cr_2O_3}} \frac{\rho_{al}}{\rho_{Cr_2O_3}}$$

$P$  est la fraction volumique d'oxyde de chrome.  $X_{masCrox/Cr_2O_3}$  est la fraction massique de chrome contenu dans l'oxyde de chrome pur : 684202 ppm mas.  $\rho_{al}$  est la masse volumique de l'alliage ; en pratique, c'est la masse volumique du nickel

pur,  $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ , qui est utilisée.  $\rho_{Cr_2O_3}$  est la masse volumique de l'oxyde de chrome :  $5,2 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Lorsque l'on détermine la fraction volumique d'oxyde pour une fraction massique de chrome oxydé de 10 % mas., on obtient :

$$\text{Équation 15 : } P = \frac{0,10}{0,684202} \frac{8,9}{5,2} = 25 \text{ \% vol. de nodules d'oxyde}$$

Finalement, les équations 9, 13, 14 et 15 permettent de déterminer la fraction volumique d'oxyde en fonction du pourcentage massique de chrome initial dans l'alliage considéré et du coefficient de diffusion de l'oxygène. Une représentation tridimensionnelle du résultat de ces équations est proposée sur la Figure 19.

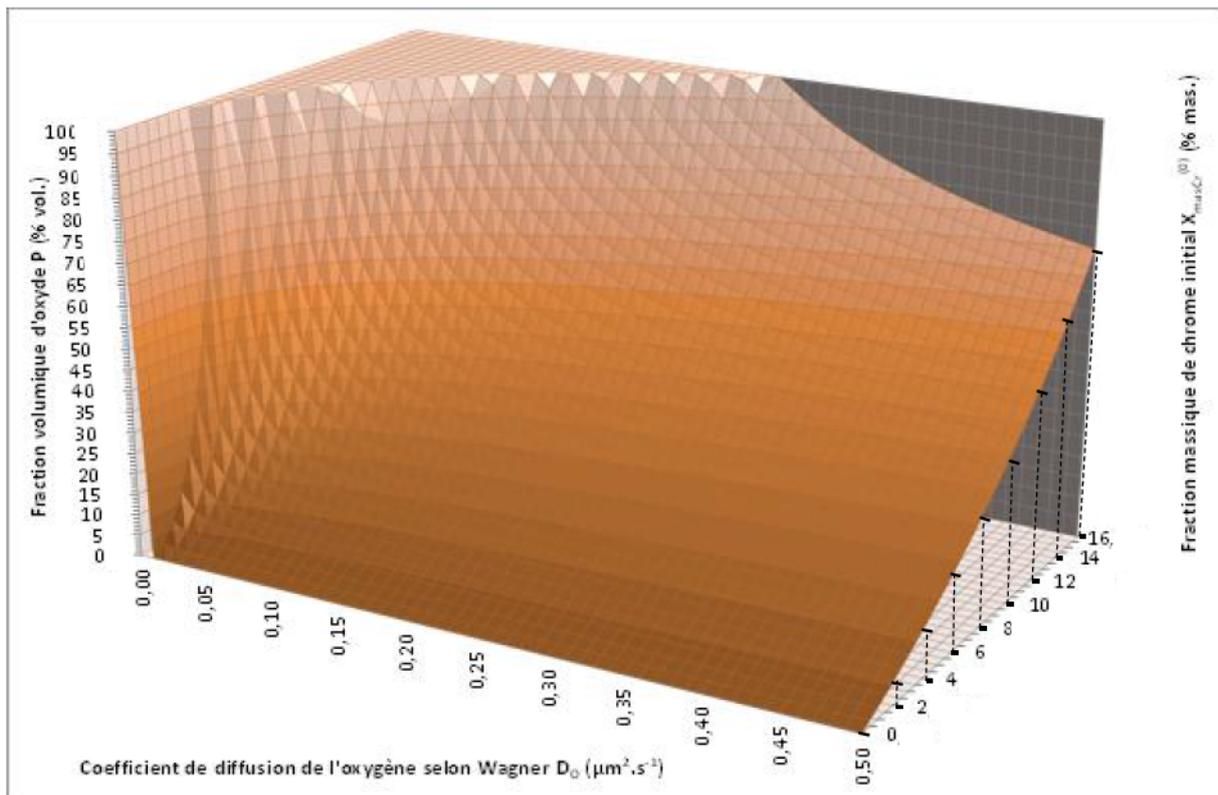


Figure 19 : Fraction volumique d'oxyde de chrome en fonction de la teneur en chrome dans l'alliage initial et du coefficient de diffusion de l'oxygène selon Wagner ( $D_{Cr} = 5.10^{-12} \text{ cm}^2.s^{-1}$  [Nic11b]).

La surface résultat de la Figure 19 permet de montrer que pour un matériau Ni-xCr donné, le pourcentage volumique d'oxyde augmente lorsque le coefficient de diffusion de l'oxygène diminue. En effet, si la diffusion de l'oxygène diminue, le

---

flux de l'oxygène diminue ce qui rend la compétition entre le flux de l'oxygène et celui du chrome favorable au flux de chrome. Il en résulte une augmentation de la fraction volumique d'oxyde associée à une réduction de l'épaisseur de la zone d'oxydation nodulaire.

Le palier à 100 % vol. représenté sur la Figure 19 correspond aux résultats où les fractions volumiques d'oxyde de chrome dépasseraient 100 % vol. à partir du modèle de Wagner. Physiquement, la transition entre l'oxydation nodulaire et l'oxydation en couche compacte du chrome a lieu bien avant d'atteindre cette valeur.

Les résultats de la Figure 19 sont obtenus avec un coefficient de diffusion de l'oxygène dont la valeur est égale au coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel (compris entre 0,02 et 0,5  $\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  [Par87,Got67,Alc69,Zho71,Ker72]). Cependant, cette hypothèse n'est valide que pour des fractions volumiques d'oxydes faibles. En effet, la diffusion de l'oxygène ne se produit qu'au travers de l'alliage contenu dans la zone d'oxydation nodulaire dont la fraction volumique dépend de la teneur en nodules d'oxyde de chrome [Tsa96]. Il faut donc introduire cet effet dans l'expression de  $D_O$ . Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser l'expression proposée par Kirkaldy [Kir71] :

$$\text{Équation 16 : } D_O = (1 - P)D_{O/Ni}$$

$D_O$  est le coefficient de diffusion de l'oxygène au travers de la zone d'oxydation interne du chrome.  $D_{O/Ni}$  est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel.

La fraction volumique d'oxyde,  $P$ , est constante sur l'ensemble de la zone d'oxydation nodulaire en 1D [Got67]. Le coefficient de diffusion de l'oxygène  $D_O$  reste constant sur l'ensemble de la zone d'oxydation nodulaire. Les hypothèses du modèle de Wagner sont donc toujours respectées avec cette définition de  $D_O$ .

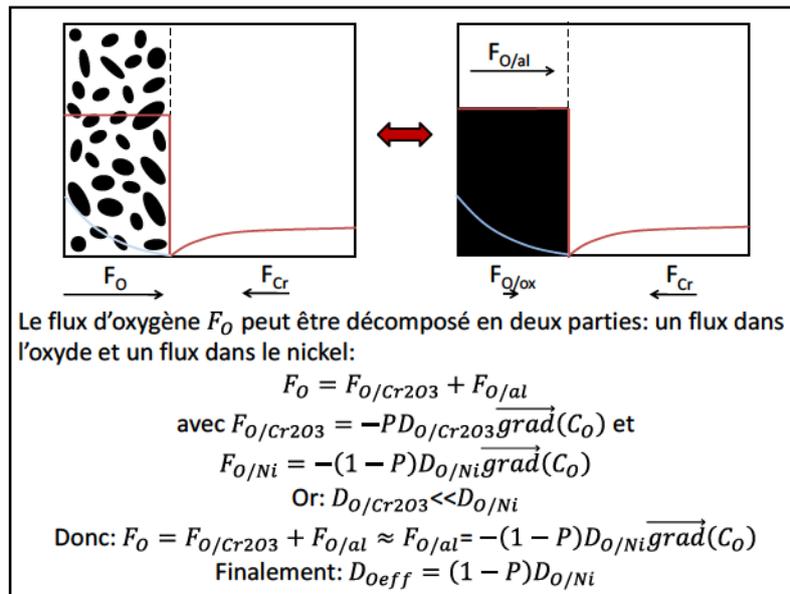


Figure 20 : Principe de décomposition du flux de l'oxygène en deux parties distinctes : le flux d'oxygène présent dans l'alliage et le flux d'oxygène présent dans l'oxyde de chrome (négligeable d'après le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de chrome).

Cette expression du coefficient de diffusion de l'oxygène,  $D_O$ , correspond à une configuration où l'on suppose que le flux d'oxygène est séparable en deux flux distincts : un flux d'oxygène dans l'oxyde de chrome et un flux d'oxygène dans l'alliage de la zone d'oxydation nodulaire. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel (0,02 à 0,5  $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Par87, Got67, Alc69, Zho71, Ker72]) est des millions de fois plus grand que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de chrome (3,2.10<sup>-9</sup>  $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Tsa96]). La diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de chrome peut donc être négligée. Une représentation de cette configuration est proposée dans la Figure 20. Cette approche macroscopique suppose que la répartition et la forme des oxydes n'ont pas d'influence sur la diffusion de l'oxygène dans la zone d'oxydation nodulaire.

Les résultats présentés sur la Figure 19 ont été obtenus avec un coefficient de diffusion de l'oxygène,  $D_O$ , constant.  $D_O$  représente le coefficient de l'oxygène dans la zone d'oxydation nodulaire. Dans la Figure 19,  $D_O$  est pris égal au coefficient de diffusion dans le nickel. Néanmoins, les résultats de la Figure 19 restent valides tant que le coefficient de diffusion de l'oxygène est constant dans la zone d'oxydation nodulaire. C'est pourquoi, les résultats de la Figure 19 peuvent être interprétés avec le coefficient de diffusion de l'oxygène,  $D_O$ , exprimé par l'équation 16. Des courbes

d'isovaleurs du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel,  $D_{O/Ni}$ , peuvent être représentées sur la Figure 21 à partir de l'équation 16.

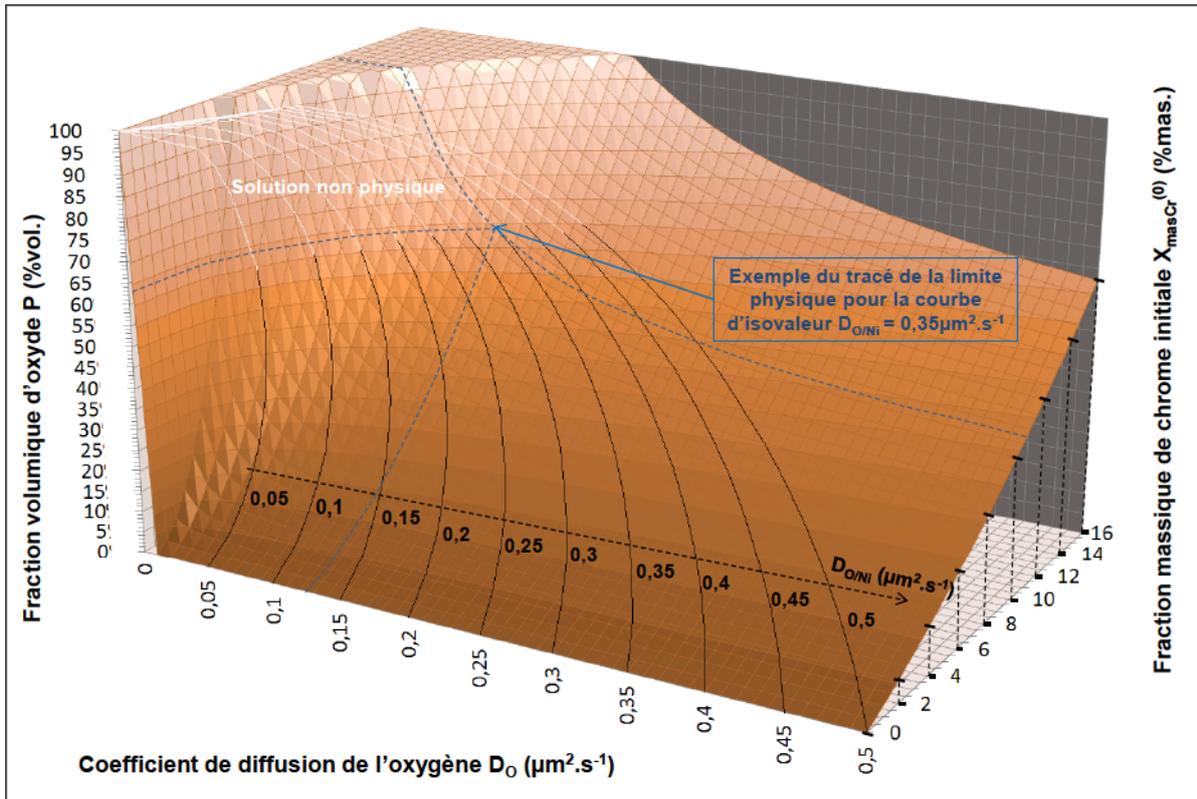


Figure 21 : Fraction volumique d'oxyde de chrome en fonction de la fraction massique de chrome et de  $D_o$  (modèle de Wagner), les isovaleurs de  $D_{O/Ni}$  sont représentées par des courbes noires (en accord avec les déductions expérimentales) et blanches (partie « non physique »).

Dans la Figure 21, il faut prendre garde à la réalité physique de la solution obtenue. En effet, selon les oxydations réalisées expérimentalement sur les nuances Ni-xCr (de 0 à 10-11 % mas. de chrome) [Gig69], lorsque la fraction massique de chrome présente dans l'alliage augmente, la fraction volumique d'oxyde augmente également. C'est pour cette raison que ces courbes d'isovaleurs n'ont de réalité physique que lorsque cette contrainte reste vérifiée. Un exemple de la construction des limites physiques de chaque courbe d'isovaleur de la solution est proposé sur la Figure 21 pour la courbe d'isovaleur  $D_{O/Ni} = 0,35\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ . Finalement, les parties des courbes d'isovaleurs conformes à la solution physique sont représentées par des tronçons noirs et celles non conformes par des tronçons blancs.

Les courbes d'isovaleurs représentées par les courbes noires de la Figure 21 confirment que pour un matériau donné Ni-xCr, le pourcentage volumique d'oxyde augmente lorsque le coefficient de diffusion de l'oxygène diminue.

A partir des résultats de la Figure 21, il apparaît clairement que la limite physique du modèle est comprise entre 60 et 65 % vol. d'oxyde de chrome.

La méthode utilisée pour obtenir la représentation de la Figure 21 ne permet pas de réaliser une comparaison directe et rapide entre les deux versions de  $D_O$  utilisées pour le modèle :  $D_O = D_{O/Ni}$  ou  $D_O = (1-P)D_{O/Ni}$ .

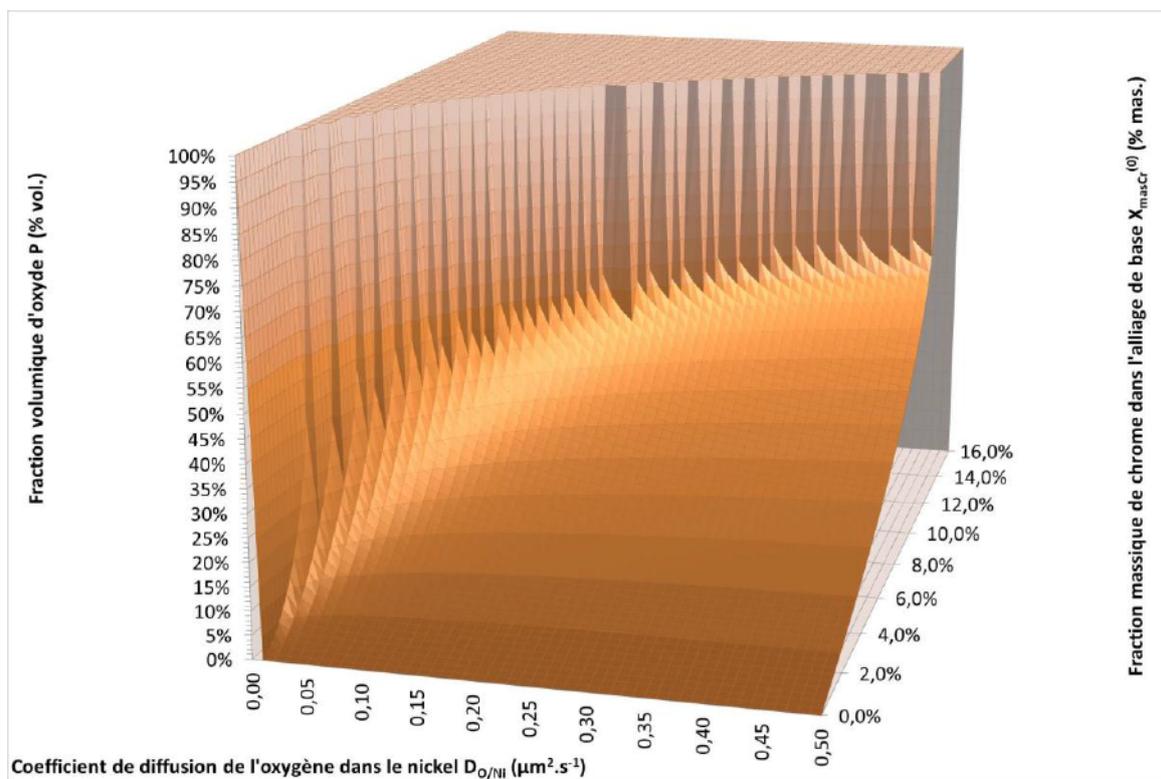
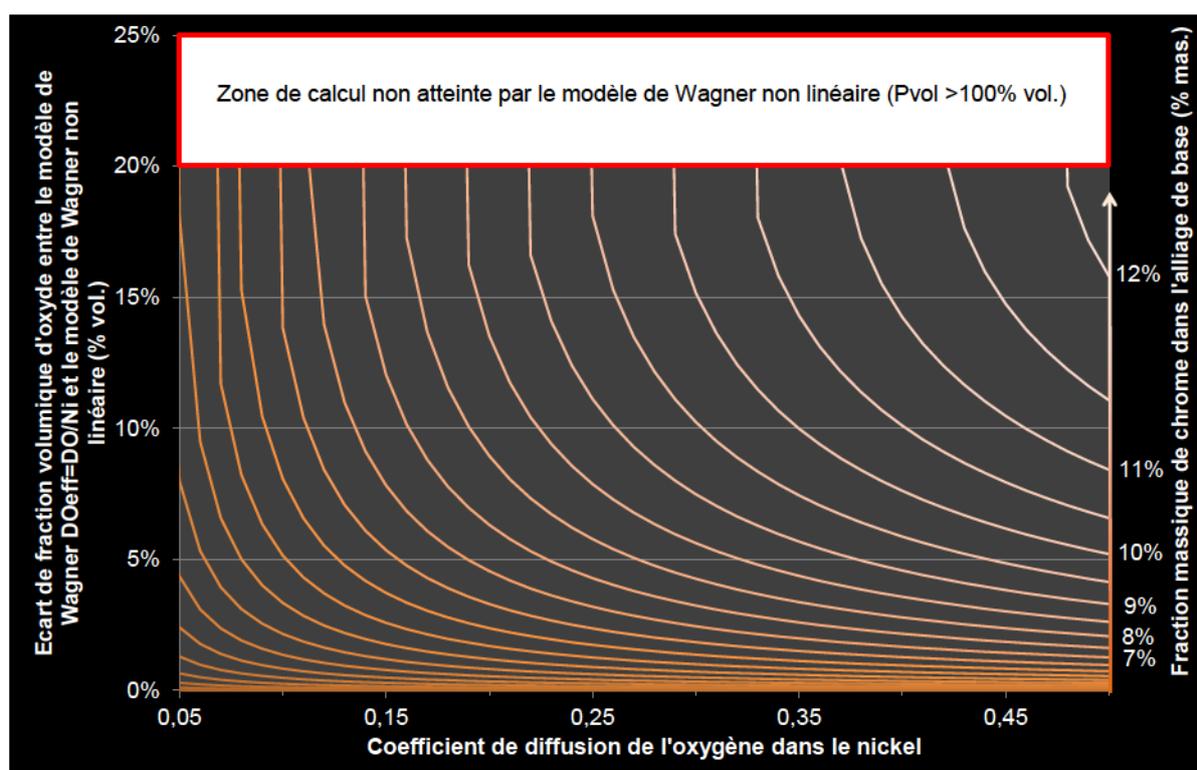


Figure 22 : Fraction volumique d'oxyde de chrome en fonction de la fraction massique de chrome initiale et du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel pour le modèle de Wagner [Wag59] non linéaire [Leb10].

Les solutions du modèle de Wagner ont donc été calculées directement à partir de la résolution simultanée des équations 13-14 et de l'équation 16. Les résultats du modèle de Wagner non linéaire sont obtenus à partir d'une méthode itérative qui détermine le coefficient de diffusion de l'oxygène  $D_O$  et la fraction volumique d'oxyde  $P$ . Une croissance très importante de  $P$  peut être observée sur la Figure 22.

Cela se traduit par la « verticalité » de la surface au voisinage du palier de 100% volumique.

La Figure 22 montre des fractions volumiques d'oxyde de chrome bien supérieures aux valeurs constatées sur la Figure 19. Une comparaison entre le modèle linéaire avec  $D_O = D_{O/Ni}$  et le modèle non linéaire,  $D_O = (1-P) D_{O/Ni}$ , peut être réalisée en traçant la différence de fraction volumique d'oxyde nodulaire en fonction du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel et de la teneur en chrome dans l'alliage initial. Cette comparaison est présentée sur la Figure 23.



**Figure 23 : Différence de fraction volumique entre le modèle de Wagner utilisant  $D_O = D_{O/Ni}$  et le modèle de Wagner non linéaire en fonction du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel et de la fraction massique de chrome initiale dans l'alliage considéré.**

La Figure 23 montre que la différence entre le modèle de Wagner non linéaire et le modèle de Wagner à  $D_O$  constant peut approcher 20 % vol. Il est donc important de mettre en œuvre le modèle adéquat pour reproduire correctement les zones à fortes teneurs en nodules d'oxydes observées expérimentalement.

La Figure 19, la Figure 22 et la Figure 23 montrent l'importance de la précision du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel. Les données bibliographiques sur le coefficient de diffusion de l'oxygène n'ont pas une gamme suffisamment réduite pour permettre de déterminer la fraction volumique d'oxyde : 0,02 à 0,5  $\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  (facteur 25 entre le minimum et le maximum) [Par87,Got67,Alc69,Zho71,Ker72]. Il est donc important de réaliser des essais expérimentaux sur des alliages Ni-xCr afin de connaître plus précisément le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel à 950°C dans le cadre de notre étude.

## 2. Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel

La Figure 24 présente des exemples de micrographies optiques des nuances Ni-0,2Cr, Ni-1Cr, Ni-5Cr et Ni-16Cr-9Fe après une oxydation de 10 heures à 950°C avec un balayage à l'air reconstitué ( $\text{N}_2\text{-}20\text{O}_2$ ) par bulle à bulle. Lorsque l'on augmente le pourcentage de chrome dans la nuance, l'épaisseur de la zone d'oxydation nodulaire diminue alors que la fraction volumique d'oxyde de chrome augmente jusqu'à aboutir à une couche compacte (cas de la nuance Ni-16Cr-9Fe). Cet effet apparaît clairement dans le modèle de Wagner. De plus, cet effet est accentué par le fait que le coefficient de diffusion de l'oxygène  $D_{\text{O}}$  dépend lui-même de la fraction volumique d'oxyde et du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel.

La revue bibliographique réalisée sur le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel donne des valeurs de  $D_{\text{O}/\text{Ni}}$  comprises entre 0,02 et 0,5  $\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  [Par87,Got67,Alc69,Zho71,Ker72]. Comme cela a été évoqué dans la partie précédente de ce chapitre, une bonne précision du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel est primordiale pour reproduire correctement les fractions volumiques d'oxyde à partir du modèle de Wagner, en particulier pour les zones d'oxydation nodulaire à forte teneur en nodules d'oxyde. L'objectif de cette partie est d'obtenir expérimentalement ce coefficient de diffusion,  $D_{\text{O}/\text{Ni}}$  à partir de l'évolution de la fraction volumique d'oxyde nodulaire,  $P$ , et de l'évolution de l'épaisseur de la zone d'oxydation nodulaire,  $\xi$ .

---

Les articles de Park *et al.* [Par87] et de Goto *et al.* [Got67] utilisent une procédure permettant de déterminer le coefficient de diffusion  $D_{O/Ni}$  à partir de l'évaluation de la fraction volumique d'oxyde P et de la zone d'oxydation nodulaire sur des alliages base nickel avec de faibles teneurs en éléments fortement oxydables : aluminium et chrome respectivement. Ce coefficient est déterminé directement à partir de la solution de Wagner. Cette méthode a été choisie pour obtenir précisément le coefficient de diffusion de l'oxygène  $D_{O/Ni}$  à partir d'essais expérimentaux sur différentes nuances : Ni-0,2Cr, Ni-1Cr et Ni-5Cr.

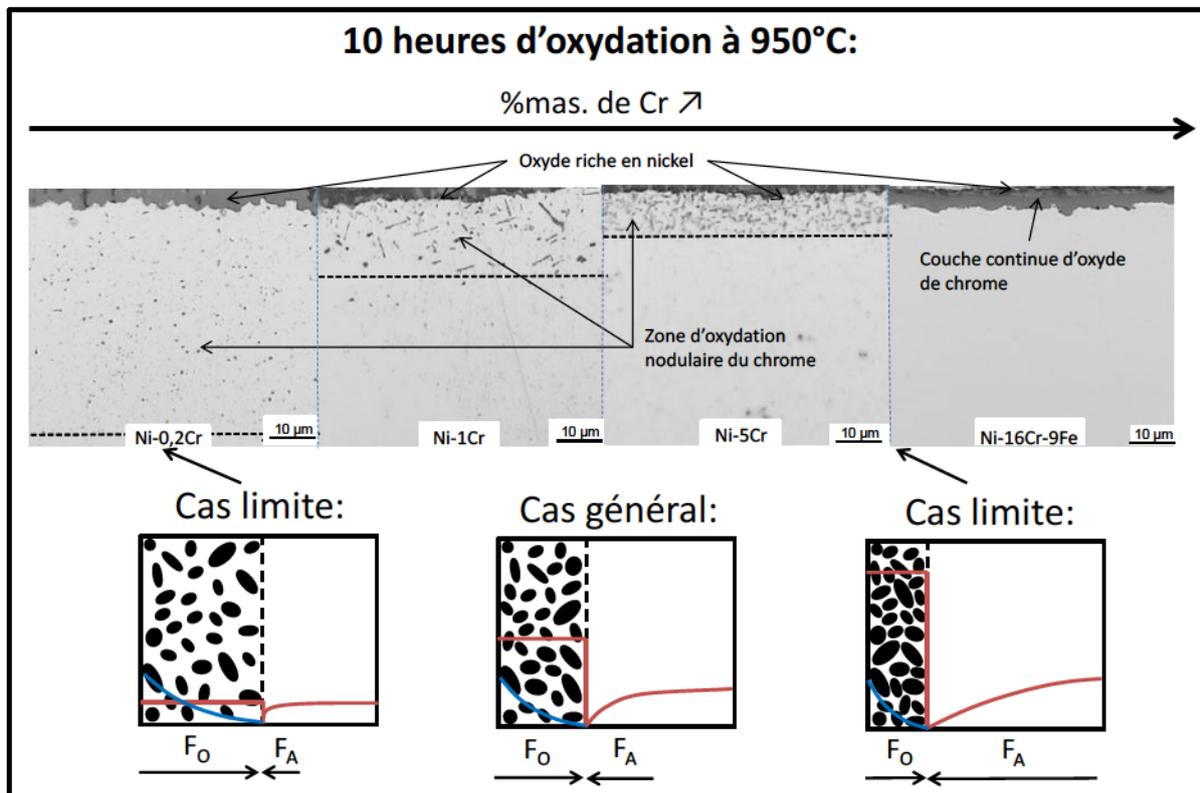


Figure 24 : Résumé des différents cas d'oxydation nodulaire du chrome à 950°C pour les alliages base nickel chromino-formeurs à partir d'une revue micrographique des nuances étudiées : Ni-0,2Cr, Ni-1Cr, Ni-5Cr et Ni-16Cr-9Fe, et de la comparaison de ces nuances avec les cas limites de l'oxydation nodulaire.

L'épaisseur de la zone d'oxydation nodulaire est difficile à comparer au modèle de Wagner. En effet, le modèle de Wagner fait l'hypothèse que la surface de l'échantillon n'a aucune mobilité au cours de l'oxydation nodulaire du chrome alors que le nickel s'oxyde en couche compacte à la surface de l'échantillon. Cette oxydation du nickel induit une mobilité de la surface de l'alliage qui peut être évaluée à partir de la constante d'oxydation (mobilité de la surface de l'alliage) du

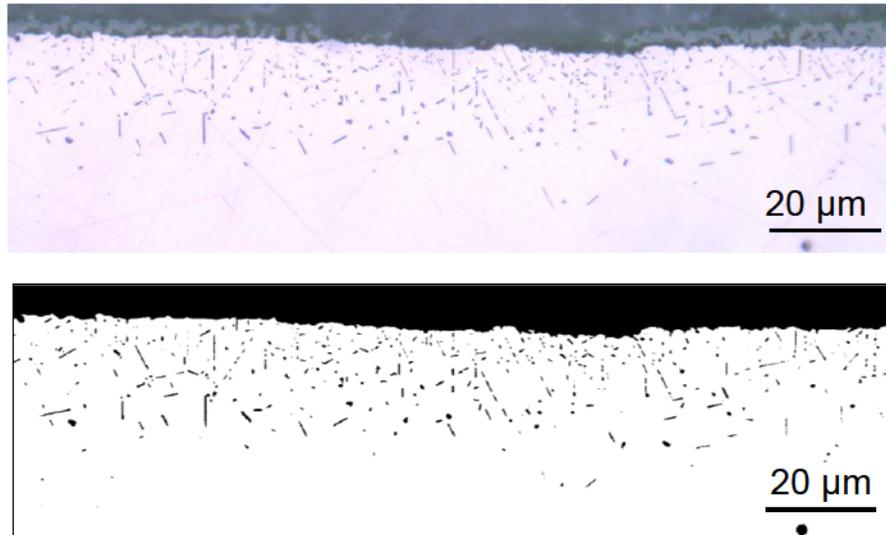
nickel pur :  $1,3 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Wag52] (donnée obtenue à partir de l'interpolation des données à 850°C et à 1100°C par la loi d'Arrhenius). Le déplacement de la surface de l'alliage est donc évalué à 9,7  $\mu\text{m}$  pour une oxydation de 10 heures à 950°C selon les hypothèses de Wagner.

Cette oxydation du nickel doit être négligée pour pouvoir comparer l'épaisseur de la zone d'oxydation nodulaire du chrome obtenue par le modèle de Wagner et par les résultats expérimentaux. Cela introduit une erreur qui dépend de la dimension de la zone d'oxydation nodulaire. En revanche, cet effet n'a aucune influence sur la fraction volumique d'oxyde de chrome dans la zone d'oxydation nodulaire.

L'objectif de ces travaux est de déterminer la transition entre l'oxydation nodulaire et l'oxydation en couche compacte à partir de la fraction volumique d'oxyde,  $P$ . On ne cherche pas à reproduire le plus fidèlement possible l'épaisseur de la zone d'oxydation nodulaire. C'est pour cette raison que nous avons choisi de déterminer le coefficient de diffusion  $D_{\text{O}/\text{Ni}}$  en ajustant le modèle de Wagner non linéaire aux profils expérimentaux en prenant pour critère  $P$  et non pas l'épaisseur comme l'ont proposé Park *et al.* [Par87] et Goto *et al.* [Got67].

Des essais d'une durée d'oxydation de 10 heures à 950°C ont été réalisés sur les nuances suivantes : Ni-0,2Cr, Ni-1Cr et Ni-5Cr. Les échantillons ont été polis mécaniquement jusqu'au  $\frac{1}{4}$  de  $\mu\text{m}$  avant oxydation. Ils ont ensuite été trempés à l'air après oxydation afin de limiter la dispersion des résultats. Les profils moyens de fractions volumiques d'oxyde de chrome sont obtenus à partir d'une analyse d'image réalisée sur des micrographies optiques. Cette procédure repose sur un seuillage des niveaux de gris commun à l'ensemble des micrographies optiques. Cela permet de discriminer l'oxyde de l'alliage. Un exemple est présenté sur la Figure 25.

---



**Figure 25 : Exemple du seuillage réalisé sur une micrographie optique de la nuance Ni-1Cr après une oxydation de 10 heures à 950°C : la première image correspond à la micrographie optique et la seconde correspond à l'image obtenue après seuillage.**

Un traitement d'image permet ensuite d'éliminer la couche d'oxyde de nickel en coupant l'image au-dessus de l'interface oxyde de nickel / alliage et en la réalignant à cette interface. Des profils de fraction volumique d'oxyde de chrome sont ensuite obtenus en comptabilisant la fraction de pixels oxyde ligne à ligne à partir de l'origine. Un petit biais est malheureusement introduit à proximité de l'interface car l'analyse d'image ne peut pas séparer l'oxyde de nickel de l'oxyde de chrome lorsqu'ils sont en contact car les niveaux de gris de ces deux oxydes sont trop proches. Ce biais reste néanmoins limité grâce à la petite dimension des nodules d'oxyde, les données proches de l'interface ne sont pas exploitables sur environ 1  $\mu\text{m}$ .

La Figure 26 présente les résultats expérimentaux obtenus et leur comparaison avec le modèle de Wagner non linéaire en prenant le coefficient de diffusion d'oxygène  $D_{\text{O/Ni}}$  égal à  $0,35\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ . Cette valeur est celle qui permet d'obtenir le minimum d'écart entre la fraction volumique calculée et la fraction volumique observée expérimentalement. Cette valeur est encadrée par celles obtenues respectivement par Park *et al.* [Par87] et Goto *et al.* [Got67] : 0,5 et  $0,25\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

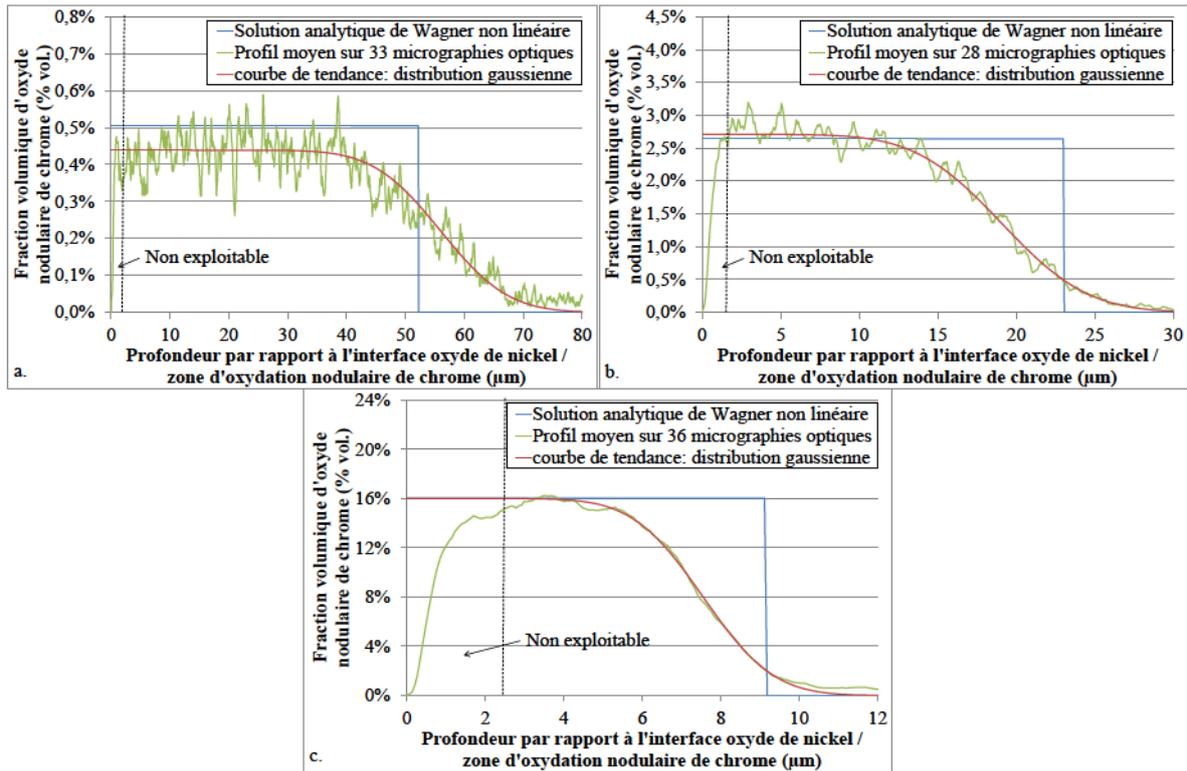


Figure 26 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle de Wagner non linéaire en prenant  $D_{O/Ni}=0,35\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  pour les nuances : a. Ni-0,2Cr, b. Ni-1Cr et c. Ni-5Cr.

Les profils expérimentaux de la Figure 26 indiquent que l'interface zone d'oxydation nodulaire / alliage appauvri en chrome est diffuse contrairement à l'hypothèse faite pour le modèle de Wagner. Cette hypothèse semble néanmoins bien reproduire le comportement général de la zone d'oxydation nodulaire de chrome même si l'épaisseur de la zone d'oxydation interne du chrome est moins bien reproduite pour les nuances les plus riches en chrome. En effet, il semble qu'il y ait un décalage estimé entre 2 et 3 μm entre la fin de l'oxydation nodulaire du chrome prévue par Wagner et les courbes expérimentales.

Ce décalage peut être expliqué par l'effet de la couche compacte d'oxyde de nickel qui est plus importante en proportion pour les zones d'oxydation nodulaire plus fines. L'origine du repère de Wagner est fixé à l'interface oxyde de nickel / zone d'oxydation nodulaire de chrome mais cette interface se déplace au cours du temps. Des oxydes nodulaires de chrome formés dans l'alliage peuvent donc être présents dans la couche d'oxyde de nickel à cause du mouvement de l'interface oxyde de nickel / alliage. Ce mécanisme a déjà été observé dans le cas de l'oxydation des alliages Ni-xW [Gan12].

---

Il y a un écart entre le déplacement identifié à partir des analyses de la Figure 26 et celui prévu par la constante d'oxydation d'après Wagner. Cet écart peut provenir d'une injection de lacunes cationiques dans le substrat produite par l'oxydation du nickel qui n'est pas prévue par le modèle de Wagner.

Dans notre cas, il est difficile de quantifier les oxydes de chrome pouvant être inclus dans la couche compacte d'oxyde de nickel. L'imagerie optique ne peut pas différencier les nodules d'oxyde de chrome quasiment noirs et l'oxyde de nickel également noir. L'imagerie électronique à balayage différencie difficilement l'oxyde de nickel et l'oxyde de chrome. Le nickel et le chrome sont très proches sur le tableau de Mendeleïev. C'est pourquoi, la différence de contraste est faible pour l'ensemble des micrographies réalisées. Il est difficile d'identifier des oxydes nodulaires de chrome pour la nuance Ni-0,2Cr car la fraction volumique d'oxyde de chrome est très faible  $\approx 0,5$  % vol. Lors du refroidissement des nuances Ni-1Cr et Ni-5Cr, la couche d'oxyde de nickel s'est fortement écaillée, ce qui rend l'interprétation de l'oxyde de nickel très délicate. C'est pourquoi, il n'a pas été possible d'identifier des oxydes de chrome dans la couche de nickel et de pouvoir évaluer la distance sur laquelle ils seraient présents.

Malgré ces incertitudes sur l'effet de la couche d'oxyde de nickel et sur l'interface zone d'oxydation nodulaire / alliage appauvri en chrome, le modèle de Wagner non linéaire avec  $D_{O/Ni}=0,35\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  représente de façon satisfaisante l'évolution de la croissance de la zone d'oxydation nodulaire de chrome (voir Figure 26). Cette valeur sera donc utilisée pour la validation du modèle numérique développé dans la partie 3 de ce chapitre.

### 3. Modélisation numérique de l'oxydation interne [Feu09]

Le modèle numérique proposé par Feulvarch *et al.* [Feu09] a été développé pour simuler les phénomènes d'oxydation nodulaire dans les alliages faiblement alliés [Feu09]. C'est un modèle numérique basé sur la méthode des éléments finis en espace et sur une technique d'intégration implicite en temps permettant l'utilisation de pas de temps relativement importants qui engendrent des temps de calcul raisonnables. Cette modélisation numérique peut prendre en compte la formation de plusieurs oxydes nodulaires dans des cas multidimensionnels. Elle a initialement été développée pour des coefficients de diffusion constants. L'objet de cette partie du chapitre est d'étendre cette approche au cas de coefficients de diffusion non constants.

Dans cette modélisation, la fraction massique totale d'une espèce X est déterminée par :

$$\text{Équation 17 : } \forall X = (M, O) \quad \frac{F_{masX}}{M_X} = \frac{X_{masX}}{M_X} + \sum_{oxydes} \alpha_{X/M_mO_o} \frac{P_{mas M_mO_o}}{M_{M_mO_o}}$$

$F_{masX}$  est la fraction massique totale de l'espèce X.  $M_X$  est la masse molaire de l'espèce X.  $X_{masX}$  est la fraction massique dissoute de l'espèce X.  $\alpha_{X/M_mO_o}$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce X pour l'oxyde  $M_mO_o$ .  $P_{mas M_mO_o}$  est la fraction massique de l'oxyde  $M_mO_o$ .  $M_{M_mO_o}$  est la masse molaire de l'oxyde  $M_mO_o$ .

La mobilité des espèces dans les phases oxydées est négligée et l'activité thermodynamique est considérée comme égale à la concentration. Dans ces conditions, la seconde loi de Fick s'écrit :

$$\text{Équation 18 : } \quad \text{div} \left( D_X \overrightarrow{\text{grad}}(X_{masX}) \right) = \dot{F}_{masX} = \dot{X}_{masX} + \sum_{oxydes} \alpha_{X/M_mO_o} \frac{M_X}{M_{M_mO_o}} \dot{P}_{mas M_mO_o}$$

$D_X$  est le coefficient de diffusion de l'espèce X dans la matrice courante.

Dans la modélisation, les réactions interfaciales sont supposées instantanées au regard des autres processus : diffusion / transport des espèces. Les fractions

massiques d'oxyde  $P_{masM_mO_o}$  respectent donc la loi d'action des masses à tout instant :

$$\text{Équation 19 : } \begin{cases} X_{masM}^m X_{masO}^o \leq K_{masM_mO_o} \text{ et } P_{masM_mO_o} = 0 \\ \text{ou} \\ X_{masM}^m X_{masO}^o = K_{masM_mO_o} \text{ et } P_{masM_mO_o} > 0 \end{cases}$$

$K_{masM_mO_o}$  est la pression de dissociation de l'oxyde  $X_xO_o$  convertie pour être exprimée en fraction massique.

Le modèle numérique traite simultanément la seconde équation de Fick de toutes les espèces et la loi d'action des masses. Des exemples de calculs sont présentés dans la Figure 27 et la Figure 28.

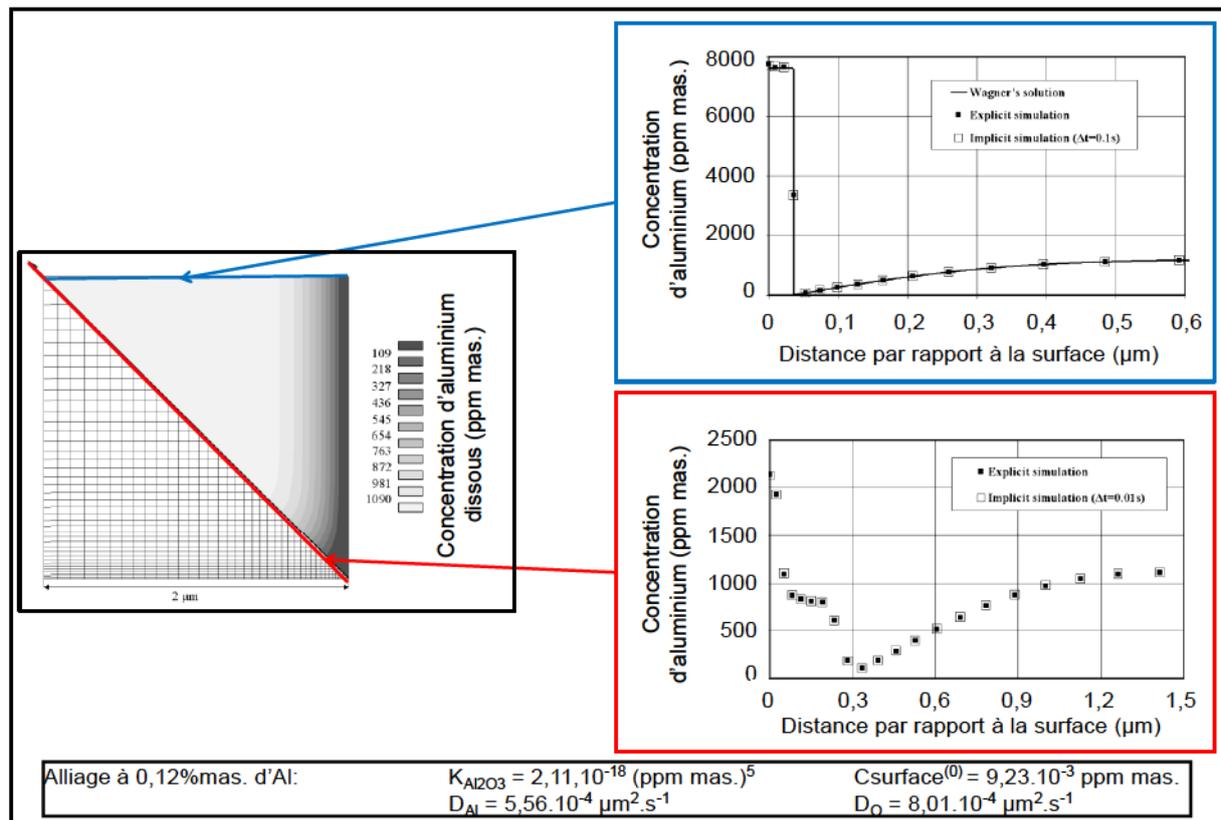


Figure 27 : Exemple de modélisation 2D pour l'oxydation de l'aluminium à partir de la mise en données de Huin *et al.* [Hui05].

La Figure 27 représente les résultats de la modélisation numérique de l'oxydation d'un acier à 0,12 %mas. d'aluminium oxydé à 800 °C pendant 60 s. La première courbe représente le profil numérique de concentration totale (oxyde et alliage) en

aluminium équivalent au modèle en 1D et la seconde courbe représente le profil numérique de concentration totale en aluminium suivant l'orientation indiquée sur le schéma pour l'oxydation de l'alliage sur un angle droit. Il y a une différence nette entre les deux profils, le profil « 1D » ayant une fraction massique d'oxyde d'aluminium plus forte (partie du profil en forme de palier) que la fraction massique d'oxyde d'aluminium maximale du profil « 2D » sur la zone d'oxydation nodulaire (profil jusqu'à 0,3  $\mu\text{m}$ ). Par contre, la zone d'oxydation nodulaire du profil « 2D » est plus étendue.

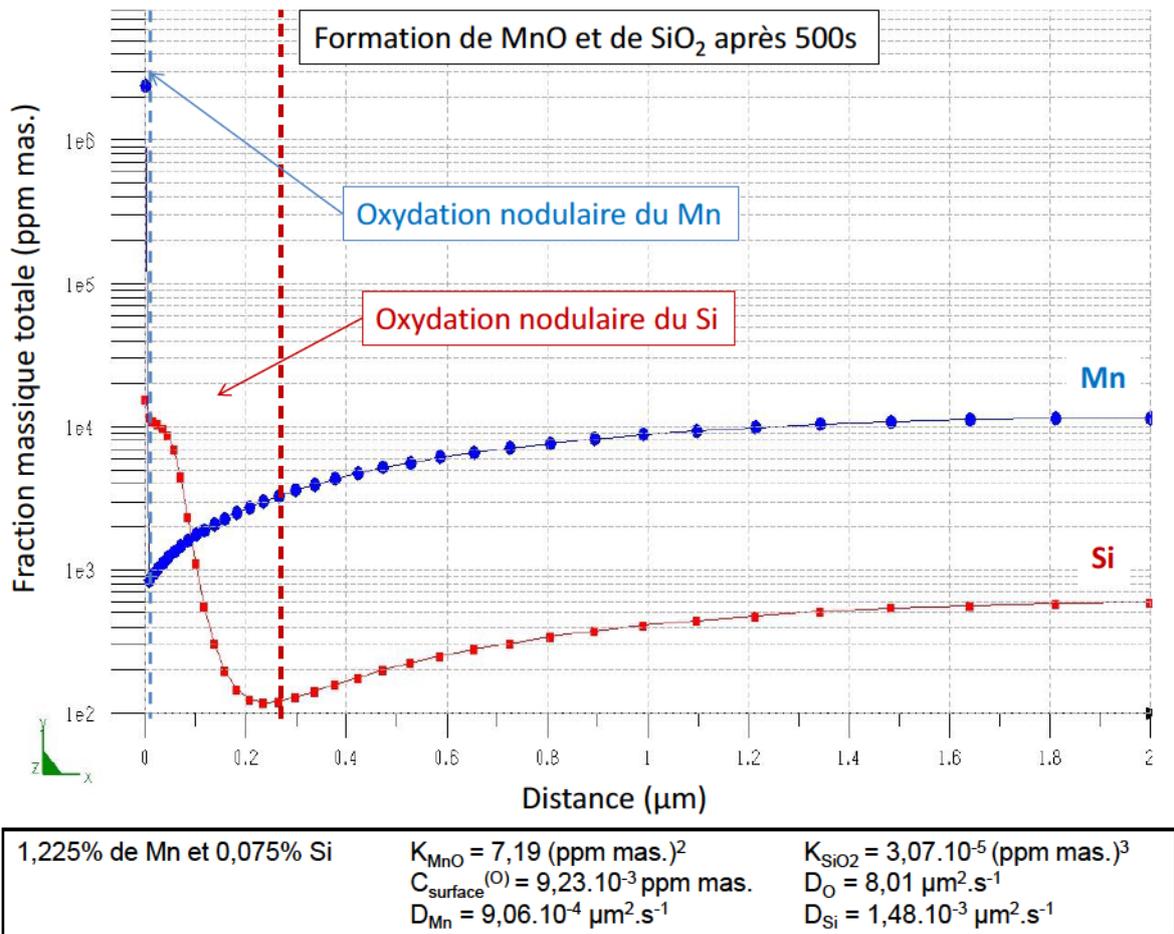


Figure 28 : Exemple de l'oxydation simultanée de Mn en MnO et de Si en SiO<sub>2</sub> à partir de la mise en données de Huin *et al.* [Hui05].

La Figure 28 représente les profils de fractions massiques totales de Mn et de Si d'un acier à 1,225 % mas. de Mn et 0,075 %mas. de Si oxydé à 800°C pendant 500 s. Les profils de concentration totale en manganèse et en silicium indiquent qu'une première zone d'oxydation nodulaire de manganèse est présente en sub-surface et qu'une seconde zone d'oxydation nodulaire de silicium se forme en dessous de

cette première zone. Ainsi les atomes de manganèse passent au travers de la zone d'oxydation nodulaire du silicium. Cela se justifie par la différence entre les pressions de dissociation de l'oxyde de manganèse et de l'oxyde de silicium et par l'appauvrissement en oxygène dans cette zone. Néanmoins, la fraction massique de manganèse dans l'alliage à proximité de l'interface est suffisamment importante pour former des oxydes nodulaires de manganèse. C'est pourquoi, une zone d'oxydation nodulaire de manganèse se forme malgré un produit de solubilité de l'oxyde de manganèse bien plus grand que celui de l'oxyde de silicium.

Cette approche a été étendue au cas d'un coefficient de diffusion de l'oxygène  $D_O$  fonction de la fraction volumique d'oxyde de chrome (voir partie 2). Dans le cadre de l'étude, le modèle utilise le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel  $D_{O/Ni}$  ( $0,35 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Nic12]) comme paramètre d'entrée.

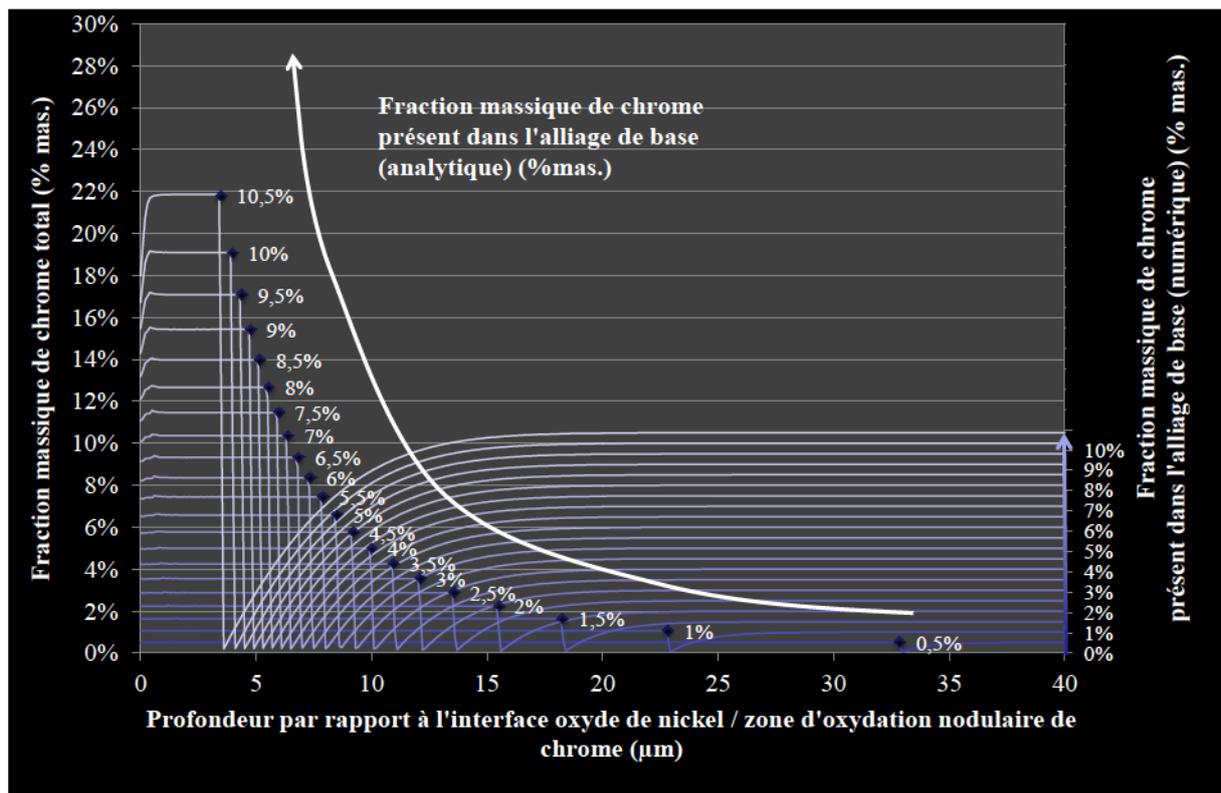


Figure 29 : Comparaison entre le modèle analytique de Wagner (représentation par des points) et le modèle numérique de Feulvarch obtenu directement à partir du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel (représentations par des courbes).

Dans le calcul, le coefficient de diffusion de l'oxygène  $D_O$  est déterminé implicitement à partir de la fraction volumique d'oxyde suivant la relation 12. Pour

les simulations, le produit de solubilité de l'oxyde de chrome est égal à  $8.10^{-36}$  (% mol.)<sup>5</sup> ou  $1,2.10^{-15}$  (ppm mas.)<sup>5</sup> à 950°C [Kna91]. Cela correspond à des valeurs proches de 0 nous permettant d'appliquer le modèle de Wagner pour valider l'approche numérique.

Les profils de fractions totales de chrome obtenus par simulation sont présentés sur la Figure 29. Les résultats sont exprimés en fraction massique de chrome afin de pouvoir comparer les résultats numériques aux résultats du modèle de Wagner. Pour une plus grande lisibilité, les résultats numériques sont représentés sous la forme de courbes continues et les résultats du modèle de Wagner sont représentés sous la forme de points. Le positionnement des points résultats du modèle analytique indique l'épaisseur de la zone d'oxydation nodulaire de chrome sur l'axe des abscisses et la fraction massique de chrome oxydé sur l'axe des ordonnées.

La fraction massique de chrome total correspond à la somme de la fraction massique de chrome oxydé et de la fraction massique de chrome présent sous forme dissoute. Etant donné la valeur très faible de la pression de dissociation de l'oxyde de chrome, il ne peut quasiment pas y avoir coexistence du chrome et de l'oxygène dans l'alliage en un même point. Cela revient à dire que l'ensemble du chrome compris dans la partie en forme de palier correspond à du chrome oxydé. En effet, le profil de concentration en oxygène est non nul sur l'ensemble de la zone d'oxydation nodulaire (voir Figure 18).

Le modèle numérique suit parfaitement l'évolution de la zone d'oxydation nodulaire proposée par le modèle de Wagner non linéaire qui est lui-même en accord avec les résultats expérimentaux. Le modèle numérique est donc validé pour l'oxydation nodulaire du chrome avec des fractions volumiques d'oxyde non négligeables en 1D suivant l'évolution de  $D_O$  proposé par Kirkaldy [Kir71].

Un problème de convergence des résultats numériques apparaît lorsque la fraction volumique d'oxyde est proche de 100 % vol. En effet, le modèle numérique considère que la diffusion des espèces dans l'oxyde est nulle, or lorsque la fraction volumique d'oxyde est proche de 100 % vol., le mode d'oxydation du chrome est en couche compacte. Cela implique d'introduire de nouveaux mécanismes de diffusion lors de la transition entre l'oxydation nodulaire et

---

---

l'oxydation en couche compacte. Cela nécessite d'établir un critère de transition faisant l'objet de la fin de ce chapitre.

## 4. Détermination du critère de transition entre l'oxydation nodulaire et l'oxydation en couche compacte des alliages base nickel chromino-formeurs

La transition physique entre l'oxydation nodulaire et l'oxydation en couche compacte du chrome dans les alliages Ni-xCr a été étudiée par Giggins *et al.* [Gig69] et par Schwartzkopf [Sch59]. Cette transition semble correspondre à une teneur initiale en chrome de 10-11 %mas.

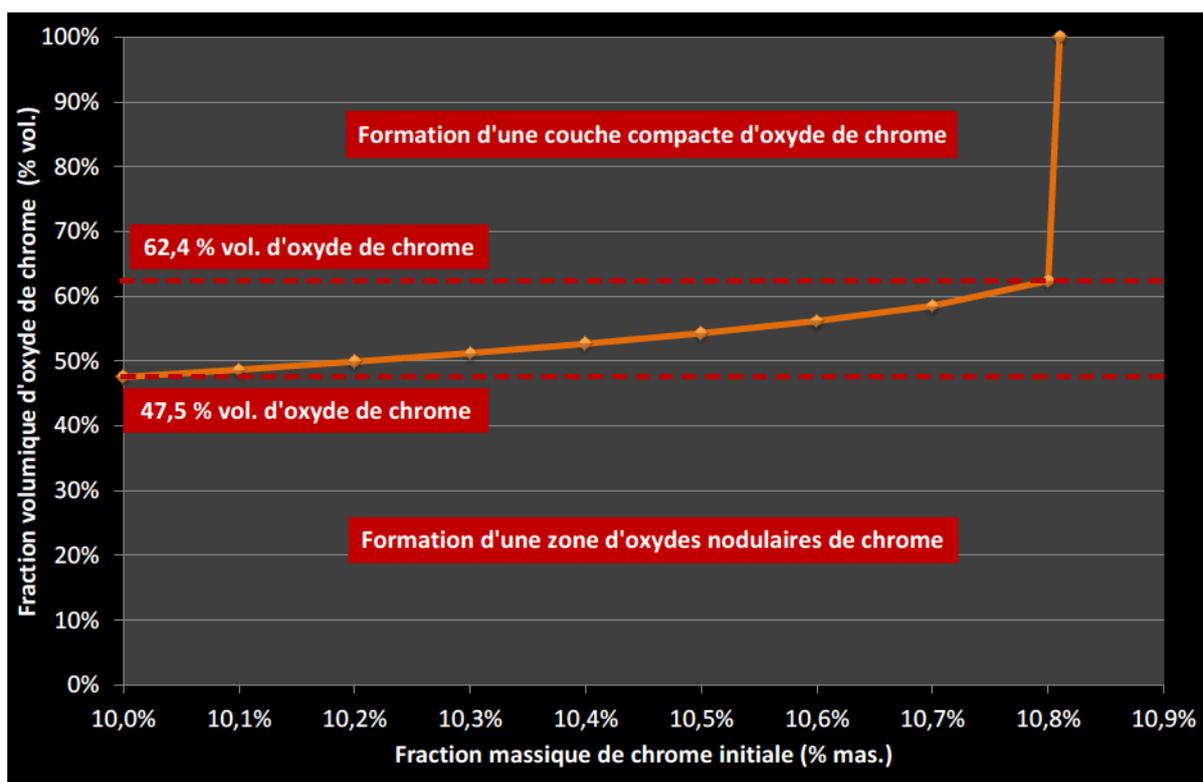
Afin d'obtenir un critère précis, nous devons déterminer les paramètres influençant cette transition. Selon toute vraisemblance, la transition dépend de la forme, de la répartition et de la fraction volumique des nodules d'oxyde de chrome. D'autres paramètres agissent également sur cette transition : écrouissage (densité de dislocations), densité de lacunes, ...

Les modèles dont nous disposons, modèle de Wagner non linéaire et modèle numérique étendu, ne permettent pas de déterminer la forme et la répartition des nodules d'oxyde de chrome. Ils donnent la valeur de la fraction volumique d'oxyde nodulaire de chrome et la dimension de la zone d'oxydation nodulaire du chrome. Rapp [Rap61] indique que la fraction volumique critique d'oxyde nécessaire pour la transition entre les deux types d'oxydation est constante pour un type d'alliage donné avec des conditions d'oxydation fixes en temps et en température. Néanmoins, la valeur de la fraction volumique critique d'oxyde diffère selon les alliages [Sch59,Rap61]. Nous proposons ici une méthode permettant d'aboutir à la valeur de la fraction volumique d'oxyde  $P_{crit}$  nécessaire pour assurer la coalescence des nodules d'oxyde en une couche compacte. Cette valeur constituera par la suite le critère de passage de l'oxydation nodulaire vers l'oxydation en couche compacte du chrome.

Le critère  $P_{crit}$  est déterminé à partir du maximum de la fraction massique de chrome dans l'alliage de base nécessaire pour changer de type d'oxydation (oxydation nodulaire, oxydation en couche compacte). La Figure 30 présente l'évolution de la fraction volumique d'oxyde de chrome pour des fractions massiques de chrome initiales comprises entre 10 et 11 %mas. La valeur minimale

---

de la teneur en chrome dans l'alliage initial, 10 %mas. de chrome, donne une fraction volumique de nodules d'oxyde de chrome de 47,5 %mas. La valeur maximale de  $P_{crit}$  est prise égale à 62,4 % vol. de nodules d'oxydes pour 10,8% mas. de chrome. Au-delà de 10,8 % mas. de chrome dans l'alliage initial (avec un incrément de 0,1 %mas.), il n'a pas été possible d'obtenir analytiquement une solution avec une fraction volumique d'oxyde P inférieure à 100% vol. Finalement, ce résultat numérique tenant compte du coefficient  $D_{O/Ni}$  déterminé précédemment ainsi que de l'expression de  $D_O$  proposée par Kirkaldy [Kir71] concorde avec les observations réalisées par Giggins *et al.* [Gig69] et par Schwartzkopf [Sch59].



**Figure 30 : Résumé du raisonnement aboutissant à la détermination du critère de transition entre l'oxydation interne et l'oxydation externe des alliages Ni-xCr : 47,5 à 62,4 % volumique d'oxyde nodulaire de chrome.**

La transition entre les deux types d'oxydation obtenue à partir du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel déterminé dans la partie 2 de ce chapitre confirme les observations expérimentales de Giggins *et al.* [Gig69] et de Schwartzkopf [Sch59] : l'oxydation du chrome devient une oxydation en couche compacte à partir de 10,9 %mas. de chrome ( $10 < 10,9 < 11$ ). Le modèle analytique de Wagner non linéaire et numérique de Feulvarch non linéaire suffisent pour

déterminer la teneur en chrome nécessaire dans l'alliage initial pour obtenir la transition entre les deux types d'oxydation. Cette transition ne dépend donc pas, en première approximation, de la forme et de la répartition des nodules d'oxyde de chrome.

La fraction volumique d'oxyde nodulaire maximale obtenue avant la transition est de 62,4 %vol. d'oxyde de chrome. Au-dessus de cette valeur, le lien entre le coefficient de diffusion de l'oxygène et la fraction volumique d'oxydes nodulaires de chrome engendre un emballement de l'oxydation dont la conséquence est le changement de mode d'oxydation : oxydation en couche compacte de l'oxyde de chrome.

La fraction maximale d'oxyde nodulaire obtenue à partir de la Figure 30 correspond donc au critère de transition entre l'oxydation nodulaire et l'oxydation en couche compacte de l'oxyde de chrome dans les alliages base nickel chromino-formeurs oxydé à 950°C sous un balayage de type  $N_2/20\%O_2$  par bulle à bulle.

La transition entre oxydation nodulaire et oxydation en couche compacte pourra être directement paramétrée par la valeur de la fraction volumique locale d'oxyde dans le modèle numérique. Cela a un intérêt pour les configurations complexes où l'oxyde de chrome peut être présent suivant les deux modes d'oxydation et/ou lorsque des mécanismes supplémentaires de diffusion / précipitation apparaissent.

## 5. Conclusions

Une description du modèle analytique de Wagner d'oxydation nodulaire a été réalisée au début de ce chapitre. Cette description a montré les mécanismes de diffusion à l'origine de l'oxydation nodulaire et a démontré la nécessité d'introduire un coefficient de diffusion de l'oxygène variable en fonction de la fraction volumique d'oxyde présente dans la couche d'oxydation nodulaire.

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel a ensuite été déterminé à partir de l'approximation entre le modèle de Wagner et les résultats expérimentaux de l'oxydation à 950°C des alliages modèles Ni-0,2Cr, Ni-1Cr et Ni-5Cr pour une durée de 10 heures. Cette approximation donne un coefficient de diffusion de 0,35

---

---

$\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette valeur correspond aux valeurs données dans la littérature pour le même type d'approximation.

L'obtention de ce coefficient de diffusion nous permet de pouvoir utiliser le modèle de Wagner pour décrire l'oxydation nodulaire à forte concentration d'oxyde. Une description complète du modèle de Feulvarch étendue aux fortes concentrations d'oxyde est ensuite comparée au modèle de Wagner. Les deux modèles donnent des résultats identiques.

Finalement, le modèle de Wagner donne la fraction massique de chrome nécessaire à la transition entre oxydation nodulaire et oxydation en couche d'oxyde du chrome : 10,9 %mas. de chrome. Cette valeur correspond aux valeurs établies dans la littérature pour obtenir la transition entre oxydation nodulaire et oxydation en couche d'oxyde de chrome dans les alliages à base nickel. Dans le modèle de Wagner, cette transition a lieu pour une fraction volumique d'oxyde « critique » de 62,4 %vol..

## Chapitre IV. L'oxydation en couches compactes de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier l'oxydation en couches compactes de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe (oxydation externe), et plus particulièrement l'évolution physico-chimique du substrat métallique au cours de l'oxydation. Cette étude permet de déterminer les conséquences de la croissance des couches d'oxydes sur le substrat en utilisant l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe oxydé à 950°C à l'air reconstitué ( $N_2-20O_2$ ).

L'oxydation en couches compactes se produit lorsque les flux des éléments oxydables à proximité de la surface sont suffisamment importants pour contrecarrer le flux de l'oxygène dans l'alliage. Dans ce cas, des couches compactes d'oxydes se forment à la surface de l'échantillon. La formation de ces couches compactes d'oxydes modifie considérablement les mécanismes de diffusion des espèces, en particulier dans la partie oxydée. Dans le chapitre III, il a été rappelé que ce mode d'oxydation se produisait pour une teneur en chrome supérieure à 11% massique [Gig69,Sch59]. De nombreuses études confirment la formation de cette couche compacte d'oxyde de chrome pour les alliages base nickel chromino-formeurs au-delà de cette teneur [Cal00,Woo66,Shi81].

La croissance des couches compactes peut être pilotée par de nombreux mécanismes. Une revue de l'ensemble de ces mécanismes est disponible dans des ouvrages de cinétique hétérogène [Kof88,Sar00]. Dans le cas de l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs, la croissance des oxydes est parabolique après quelques heures d'oxydation quel que soit le pourcentage de chrome et quelle que soit la température dans la gamme [800 °C - 950 °C] [Gig69]. On parle alors de croissance « quasi-parabolique ».

Au-delà de cette gamme de température ( $> 950$  °C), la couche de chromine subit une évaporation ( $CrO_{3(g)}$ ) qui ajoute un mécanisme « indépendant » dont la composante est linéaire et négative [Ber05,Gra71]. La cinétique d'oxydation est alors une cinétique parabolique complète [Ber05,Gra71,Ste74,Cap61]. Le risque

---

---

d'évaporation fournit une limite supérieure de la température d'étude : 950 °C, température adoptée pour ce travail de thèse. Cette température permet par ailleurs d'obtenir des couches d'oxyde de chrome d'épaisseur importante pour de relativement faibles temps d'oxydation. Ce choix facilite les analyses de la croissance de la couche compacte d'oxyde de chrome et permet d'utiliser des coefficients de diffusion des espèces relativement fiables tout en évitant tout effet non parabolique.

Les oxydations à croissance quasi-parabolique conduisent à une évolution de l'épaisseur des couches d'oxydes en racine du temps d'oxydation à partir de quelques heures d'oxydation. Une fois le régime parabolique atteint, ces oxydations peuvent être entièrement décrites par une constante d'oxydation appelée de différentes manières en fonction du repère d'observation et des unités sélectionnées (voir Introduction).

Dans la littérature, il est usuellement admis que les cinétiques d'oxydation à croissance parabolique ont une étape limitante correspondant à un mécanisme diffusionnel [Sar00]. Nous ferons donc cette hypothèse pour l'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe. L'ensemble des mécanismes réactionnels (mécanismes d'interface) sont alors supposés instantanés par rapport aux mécanismes diffusionnels (mécanisme « volumique »).

Différents mécanismes diffusionnels peuvent jouer un rôle sur la cinétique d'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs :

- La diffusion du chrome à travers l'alliage peut piloter la cinétique d'oxydation lorsque l'apport en chrome à l'interface oxyde / alliage est insuffisant pour obtenir une croissance similaire à la croissance du chrome pur. Ce type de mécanisme est rencontré pour des teneurs en chrome inférieures à 30 %mas. [Gig69]. En effet, au-delà de 30 %mas. de chrome dans l'alliage de base, la cinétique d'oxydation des alliages est identique à la cinétique d'oxydation du chrome pur [Gig69]. La diffusion du chrome au travers de l'alliage constitue donc un mécanisme primordial dans l'étude de l'oxydation en couches compactes du chrome pour l'alliage Ni-16Cr-9Fe.

- La diffusion du chrome à travers l'oxyde de chrome peut piloter la cinétique d'oxydation lorsque celle-ci est préférentiellement de type cationique. Un mécanisme cationique est un mécanisme où la mobilité des espèces dans la couche d'oxyde est pilotée par les ions métalliques (cations). Dans ce cas, les échanges diffusionnels s'effectuent entre les cations et les défauts cationiques de l'oxyde. La mobilité des ions oxygène (anions) est considérée nulle lors d'une oxydation purement cationique [Per04] et la réaction d'oxydation se produit alors à l'interface environnement / oxyde.
- La diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde peut piloter l'oxydation lorsque celle-ci est préférentiellement de type anionique. De manière analogue à l'oxydation cationique, la réaction d'oxydation se produit alors à l'interface oxyde / alliage dans le cas d'une oxydation anionique pure.

La résultante de la compétition entre ces différents mécanismes pilote la croissance de la couche compacte de chrome pour l'alliage Ni-16Cr-9Fe à 950°C.

Les coefficients de diffusion des espèces dans les oxydes sont particulièrement difficiles à obtenir et la disparité des résultats de la littérature ne permet pas de conclure sur l'ordre de grandeur de ces coefficients. C'est pourquoi, il est courant d'utiliser une constante parabolique qui représente un paramètre global de l'évolution de l'oxydation à croissance parabolique.

Par souci de cohérence, nous avons choisi la constante d'oxydation utilisée dans le modèle analytique d'oxydation en couche compacte de Wagner [Wag52] (modèle de Wagner) comme élément de référence. Cette constante décrit le déplacement de la surface de l'alliage par rapport à la position de la surface initiale [Wag52]. Cette constante servira d'élément de comparaison sur l'ensemble du chapitre.

Le modèle de Wagner permet de déterminer la teneur de l'élément oxydable à l'interface oxyde / alliage et le profil de concentration en élément oxydable dans l'alliage en fonction de la constante d'oxydation et du coefficient de diffusion de l'élément oxydable dans le substrat. Les hypothèses, la démarche et la solution de Wagner sont décrites dans la partie 1 de ce chapitre.

Une étude de la cinétique d'oxydation a été réalisée afin de vérifier si les hypothèses de Wagner sont en accord avec les observations expérimentales de

---

---

l'oxydation à 950°C de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe sous environnement N<sub>2</sub>-20O<sub>2</sub>. Cette étude est présentée dans la partie 2 de ce chapitre.

L'évolution physico-chimique de la sous-surface pour une oxydation de 10 heures à 950°C de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C sous N<sub>2</sub>-20O<sub>2</sub> a été décrite par des analyses chimiques en fonction de la profondeur par rapport à l'interface oxyde / alliage. Le profil de concentration en chrome exprimé en fraction massique, et en particulier les fractions massiques à proximité de l'interface oxyde / alliage, ont été étudiés puis comparés au modèle de Wagner. Cette étude a permis d'obtenir le coefficient de diffusion du chrome dans l'alliage et de confirmer la teneur en chrome à l'interface oxyde / alliage selon le modèle de Wagner. Ces analyses sont décrites dans la partie 3 de ce chapitre.

Une légère différence entre les résultats expérimentaux et le modèle de Wagner est détectée : un changement de courbure à proximité de l'interface oxyde / alliage non prévu par le modèle de Wagner [Wag52]. Ce changement de courbure peut être caractérisé par un point d'inflexion dont la position reste à déterminer en fonction du temps d'oxydation. La position du point d'inflexion du profil de concentration en chrome, exprimée en fraction massique par rapport à l'interface oxyde / alliage pour l'échantillon oxydé 10 heures, ne pouvant pas être caractérisé à cause du trop faible changement de courbure, des oxydations de longues durées (100, 1000 et 5000 heures) de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C ont été réalisées.

Des micrographies de type MEB ont été réalisées sur les échantillons oxydés 100, 1000 et 5000 heures et accompagnées des profils de concentration en chrome par analyse MEB / EDX. Les micrographies mettent en évidence de grandes quantités de cavités à proximité de l'interface oxyde / alliage. Les cavités ont été étudiées et quantifiées dans la partie 4 de ce chapitre.

A partir des constatations réalisées dans la partie 3 et des micrographies de la partie 4, nous cherchons à confirmer la réalité physique du changement de courbure du profil de concentration en chrome et à identifier une éventuelle évolution de la position du point d'inflexion en fonction du temps d'oxydation. Des points d'inflexion sur les profils de concentration en chrome exprimés en

fractions massiques des échantillons oxydés 100, 1000 et 5000 heures ont été confirmés par des analyses de type MEB / EDX. L'évolution du point d'inflexion ainsi que du profil de concentration des différentes espèces exprimées en fractions massiques en fonction du temps sont décrits dans la partie 5 de ce chapitre.

L'évolution du profil de concentration en cavités exprimé en fractions volumiques est en relation avec la profondeur affectée par l'appauvrissement en chrome. Il est donc possible que les cavités soient la résultante de la formation de lacunes dans le substrat. Ce point est discuté dans la partie 6 de ce chapitre. D'après la littérature [Shi81,Ros86], les lacunes peuvent être introduites à partir de la croissance cationique de la couche d'oxyde de chrome ou / et à partir de l'effet Kirkendall [Shi81,Kir39,Kir42]. Pour évaluer la contribution respective de ces deux mécanismes, il est possible de réaliser des profils semi-analytiques de la concentration en lacunes exprimée en fraction volumique et finalement de conclure sur la ou les hypothèses les plus vraisemblables. Le profil de concentration de chaque espèce exprimé en fractions volumiques pour chaque temps d'oxydation a également été obtenu à partir du profil de concentration de cavités exprimé en fractions volumiques et des profils de concentrations de chaque espèce exprimés en fractions massiques pour chaque temps d'oxydation. Finalement, il est possible d'évaluer la diffusivité du chrome à partir du profil de concentration en chrome exprimé en fraction volumique et de déduire l'effet de la diffusion des lacunes sur le profil de concentration en chrome. Les analyses développées dans cette 6-ème partie permettent de conclure sur l'origine des lacunes dans le substrat et leur relation avec les profils de déchromisation.

---

---

## 1. Le modèle d'oxydation en couche compacte de Wagner

Le modèle de Wagner est un modèle analytique qui décrit l'évolution d'un alliage binaire lors de l'oxydation en couche compacte de l'élément le plus oxydable de l'alliage. Il s'applique uniquement aux systèmes dont les cinétiques d'oxydation sont paraboliques.

Dans le cadre du modèle de Wagner, la pression de dissociation (voir Introduction) est utilisée pour donner les équations d'équilibre aux interfaces environnement / oxyde et oxyde / alliage :

$$\text{Équation 20 : } \begin{cases} [M_{(g/o)}]^{2m/o} \times P_{O_2(g/o)} = \pi_{M_m O_o} \\ [M_{(o/m)}]^{2m/o} \times P_{O_2(o/m)} = \pi_{M_m O_o} \end{cases}$$

$m$  et  $o$  sont les coefficients stœchiométriques de l'oxyde  $M_m O_o$ .  $\pi_{M_m O_o}$  est la pression de dissociation de l'oxyde  $M_m O_o$ .  $[M_{(g/o)}]$  et  $[M_{(o/m)}]$  sont respectivement les activités de l'élément  $M$  à l'interface environnement / oxyde et à l'interface oxyde / alliage.  $P_{O_2(g/o)}$  et  $P_{O_2(o/m)}$  sont respectivement les pressions partielles d'oxygène à l'interface environnement / oxyde et à l'interface oxyde / alliage.

L'activité de l'élément  $M$  s'exprime en fonction de sa fraction molaire par l'équation suivante :

$$\text{Équation 21 : } [M] = \gamma_M X_M$$

$X_M$  est la fraction molaire de l'élément oxydable  $M$ .  $\gamma_M(X_i)$  est le coefficient d'activité thermodynamique de l'espèce  $M$  qui est fonction des fractions molaires des espèces  $i$  en présence.

Dans le modèle de Wagner, les activités de l'élément  $M$  et de l'oxygène sont supposées correspondre à la solution idéale. Cela signifie que l'activité de chaque

élément est égale à sa concentration et donc que le coefficient d'activité thermodynamique de chaque élément est pris égal à 1. Cette hypothèse correspond à la loi de Raoult : cas des solutions idéales [Pfe99].

Cette hypothèse a deux intérêts : elle permet d'une part de s'affranchir du peu de données de la littérature sur l'activité thermodynamique des alliages binaires et ternaires et d'autre part de supprimer l'effet de mobilité produit par la variation du coefficient d'activité thermodynamique [Phi90a]. Le modèle de Wagner ne pourrait pas prendre en compte cet effet de mobilité supplémentaire (advection ou transport selon la terminologie des divers domaines) car celui-ci introduit un terme d'ordre 1 en espace dans les équations aux dérivées partielles découlant de la seconde loi de Fick [Phi90a]. L'équation devient alors insoluble de manière analytique [Pol10].

L'approximation de solution idéale permet également de simplifier l'équation 20. On obtient respectivement à l'interface milieu extérieur / oxyde et oxyde / alliage :

$$\text{Équation 22 : } \begin{cases} X_{M(g/o)}^{2m/o} \times P_{O_2(g/o)} = \pi_{M_mO_o} \\ X_{M(o/m)}^{2m/o} \times P_{O_2(o/m)} = \pi_{M_mO_o} \end{cases}$$

$X_{M(g/o)}$  et  $X_{M(o/m)}$  sont respectivement les fractions molaires de l'élément oxydable M à l'interface environnement / oxyde et à l'interface oxyde / alliage.

Le modèle de Wagner suppose que l'équilibre thermodynamique est atteint sur l'ensemble de l'oxyde. Son analyse permet de relier les concentrations des lacunes cationiques aux pressions partielles d'oxygène aux deux interfaces et d'exprimer le flux par l'équation suivante :

$$\text{Équation 23 : } S = C \times \frac{(P_{O_2(g/o)}^{1/\nu} - P_{O_2(o/m)}^{1/\nu})}{\Delta x_{oxyde}}$$

$S$  est le flux d'ions métalliques passant à travers la couche d'oxyde ( $\text{mol.m}^2.\text{s}^{-1}$ ).  $\Delta x_{oxyde}$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde (m).  $C$  est une constante fonction de la constante d'équilibre thermodynamique et des défauts prépondérants ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ).  $\nu$  est le coefficient spécifique au défaut contrôlant le transport dans la couche d'oxyde.

---

---

Le coefficient  $\nu$  est obtenu à partir de l'analyse des défauts pilotant l'oxydation. Par exemple, dans le cas de l'oxydation du nickel (oxydation cationique),  $\nu$  vaut entre 4 et 6 en fonction des défauts prépondérants dans la couche d'oxyde (lacune cationique simple ou bi-lacune cationique).

Afin de pouvoir relier les flux de diffusion à l'interface oxyde / alliage, Wagner suppose que le flux de l'espèce non oxydable dans l'alliage est égal à l'opposé du flux de l'espèce oxydable. La diffusion dans l'alliage correspond donc à un mécanisme d'interdiffusion. C'est pourquoi, le coefficient de diffusion de l'espèce oxydable est supposé être le coefficient d'interdiffusion et non le coefficient de diffusion intrinsèque [Phi90b]. Cette hypothèse réclame également de répondre à la conservation de la molarité dans la phase alliage.

En résumé, le modèle de Wagner est valide pour tout système répondant aux hypothèses suivantes :

- L'oxydation est caractérisée par une cinétique parabolique avec une seule espèce oxydable.
- L'alliage est considéré comme une solution idéale.
- L'équilibre thermodynamique est atteint sur l'ensemble de la couche d'oxyde.
- Le mécanisme de diffusion dans l'alliage est un mécanisme d'interdiffusion avec un coefficient d'interdiffusion constant.
- La molarité est constante dans la phase alliage (pas de formation de cavités).

Les solutions de Wagner peuvent finalement être déterminées à partir de la seconde loi de Fick exprimée dans l'alliage, de la relation entre les flux de l'élément oxydable dans l'alliage et dans l'oxyde à l'interface oxyde / alliage et des conditions aux limites à cette même interface [Wag52]. On obtient les deux équations suivantes :

- L'équation permettant de calculer la fraction molaire de l'élément oxydable à l'interface oxyde / alliage :

$$\text{Équation 24 : } \frac{(X_M(b) - X_{M(o/m)})}{(1 - X_{M(o/m)})} = \sqrt{\frac{\pi\alpha}{2\gamma}} \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{\alpha}{2\gamma}} \right) \right) \exp \left( \frac{\alpha}{2\gamma} \right)$$

$$\text{avec } \gamma = \frac{D_M}{k_c^0} \text{ et } \alpha = \frac{s}{s^0} = \frac{1 - [X_{M(g/o)}/X_{M(o/m)}]^{2m/ov}}{1 - X_{M(g/o)}^{2m/ov}}$$

- L'équation permettant d'obtenir la concentration de l'élément oxydable en fonction de sa distance par rapport à la position initiale de la surface et du temps d'oxydation :

$$\text{Équation 25 : } X_M(x, t) = X_{M(o/m)} + (X_M(b) - X_{M(o/m)}) \frac{\operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_M t}} \right] - \operatorname{erf} \left[ \sqrt{\frac{\alpha}{2\gamma}} \right]}{1 - \operatorname{erf} \left[ \sqrt{\frac{\alpha}{2\gamma}} \right]}$$

$X_M(b)$  est la teneur molaire de l'élément oxydable dans l'alliage de base.  $X_{M(o/m)}$  est la fraction molaire de l'élément oxydable à proximité de l'interface oxyde / alliage.  $\pi$  est le nombre Pi.  $\alpha$  est un paramètre adimensionnel fonction de  $X_{M(o/m)}$ .  $\gamma$  est un paramètre adimensionnel représentant le rapport du coefficient de diffusion de M,  $D_M$ , sur la constante d'oxydation du métal M pur qui caractérise la diffusion dans l'oxyde.  $t$  est le temps d'oxydation considéré.

L'équation 24 montre que pour obtenir la concentration de l'espèce oxydable à l'interface métal M / oxyde, il faut résoudre un système d'équations à deux inconnues  $X_{M(o/m)}$  et  $\alpha$ . La résolution n'est pas directement accessible compte-tenu de la liaison complexe entre ces deux variables. Par contre, on sait que  $\alpha$  varie de 0 à 1 car ce coefficient représente le rapport du flux des atomes oxydables dans la configuration courante (oxydation de l'alliage) sur le flux des atomes oxydables à partir du métal pur. On peut donc cartographier la fraction molaire de l'élément M à l'interface à partir de la variation de  $\alpha$  entre 0 et 1 dans l'équation 24 et de la fraction molaire dans l'alliage de base. Cela a été réalisé dans la partie 3 de ce chapitre pour le cas des alliages base nickel chromino-formeurs à 950°C oxydés dans un environnement contenant 20% d'O<sub>2</sub>.

Le modèle de Wagner définit le profil d'appauvrissement de l'espèce oxydable dans l'alliage sous-jacent à partir d'une couche compacte d'oxyde simple en traitant les mécanismes d'interdiffusion dans l'alliage. Il détermine en particulier, la

---

concentration de l'espèce oxydable à l'interface oxyde / alliage en fonction de la compétition entre les différents flux présents à cette interface. Les principales contraintes de ce modèle sont le caractère parabolique de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde et la valeur constante du coefficient d'interdiffusion.

## **2. Etude de l'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C**

L'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs a fait l'objet de nombreuses études permettant de déterminer la cinétique d'oxydation, la composition, la structure et la microstructure des différents oxydes qui composent les couches d'oxydes de ces alliages dans une large gamme de températures. Le chapitre bibliographique reprend les résultats les plus significatifs de l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs.

Le travail présenté dans cette partie reprend la méthodologie utilisée pour la détermination des différentes caractéristiques des oxydes. Une étude par analyse thermogravimétrique a été réalisée afin de déterminer la cinétique « globale » de l'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C. Des analyses de la surface oxydée par MEB ont ensuite été réalisées afin de déterminer les oxydes présents, ces analyses ont été appuyées par des analyses MEB / EDX afin de déterminer la composition de ces oxydes. Pour finir, une étude de l'épaisseur des couches d'oxydes évaluées par des micrographies de type MEB sur la coupe transverse d'échantillons oxydés 1, 10, 100 et 1000 heures a été réalisée afin de déterminer les cinétiques de croissance de chaque type d'oxyde et de pouvoir les comparer avec la cinétique globale.

### **a. Les analyses thermogravimétriques**

Il est usuel d'étudier l'oxydation des alliages à partir d'analyses thermogravimétriques. Ces analyses permettent de connaître le gain de masse au cours de l'oxydation et ainsi de déterminer la quantité d'oxygène déposé en fonction du temps d'oxydation (mesure « en continu »). Des analyses thermogravimétriques ont donc été réalisées sur l'alliage Ni-16Cr-9Fe à 950 °C sous un environnement He-20O<sub>2</sub> sur un échantillon poli préalablement au 1/4 de μm

mécanique. La méthodologie de ces analyses est entièrement décrite dans le chapitre « méthodes expérimentales ». Les résultats de ces analyses sont présentés dans la Figure 31.

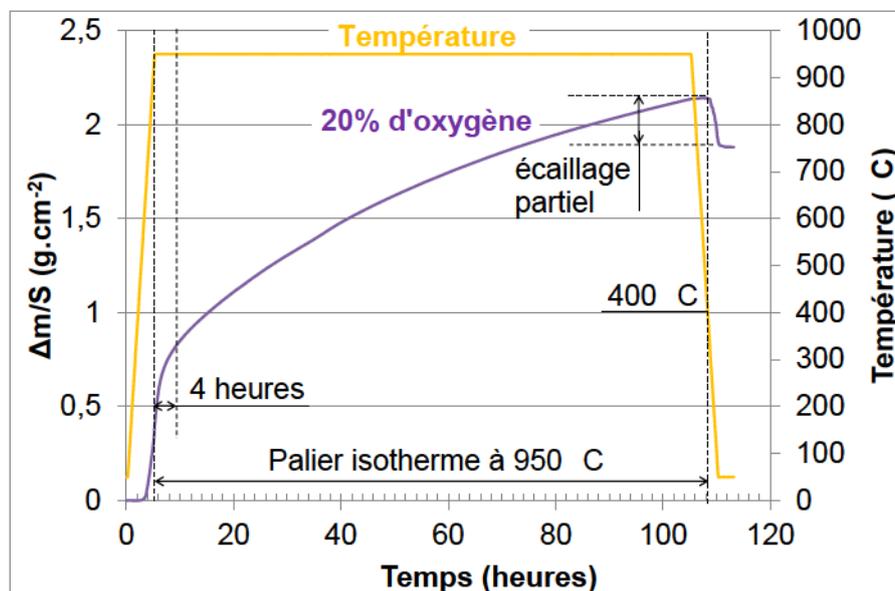


Figure 31 : Analyse thermogravimétrique de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C pour une durée d'oxydation de 100 heures sous un balayage de 12 mL.s<sup>-1</sup> de He-20O<sub>2</sub>.

Les analyses thermogravimétriques de la Figure 31 permettent de déterminer la cinétique d'oxydation. Dans le cas de l'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C, la cinétique d'oxydation est quasi-parabolique. Une cinétique quasi-parabolique est une cinétique qui devient parabolique au bout de quelques heures d'oxydation. Dans le cas de notre alliage, on peut considérer que la cinétique devient parabolique au bout de 4 heures d'oxydation à 950 °C. La cinétique parabolique est caractérisée par une constante parabolique,  $k_p$ , décrite dans l'Introduction. Dans le cas de la cinétique quasi-parabolique l'équation donnant la constante parabolique devient :

$$\text{Équation 26 : } k_p' = \left( \frac{\Delta m - \Delta m_0}{s} \right)^2 (t - t_0)^{-1}$$

Avec  $\Delta m$  la prise de masse à l'instant  $t$  et  $\Delta m_0$  la prise de masse à l'instant  $t_0$  qui correspond au temps à partir duquel la cinétique est considérée comme parabolique : 4 heures pour l'alliage Ni-16Cr-9Fe à 950 °C pour une atmosphère He-20O<sub>2</sub> d'après la Figure 31.

---

La constante quasi-parabolique de gain de masse peut donc être facilement obtenue :  $8,6.10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ . Il a été choisi d'utiliser la constante d'oxydation de Wagner sur l'ensemble de ce document de thèse comme élément de comparaison. Cette constante fait référence à l'évolution de l'interface oxyde / alliage par rapport à la surface initiale de l'alliage de base. Les équations de conversion des constantes d'oxydation sont décrites dans le chapitre bibliographique. Cette constante d'oxydation quasi-parabolique de Wagner,  $k_c'$ , est de  $3,7.10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  en supposant qu'aucune lacune ni aucune cavité n'a été formée dans l'alliage au cours de l'oxydation et que l'oxydation a conduit principalement à la formation de l'oxyde de chrome. Cette hypothèse reste à vérifier dans la suite de cette partie du chapitre.

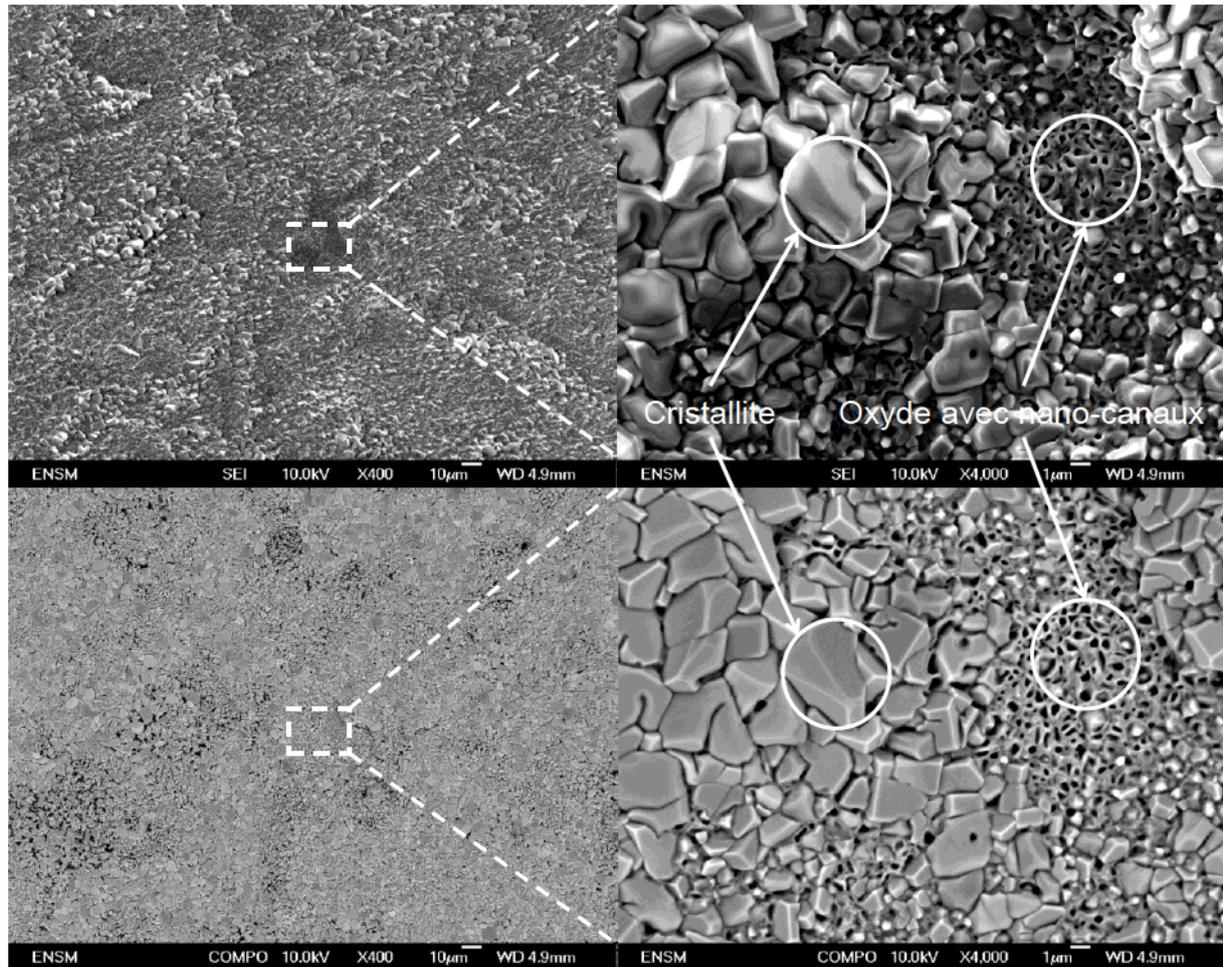
Ces analyses thermogravimétriques indiquent également une perte de masse au cours du refroidissement. Cette perte de masse est associée à un écaillage partiel de l'oxyde à l'interface oxyde / alliage. Cet écaillage se produit pour une température d'environ  $400 \text{ °C}$  suite à un refroidissement relativement lent de  $4 \text{ °C}.\text{min}^{-1}$ .

Les analyses thermogravimétriques ne permettent pas de déterminer la composition et la structure des oxydes qui « croissent » lors de l'oxydation. C'est pourquoi, des micrographies de type MEB ont été réalisées sur l'échantillon oxydé lors de l'ATG afin de déterminer sa structure, sa microstructure et la répartition des oxydes formés.

## b. Analyses MEB sur l'échantillon ATG

Deux types de micrographies ont été réalisés par MEB: des micrographies par électrons secondaires (SEI : secondary electron image) et des micrographies par électrons rétrodiffusés (BEI : back-scattered electron image). Les micrographies SEI sont plus sensibles à la configuration géométrique et les micrographies BEI sont plus sensibles à la composition chimique. Ainsi une micrographie BEI peut présenter de fortes différences de niveaux de gris avec la micrographie SEI associée. Ces deux types de micrographies ont été réalisés en utilisant un microscope de type FEG (field emission gun : canon à émission de champ) qui permet d'obtenir une très bonne résolution spatiale du faisceau d'électrons primaires.

Deux structures d'oxydes différentes sont constatées sur les micrographies de la Figure 32 : une première structure de type cristallite avec une dimension de grains de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$  et une seconde structure de type oxyde avec nanoporosités dont la dimension de grains n'est pas accessible à partir des micrographies réalisées.

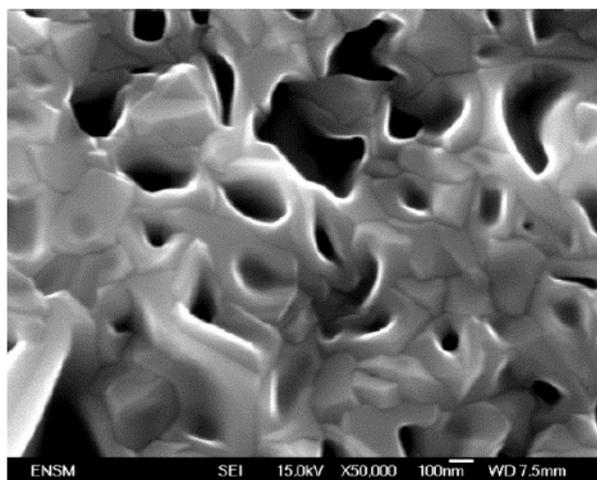


**Figure 32 : Exemple de comparaison entre micrographies par électrons secondaires (SEI) et par électrons rétrodiffusés (BEI ou COMPO) réalisées sur un microscope de type FEG.**

La comparaison entre les micrographies SEI et BEI présentée sur la Figure 32 ne montre pas de différence significative entre les deux types de micrographies dans notre cas d'étude. En effet, les éléments d'alliage ont des numéros atomiques assez proches : 24, 26 et 28 respectivement pour Fe, Cr et Ni. Il a donc été choisi d'utiliser essentiellement la micrographie SEI qui présente l'avantage d'une meilleure résolution spatiale.

---

Une micrographie MEB / SEI (MEB) à fort grossissement a été réalisée sur une zone où la structure de l'oxyde est de type oxyde avec nano-porosités. Cette micrographie, présentée sur la Figure 33, permet de déterminer la dimension des grains de la structure de type oxyde avec nano-porosités qui est inférieure au  $\mu\text{m}$  : quelques centaines de nanomètres.



**Figure 33 : Micrographie MEB à fort grossissement réalisée sur l'échantillon ATG dans une zone où les oxydes sont de structure de type oxyde avec nano-porosités.**

Des micrographies de type MEB avec l'échantillon ATG incliné à  $45^\circ$  ont été réalisées afin de pouvoir conclure sur la répartition des oxydes de type cristallite par rapport aux oxydes de type oxyde avec nano-porosités. Un exemple de ces micrographies est présenté sur la Figure 34 et montre que la structure de type cristallite est au-dessus de la structure de type oxyde avec nano-porosités.

Les micrographies réalisées sur l'échantillon incliné à  $45^\circ$  confirment également l'écaillage détecté lors des analyses thermogravimétriques. D'ailleurs cet écaillage met à jour l'alliage sous-jacent sur certaines parties de la surface comme le montre l'encadré de la Figure 34.

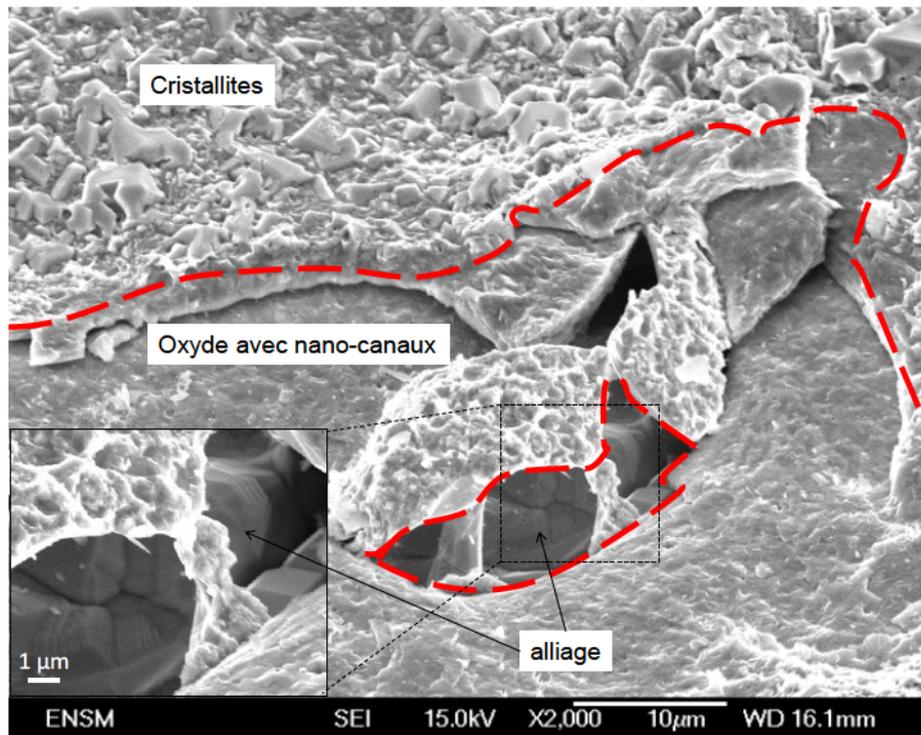


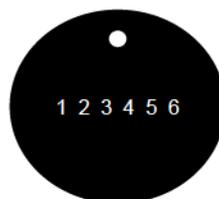
Figure 34 : Exemple de micrographie MEB sur l'échantillon ATG incliné à 45° (l'échelle sur l'axe vertical est diminuée d'un facteur  $\sqrt{2}/2$ ).

La couche d'oxyde supérieure (structures de type cristallite) est une couche plus ou moins discontinue et la couche d'oxyde inférieure (structure d'oxydes compacts avec nano-porosités) est une couche continue compacte d'épaisseur supérieure d'après la micrographie MEB présentée sur la Figure 34 qui montre une partie de la couche d'oxyde inférieure.

### c. Analyse EDX sur l'échantillon ATG

Des analyses EDX ont été couplées aux micrographies de type MEB afin de pouvoir identifier la composition des oxydes en fonction de leur microstructure. L'analyse EDX permet d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  avec une précision de  $\pm 1$  %mas. mais notre appareillage ne permet pas de quantifier les éléments légers tels que l'oxygène. Un résumé de l'analyse micrographique des oxydes de type cristallite a été réalisé et est présenté sur la Figure 35.

point	Ni (%at.)	Cr (%at.)	Fe (%at.)
1	88,5	3,7	7,8
2	85,1	5,3	9,7
3	88,5	2,5	9,1
4	91,1	2,0	7,0
5	83,0	5,2	11,9
6	85,8	6,3	7,9
moyenne:	87,0	4,1	8,9
écart type:	2,9	1,7	1,8



**Figure 35 : Analyses EDX réalisées sur les cristallites présentes en surface de l'échantillon ATG.**

La Figure 35 représente les analyses EDX réalisées sur les cristallites à divers endroits de l'échantillon. La couche discontinue de structure de type cristallite est très riche en nickel avec des concentrations en chrome et en fer non négligeables.

D'autres analyses EDX ont été réalisées sur la structure de type oxyde avec nano-porosités. Les résultats de ces analyses indiquent que la structure de type oxyde avec nano-porosités est constituée de quasiment 100 %mas. de chrome (oxyde de chrome). Finalement, la structure de type cristallite correspond à des oxydes mixtes très riches en nickel et la structure de type oxyde avec nano-porosités correspond à de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en accord avec la stabilité thermodynamique des oxydes de chrome à  $950^\circ\text{C}$  [Kna91]. Ce constat correspond aux données de la littérature pour les alliages chromino-formeurs dans cette gamme de température [Gig69, Cal00, Woo66, Shi81, Ros86].

#### d. Analyses de l'épaisseur d'oxyde de chrome sur divers temps d'oxydation

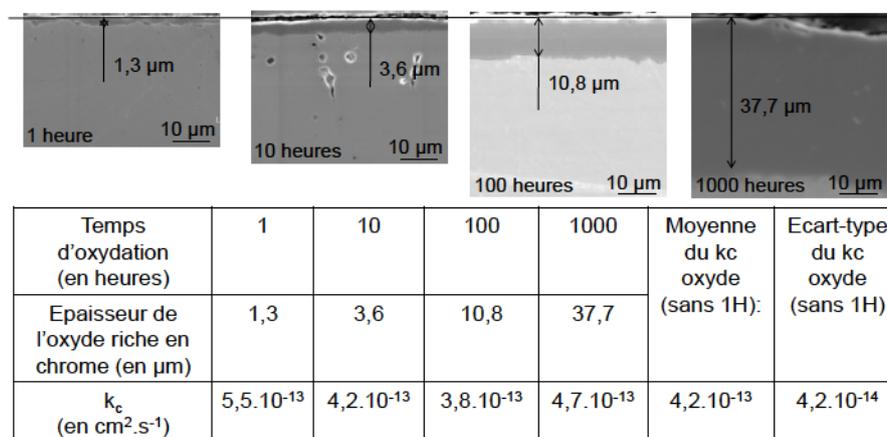
Une étude sur les coupes transverses d'échantillons de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe oxydés 1, 10, 100 et 1000 heures a été réalisée afin de pouvoir connaître l'évolution de chaque couche d'oxyde en fonction du temps d'oxydation. Cette étude permet en particulier de déterminer si l'évolution de la couche d'oxyde de chrome, qui est considérée comme protectrice, correspond à l'évolution constatée pour l'oxydation « globale » de l'échantillon ATG.

Pour cela, des essais d'une durée d'oxydation de 1, 10, 100 et 1000 heures de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe ont été réalisées sur des échantillons polis au  $\frac{1}{4}$  de  $\mu\text{m}$  mécanique dans un four conventionnel préchauffé à  $950^\circ\text{C}$  avec un balayage à l'air

reconstitué  $N_2-20O_2$  régulé par un dispositif de type bulle à bulle. Le refroidissement a été réalisé par inertie thermique du four pour limiter l'écaillage constaté lors de l'étude ATG.

Une oxydation de 5000 heures a également été réalisée. Néanmoins, l'épaisseur de la couche compacte d'oxyde de chrome ne peut être déterminée avec certitude. En effet, un fort écaillage de l'oxyde a été détecté et la couche d'oxyde riche en nickel n'a pu être visualisée. Cela laisse supposer que l'écaillage a également ablaté une partie de la couche compacte d'oxyde de chrome.

Des mesures statistiques de l'épaisseur de l'oxyde de chrome de chaque échantillon (1, 10, 100 et 1000 heures) ont été réalisées afin de prendre en compte au mieux l'évolution générale de l'oxydation du chrome. La couche superficielle d'oxyde mixte de type spinelle riche en nickel n'a pas été mesurée à cause de sa faible tenue lors de la coupe orthogonale de l'échantillon et de sa discontinuité qui ne nous permet pas de conclure facilement sur son épaisseur moyenne. La Figure 36 montre le résumé des analyses statistiques de la couche compacte d'oxyde de chrome.



**Figure 36 : Résumé de l'étude sur les épaisseurs d'oxyde de Cr pour des échantillons oxydés 1, 10, 100 et 1000 heures à 950°C en milieu  $N_2-20O_2$  puis refroidis par inertie thermique du four.**

D'après la Figure 36, l'oxydation du chrome est parabolique avec une constante de  $4,2.10^{-13} cm^2.s^{-1} \pm 0,5.10^{-13} cm^2.s^{-1}$  à partir de 10 heures d'oxydation. Cette constante est très proche de la constante d'oxydation déterminée par l'étude ATG (de  $3,7.10^{-13} cm^2.s^{-1}$ ). L'étude confirme que le régime parabolique n'est pas atteint

---

avant quelques heures d'oxydation comme on avait pu le voir à partir de l'étude ATG.

Finalement, les résultats de l'étude ATG et de l'étude de l'épaisseur d'oxyde confirment que l'oxyde formé sur l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe est essentiellement constitué d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La différence constatée entre les deux constantes d'oxydation peut être attribuée à un écart de compacité ou / et aux erreurs expérimentales de l'étude sur les épaisseurs de la couche d'oxyde de chrome. C'est pourquoi, la constante ATG est choisie comme valeur de référence pour l'ensemble de ce chapitre.

Les analyses de cette partie nous permettent de valider les hypothèses de Wagner et ainsi de pouvoir comparer les profils de concentration en chrome exprimés en fractions massiques obtenus expérimentalement avec les profils prédits par le modèle de Wagner.

#### e. Conclusion

L'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950 °C sous un environnement He-20O<sub>2</sub> est caractérisée par une croissance parabolique à partir de 4 heures d'oxydation. La couche d'oxyde est constituée d'une couche externe plus ou moins discontinue d'oxyde de type cristallite riche en nickel et d'une couche interne compacte de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cette couche compacte de chromine constitue la majeure partie de l'oxyde et sa croissance est caractérisée par la constante parabolique  $k_c = 3,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  sous un environnement He-20O<sub>2</sub>. Cette croissance a également été observée sous un environnement N<sub>2</sub>-20O<sub>2</sub>.

### **3. L'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C pendant 10 heures**

Les alliages base nickel chromino-formeurs sont connus pour être résistants à l'oxydation à haute température : l'oxydation de ces alliages engendre la formation d'une couche riche en chrome qui est communément considérée comme protectrice. Une des conséquences majeures de la croissance de ce type d'oxyde est un appauvrissement en chrome à proximité de l'interface oxyde / alliage. Cet appauvrissement peut être à l'origine d'une oxydation non contrôlée en cas de rupture du film d'oxyde de chrome. De plus, la cinétique d'oxydation de l'alliage est directement reliée à la teneur en chrome à proximité de cette interface. Il convient donc d'étudier expérimentalement le profil de concentration en chrome, en particulier à proximité de l'interface oxyde / alliage.

D'après l'étude de la partie 2 de ce chapitre, la croissance de la couche d'oxyde de chrome est parabolique. La chromine constitue quasiment la totalité de l'oxyde formé. Le modèle de Wagner développé dans la partie 1 de ce chapitre semble être adapté à l'oxydation de l'alliage Ni-16Cr-9Fe à 950°C pour des durées égales ou supérieures à 10 heures.

Le phénomène d'appauvrissement en chrome à proximité de l'interface oxyde / alliage peut donc être étudié expérimentalement et analytiquement pour l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe oxydé à 950°C durant 10 heures.

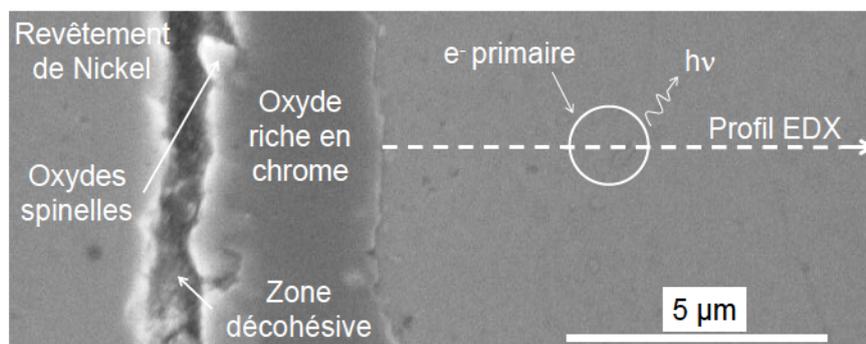
#### **a. Obtention du profil de concentration en chrome « classique » par analyses MEB / EDX**

De manière « classique » [Gig69, Cal00, Woo66, Shi81], l'appauvrissement en chrome des alliages base nickel chromino-formeurs est étudié par des analyses MEB / EDX sur des coupes transverses d'échantillons préalablement oxydés. Un résumé de l'analyse MEB / EDX est présenté sur la Figure 37.

La Figure 37 montre la zone d'analyse MEB / EDX en fonction de la distance d'analyse par rapport à l'interface oxyde / alliage. La résolution spatiale de cette analyse est relativement faible, elle est représentée par le cercle blanc sur la figure 7. Cette résolution entraîne une hausse de la fraction massique de chrome sur les

---

résultats de l'analyse MEB / EDX à faibles distances par rapport à l'interface oxyde / alliage à cause de la couche d'oxyde de chrome qui est incluse en partie dans la zone d'analyse. Les profils expérimentaux des concentrations des différentes espèces ne pourront pas être interprétés sur la partie où cette hausse de la concentration en chrome sera détectée (à proximité de l'interface oxyde / alliage).



**Figure 37 : Résumé de l'analyse MEB / EDX sur coupe transverse pour un échantillon oxydé 10 heures à 950°C puis refroidi par inertie thermique du four et finalement revêtu par une couche de nickel.**

Le résultat des analyses MEB / EDX est présenté sur la Figure 38. La Figure 38 montre un appauvrissement en chrome de 1,8 µm à 15 µm de l'interface oxyde / alliage. Cet appauvrissement aboutit à une concentration en chrome proche de 5 %mas. à 1,8 µm de l'interface pour remonter jusqu'à la teneur en chrome dans l'alliage de base au-delà de 15 µm. Un enrichissement en nickel est également constaté sur les mêmes distances que celles correspondant à l'appauvrissement en chrome avec une teneur en nickel proche de 83 %mas. à 1,8 µm de l'interface. Le profil de concentration en fer semble quant à lui relativement stable de 1,8 µm jusqu'à l'alliage de base avec une concentration en fer comprise entre 9 et 10% mas. Cette variation massique est inférieure à la précision de l'analyse EDX.

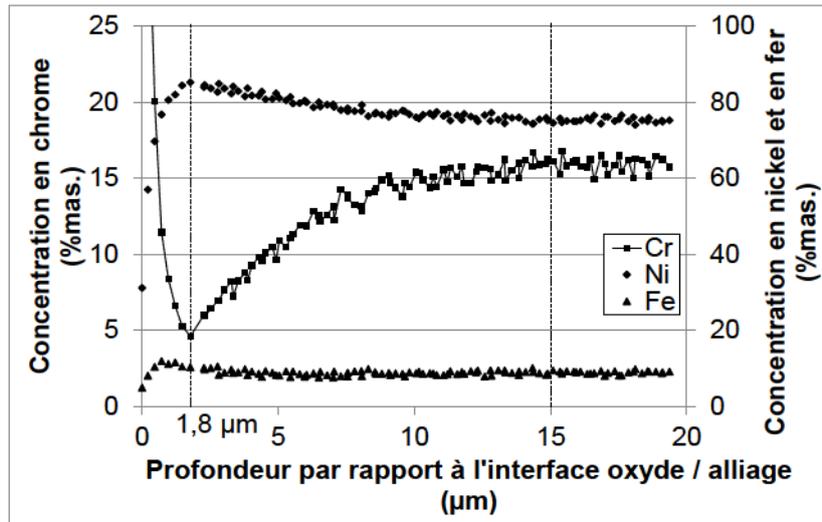


Figure 38 : Profils de concentration en Cr, Ni et Fe obtenus par l'analyse MEB / EDX sur coupe transverse polie suite à l'oxydation de 10 heures à 950°C sous un environnement de type  $N_2-20O_2$ .

Les analyses de la Figure 38 permettent donc d'établir le profil de concentration en chrome dans l'alliage jusqu'à une distance de 1,8 µm de l'interface oxyde / alliage. En deçà, la présence de la couche d'oxyde de chrome empêche d'obtenir des concentrations correctes des éléments du fait de la poire d'interaction qui dénombre des atomes de chrome oxydés et de la rugosité de l'interface oxyde / alliage qui amplifie le nombre d'atomes oxydés comptés. Cet effet est nettement visible sur la Figure 38.

L'analyse MEB / EDX sur coupe transverse permet d'accéder à une précision latérale relativement faible dans le cadre de notre étude (matériau et instrument d'analyse). Les profils des concentrations des différentes espèces chimiques présentés sur la Figure 38 sont donc uniquement exploitables jusqu'à 1,8 µm de l'interface oxyde / alliage.

Les analyses de la Figure 38 ont indiqué que l'appauvrissement en chrome est important sur environ 15 µm avec une concentration minimale apparente de chrome de 5 %mas. à 1,8 µm de l'interface oxyde / alliage. Les analyses EDX sont insuffisantes pour déterminer la concentration en chrome dans l'alliage à proximité de l'interface. Cette teneur étant directement liée à la compétition entre les différents flux à l'interface oxyde / alliage, il est important d'obtenir cette valeur le plus finement possible afin de pouvoir comparer la concentration en chrome à l'interface oxyde / alliage (dans les premières monocouches de l'alliage

---

immédiatement adjacentes à l'oxyde) avec le modèle de Wagner. Il nous faut donc un outil d'analyse plus précis pour conclure sur la concentration en chrome à l'interface oxyde / alliage et sur le profil de concentration en chrome sur les deux premiers micromètres.

### b. Etude du profil de concentration en chrome à partir d'analyses de surface de type AES

Lors de l'étude préliminaire, l'ATG a montré un fort écaillage de la couche d'oxyde. Celui-ci a été confirmé par des analyses MEB sur l'échantillon oxydé à l'ATG. Cette caractéristique a été accentuée par une trempe à l'azote liquide afin de faire écailler de larges zones d'oxydes sur un échantillon préalablement oxydé 10 heures à 950 °C. Ce traitement a permis de mettre à nu de grandes parties d'alliage sous-jacent à l'oxyde sous N<sub>2</sub>-20O<sub>2</sub>. Celles-ci sont visibles sur les micrographies après refroidissement à l'azote liquide de la Figure 39. Cette mise à nu a été mise à profit pour réaliser des analyses de surface couplées à l'abrasion ionique. Ces analyses ne peuvent être réalisées que sur des échantillons oxydés puis écaillés compte tenu de l'épaisseur des oxydes à haute température (3 à 4 μm pour l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe oxydé 10 heures à 950°C) et de la profondeur pouvant être atteinte par abrasion ionique sans que la rugosité induite par l'abrasion ionique ne nuise à l'analyse de surface (environ 2 à 3 μm). Cette situation est visible sur les micrographies réalisées avant et après l'abrasion ionique de plus de 75000 s (environ 2 μm, voir chapitre « méthode expérimentale ») de la Figure 39.

Les techniques d'analyse de surface nous semblent en effet adaptées à la précision requise pour obtenir des teneurs en chrome à proximité de l'interface oxyde / alliage. Au vu de la micrographie de la surface de l'échantillon présentée dans la Figure 39 et du temps d'analyse nécessaire pour analyser une profondeur d'environ 2 μm (> 20 heures), de petites dérives latérales sont possibles. Le choix s'est donc porté sur la technique ayant la plus grande précision latérale, la spectrométrie d'électrons Auger (AES : Auger electron spectrometry). Cette spectrométrie a une résolution latérale d'environ 150 nm alors que la spectrométrie XPS (X-Ray Photoelectron Spectrometry) a une précision d'environ 100 μm. La spectrométrie XPS permet d'identifier les phases du matériau alors que la spectrométrie AES permet d'obtenir uniquement la composition du matériau. Néanmoins, le choix réalisé permet de garantir que l'analyse est réalisée uniquement

sur l'alliage mis à nu. Dans le même but, un suivi de la dérive qui repositionne l'analyse sur le point d'analyse initial a été mis en place (voir le chapitre méthodes expérimentales).

L'ensemble de ce raisonnement est présenté schématiquement sur la Figure 39.

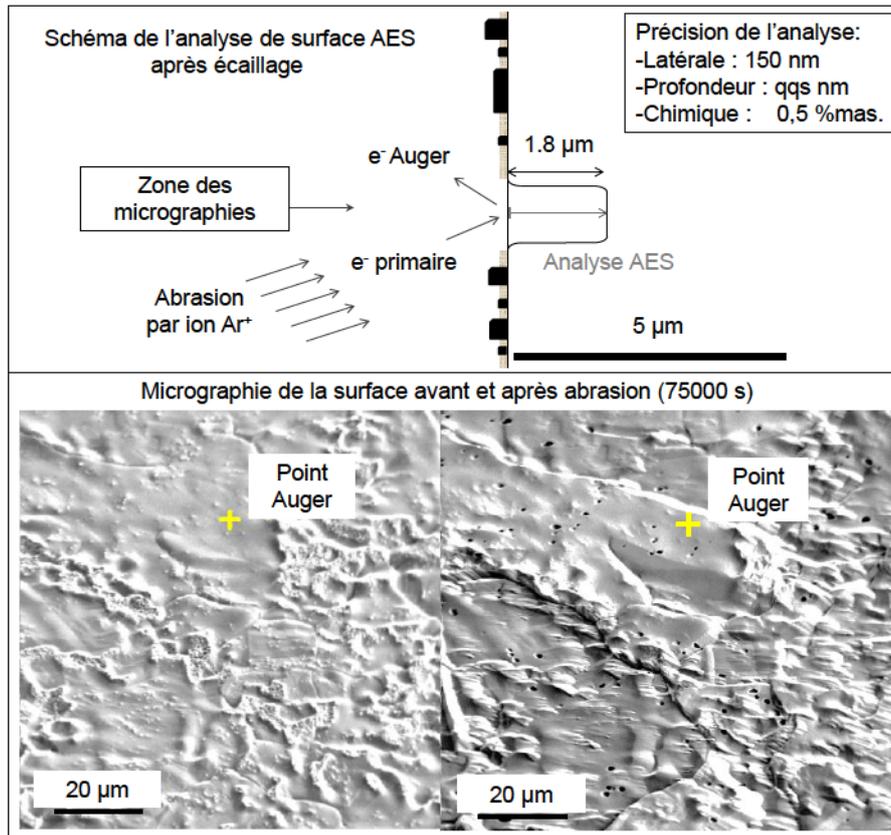


Figure 39 : Schéma du principe de l'analyse de surface AES couplée à de l'abrasion ionique de type  $\text{Ar}^+$  sur l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe oxydé 10 heures à 950 °C sous  $\text{N}_2-20\text{O}_2$ .

Une première série d'analyses a été réalisée sur 2000 s d'abrasion afin de confirmer toute absence d'oxyde de chrome lors de l'analyse. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la Figure 40.

Les analyses de la Figure 40 confirment que l'ensemble de la couche d'oxyde produite à 950 °C s'est écaillé. En effet, aucun pic de chrome n'a été détecté pour l'ensemble de cette analyse avec la précision conventionnelle de l'AES ( $\pm 1\%$ mas.). L'oxyde présent sur cette analyse est donc interprété comme résultant de l'oxydation après écaillage à 400 °C. L'échelle en nanomètres de la Figure 40 n'est

d'ailleurs pas linéaire à cause de cet oxyde, en effet, la vitesse d'abrasion est différente entre l'oxyde et l'alliage (voir chapitre méthodes expérimentales).

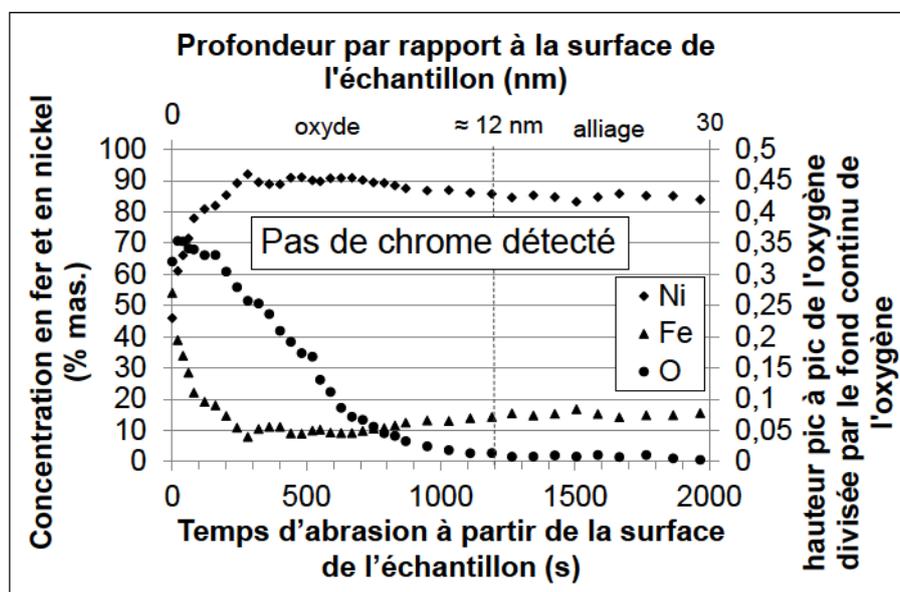


Figure 40 : Profils de concentration en Fe, Ni et O obtenus par AES couplée avec l'abrasion ionique. Le chrome n'a été détecté ni dans l'oxyde ni dans les premiers nanomètres de l'alliage (conditions standard de l'analyse AES avec une limite de détection à 1 %mas.).

Le résultat des analyses de la Figure 40 indique que le pic de chrome n'a pas été détecté sur l'ensemble de la profondeur d'analyse. Cela signifie que la teneur en chrome à proximité de l'interface oxyde / alliage est inférieure à 1 % mas.

Au bout de 2000 s d'abrasion, nous supposons que l'influence de la couche d'oxyde reformée à 400 °C est négligeable, en particulier sur le profil de concentration en nickel et en fer. Une seconde série d'analyses est alors réalisée à partir de 2000 s d'abrasion de manière à obtenir un profil de concentration en chrome sur 75000 s d'abrasion ionique (environ 2  $\mu\text{m}$ ). On obtient alors un profil de concentration en chrome de l'interface oxyde / alliage (quelques dizaines de nm) jusqu'à 2  $\mu\text{m}$  de l'interface. Cette analyse est représentée sur la Figure 41.

La précision de la détection des « pics Auger » dans cette deuxième série a été améliorée par l'augmentation du nombre de scans. La limite de détection a été déterminée à 0,2 %mas. à partir de l'analyse AES sur l'échantillon modèle Ni-0,2Cr

et la précision des analyses Auger a été déterminée à  $\pm 0,3$  %mas. à partir de l'analyse AES sur les échantillons modèles Ni-1Cr et Ni-5Cr.

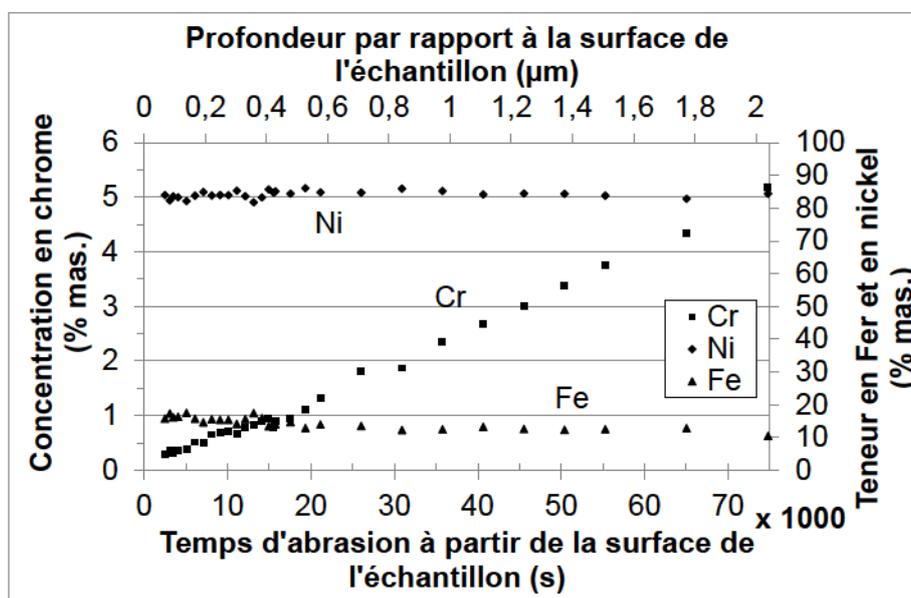


Figure 41 : Profils de concentration des différentes espèces exprimés en fractions massiques en fonction du temps d'abrasion à partir des analyse AES couplées à l'abrasion ionique de type  $\text{Ar}^+$  sur un échantillon oxydé 10 heures à 950°C sous  $\text{N}_2\text{-}20\text{O}_2$ , puis écaillé par trempe à l'azote liquide.

Le profil de concentration en chrome montre que l'appauvrissement en chrome à quelques dizaines de nanomètres de l'interface oxyde / alliage implique des fractions massiques de chrome inférieures à 0,5 %mas. Le profil de concentration en chrome remonte jusqu'à 5 %mas. de chrome à environ 2 µm de l'interface. L'enrichissement en nickel constaté sur le profil EDX ne s'accroît pas davantage à proximité de l'interface. En revanche, un fort enrichissement en fer est présent sur les deux premiers microns après l'interface, sa concentration passant de 16 %mas. à proximité de l'interface à 10% mas à environ 2 µm de l'interface.

### c. Assemblage des profils de concentration en chrome

Afin de confirmer la qualité de l'assemblage des deux techniques utilisées pour obtenir le profil de concentration en chrome « complet », une analyse AES sur la coupe transverse de l'échantillon a été réalisée. Cette analyse est moins précise que celle réalisée à partir de la surface de l'échantillon car elle est dépendante de la qualité du polissage réalisé sur la coupe transverse de l'échantillon. Les résultats de l'assemblage sont présentés sur la Figure 42.

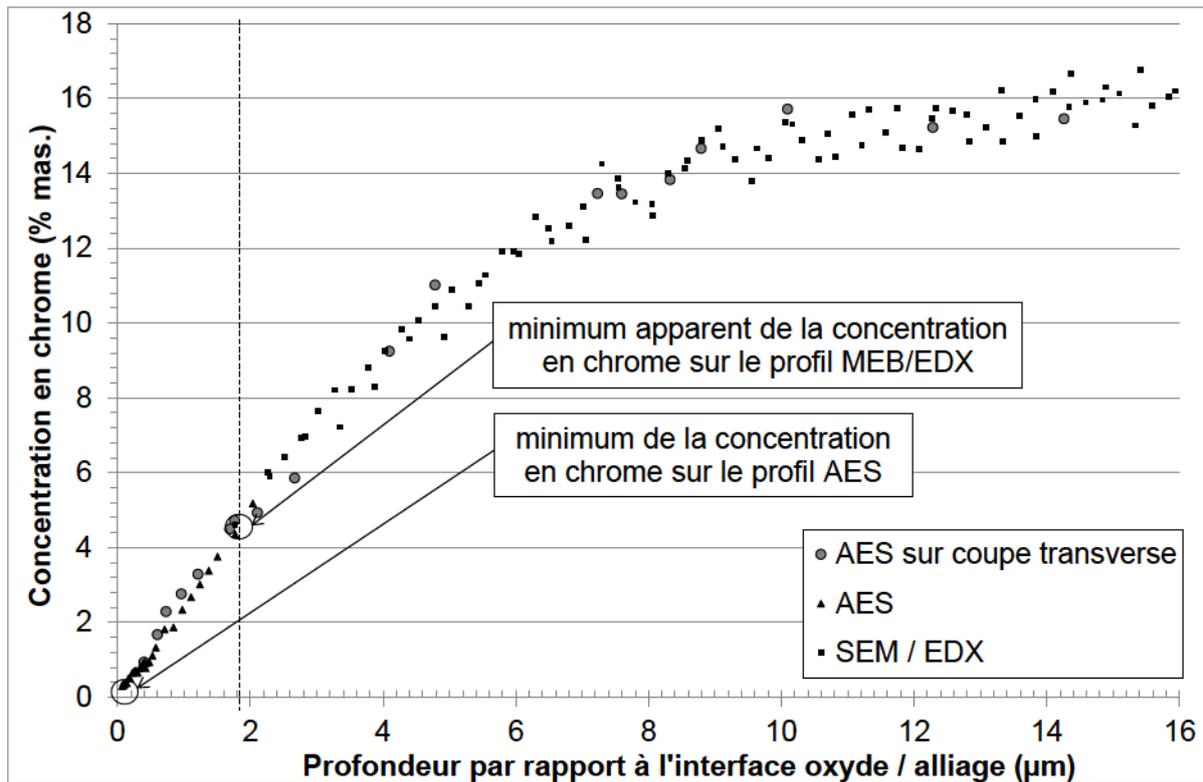


Figure 42 : Représentation de l'assemblage des profils AES couplée à l'abrasion ionique et MEB / EDX à partir de l'analyse AES sur coupe transverse d'un échantillon oxydé 10 heures à 950°C puis écaillé par trempe à l'azote liquide.<sup>1</sup>

Les profils de concentration en chrome AES et EDX semblent être parfaitement en accord sur les fractions massiques de chrome présent aux alentours des 2 µm de l'interface oxyde / alliage. La courbure de ces deux profils semble également être en accord. L'AES sur coupe transverse confirme le positionnement des fractions massiques de chrome en fonction de la profondeur par rapport à l'interface oxyde / alliage.

Une représentation graphique de l'ensemble des profils (Cr, Ni et Fe) a été réalisée sur la Figure 43. Elle montre la bonne cohérence de l'assemblage sur les autres profils (Ni et Fe).

<sup>1</sup> Courbe avec incertitude voir Annexe 4.

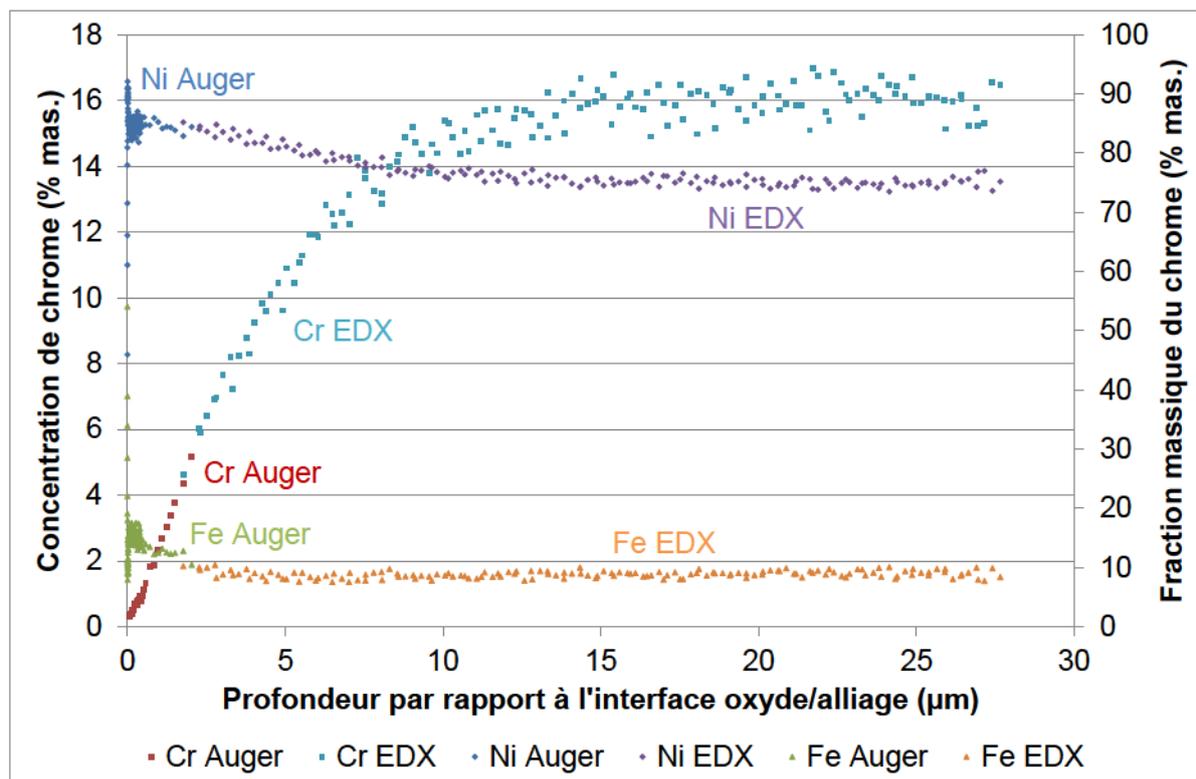


Figure 43 : Représentation de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour l'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe oxydé 10 heures à 950°C sous environnement  $N_2-20O_2$  : AES couplé à l'abrasion ionique de type  $Ar^+$  sur un échantillon oxydé puis écaillé par trempe à l'azote liquide, AES sur la coupe transversale d'un échantillon oxydé puis écaillé par trempe à l'azote liquide et MEB / EDX sur un échantillon oxydé puis refroidi par inertie thermique du four.

#### d. Comparaison du profil analytique de Wagner avec le profil expérimental de concentration en chrome

L'assemblage des résultats expérimentaux peut à présent être comparé avec le modèle analytique de Wagner. Cette comparaison s'effectue en deux temps : un premier temps où la teneur en chrome à l'interface déduite du modèle de Wagner sera comparée à la teneur expérimentale, ceci à partir de la gamme des coefficients de diffusion du chrome présents dans la littérature et un second temps où le profil analytique de concentration en chrome dans l'alliage sera ajusté sur le profil expérimental, ceci en optimisant la valeur du coefficient de diffusion du chrome.

##### i. Détermination de la teneur en chrome à l'interface

Le modèle de Wagner permet de déterminer la teneur en chrome à l'interface oxyde / alliage à partir du coefficient de diffusion du chrome dans l'alliage, de la

pression de dissociation de la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , de la constante d'oxydation  $k_{c \text{ métal}}^0$  du chrome pur, de la teneur en chrome dans l'alliage de base et du paramètre alpha qui correspond au rapport entre le flux des ions métalliques dans la configuration étudiée et le flux des ions métalliques pour le chrome pur. Ce paramètre alpha est donc compris entre 0 et 1.

références	matériaux	$D_{\text{Cr}} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
[Mon64]	Ni	2,5E-12
[Mon64]	Ni-10Cr	1,8E-12
[Mon64]	Ni-19,9Cr	1,5E-12
[Pru77]	Ni	2,5E-12
[Pru77]	Alliage 600	2,2E-12
[Del79]	Ni-20Cr	3,2E-12
[Fie63]	Ni-6,4Cr	1,1E-11
[Fie63]	Ni-11,7Cr	8,3E-12

**Tableau 5 : Résumé des données bibliographiques pour le coefficient de diffusion du chrome dans les alliages base nickel (obtenues par la diffusion de radio-traceurs  $^{51}\text{Cr}$  et ré-exprimées en terme de diffusion intrinsèque : diffusion effective du chrome dans l'alliage).**

Un résumé des données bibliographiques du coefficient de diffusion du chrome dans les alliages base nickel est présenté dans le Tableau 5. Ce tableau montre que le coefficient de diffusion du chrome est compris entre  $1.10^{-12}$  et  $2.10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (en incluant les incertitudes).

La pression de dissociation de la chromine à  $950^\circ\text{C}$  est de  $4,6.10^{-24} \text{ ppm}^5$  [Kna91]. La valeur de  $k_{c \text{ métal}}$  du chrome pur est de  $4,2.10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Tsa96]. La teneur en chrome dans l'alliage de base est de 16 % massique.

D'après le domaine de la cinétique hétérogène, la constante d'oxydation est proportionnelle à la pression de dioxygène dans l'environnement à la puissance  $\nu$ , avec  $\nu$  le paramètre utilisé dans les équations du modèle de Wagner pour exprimer le flux d'ion métallique à partir de la pression de dioxygène à l'interface gaz / oxyde. Nous allons déterminer ce paramètre en le supposant constant pour des pressions de dioxygène de 100 ppm et de 20%. Nous avons réalisé deux analyses thermogravimétriques : une analyse avec une pression de dioxygène de 0,2 atm déjà

présentée dans le chapitre IV-2 et une analyse avec une pression de dioxygène de  $10^{-4}$  atm. Les courbes ATG représentant les deux pressions de dioxygène ont été présentées dans la figure 1 de l'article mis en annexe 1. La valeur de la constante d'oxydation de Wagner est de  $3,7 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour une pression de dioxygène de 0,2 atm et de  $1,2 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour une pression de dioxygène de  $10^{-4}$  atm. A partir de l'équation suivante :

$$\text{Équation 27 : } k_c = a[P_{O_2}(g)]^v$$

On obtient le paramètre  $v = 5,3$ .

Des courbes d'isovaleurs du coefficient de diffusion de chrome ont été réalisées avec la teneur en chrome dans l'alliage de base en abscisse et la concentration en chrome à l'interface en ordonnée. Ces courbes représentées sur la Figure 44 ont été réalisées à partir du raisonnement présenté à la fin de la partie 1 de ce chapitre en utilisant l'équation 24 et en faisant varier le paramètre alpha sur l'ensemble de sa gamme : de 0 à 1 (variation non linéaire pour obtenir une bonne approximation de la courbure continue).

La teneur en chrome à l'interface oxyde / alliage est inférieure à 0,5 % massique à partir de la Figure 44 et de la gamme des coefficients de diffusion présents dans la littérature [Mon64,Pru77,Del79,Fie63]. En effet, la droite verticale correspondant à 16 %mas. de teneur de chrome dans l'alliage de base coupe l'ensemble des courbes d'isovaleurs du coefficient de diffusion du chrome en dessous de 0,5 % mas. de chrome à l'interface oxyde / alliage (dans la gamme des coefficients de diffusion de chrome définie d'après la littérature [Mon64,Pru77,Del79,Fie63], voir courbes en « S » noires sur la Figure 44). Cette valeur analytique confirme donc la valeur expérimentale obtenue par l'AES à proximité de l'interface qui est inférieure à la limite de détection : 0,5 % massique.

---

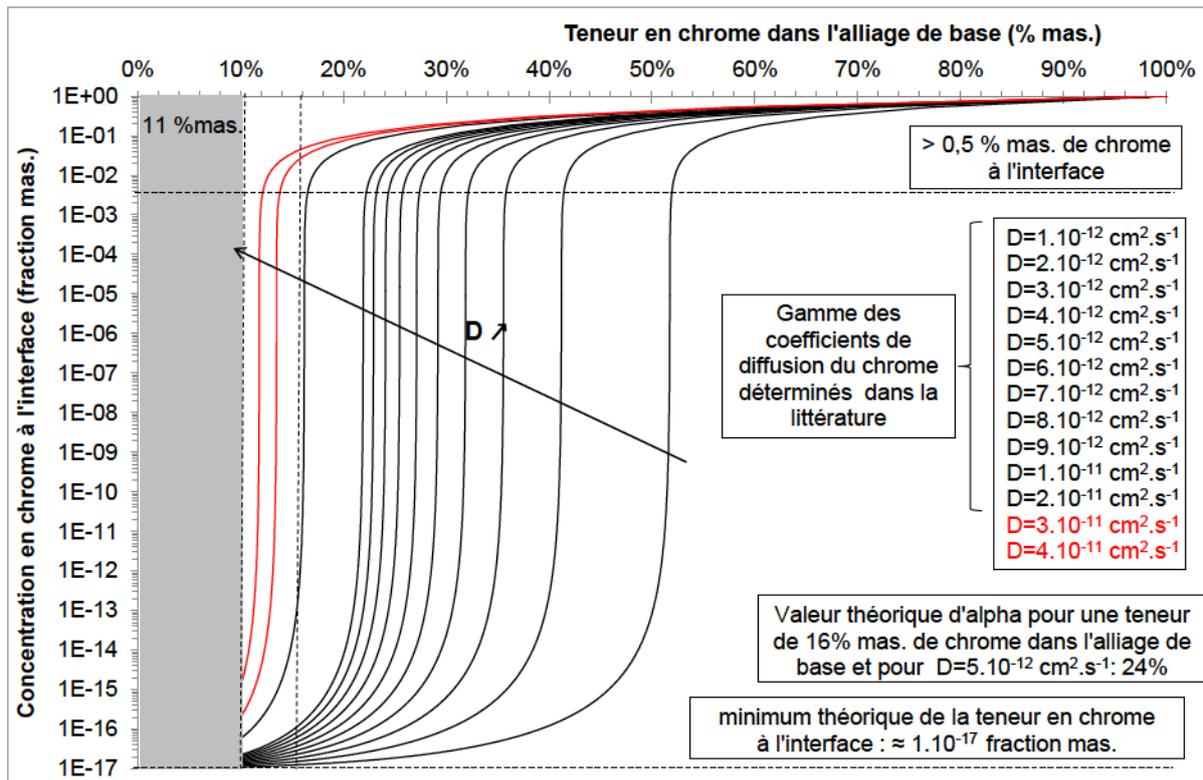


Figure 44 : Courbes d'isovaleurs du coefficient de diffusion du chrome donnant la teneur en chrome à l'interface oxyde / alliage en fonction de la teneur en chrome dans l'alliage de base.

En conclusion, les résultats de la Figure 44 permettent de montrer que la fraction massique de chrome à l'interface oxyde / alliage doit être inférieure à 0,5 %mas. de chrome pour un coefficient de diffusion du chrome compris dans la gamme des coefficients de diffusion de la littérature (voir Tableau 5) pour un alliage de base avec une fraction massique de chrome de 16 %mas.

## ii. Ajustement du modèle analytique de Wagner sur le profil expérimental de déchromisation

Un ajustement du profil analytique sur le profil expérimental peut donc être obtenu à partir de la solution de Wagner [Wag52] et de la valeur analytique obtenue pour la teneur en chrome à l'interface oxyde / alliage :  $3,2 \cdot 10^{-17}$  de fraction massique de chrome. Le résultat de cet ajustement est représenté sur la Figure 45.

La Figure 45 montre le bon ajustement du profil expérimental par le profil de Wagner avec un coefficient de diffusion de chrome de  $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . On notera

que ce coefficient se situe bien dans la gamme des valeurs expérimentales de la littérature.

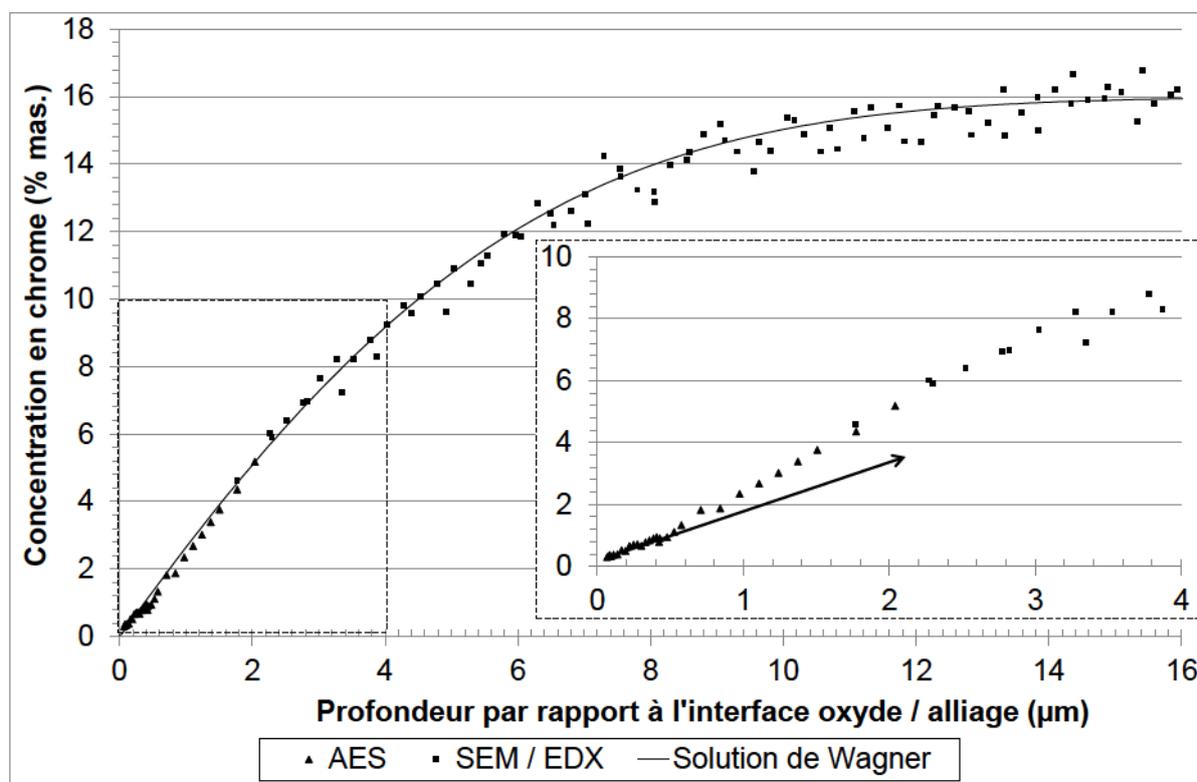


Figure 45 : Ajustement du profil analytique de Wagner sur le profil expérimental obtenu par la combinaison des techniques AES et MEB / EDX. Il conduit au coefficient de diffusion du chrome dans l'alliage :  $D_{Cr} = 5.10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Il est important de souligner qu'un changement de courbure a été détecté sur les deux premiers micromètres de l'interface oxyde / alliage du profil expérimental de concentration en chrome. Ce changement de courbure est visible sur l'encadré de la Figure 45. Ce changement de courbure peut être caractérisé par un point d'inflexion. Cependant, la courbure générale du profil de concentration en chrome ne permet pas de pouvoir identifier la position de ce point d'inflexion avec une précision convenable. C'est d'ailleurs pour cela que le profil de Wagner reste adapté à l'ensemble du profil expérimental de concentration en chrome.

Ce changement de courbure ne peut pas être reproduit par le profil de Wagner car ce dernier est monotone. Il est donc intéressant de voir la réalité physique et l'évolution de ce point d'inflexion en fonction du temps d'oxydation afin de pouvoir déterminer les mécanismes engendrant celui-ci. C'est pourquoi, des oxydations de plus longues durées ont été réalisées. Lors de ces oxydations, des

---

fortes concentrations en cavités ont été constatées à proximité de l'interface oxyde / alliage. La distribution de ces cavités en fonction de la profondeur par rapport à l'interface oxyde / alliage est analysée dans la partie 4 de ce chapitre.

#### e. Conclusion

L'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950 °C d'une durée de 10 heures sous un balayage N<sub>2</sub>-20O<sub>2</sub> de type bulle à bulle engendre un appauvrissement en chrome sur une distance de 15 μm avec une concentration en chrome à l'interface inférieure à 0,5 %mas. Cet appauvrissement est conforme au modèle de Wagner avec  $D_{Cr} = 5.10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  bien qu'un léger changement de courbure à proximité de l'interface oxyde / alliage ait été identifié sur le profil expérimental de concentration en chrome à partir d'une analyse Auger sur la surface de l'échantillon écaillé.

## 4. Etude des cavités formées lors d'oxydations de longues durées

Lors des analyses MEB / EDX sur les coupes transverses des échantillons oxydés 100, 1000 et 5000 heures, une densité importante de cavités a été identifiée. La zone affectée par ces cavités semble évoluer en fonction du temps d'oxydation. L'évolution de la répartition de ces cavités sera donc étudiée afin de déterminer si celles-ci ont une relation avec l'appauvrissement en chrome et de définir les mécanismes qui engendrent leur apparition. Le volume total occupé par les cavités doit également être déterminé afin de pouvoir réinterpréter la constante d'oxydation de Wagner (constante caractéristique de la distance entre la surface initiale et l'interface oxyde / alliage).

La Figure 46 montre un exemple d'image optique permettant d'aboutir aux profils de fractions volumiques de cavités à partir de l'analyse d'image réalisée (voir chapitre méthodes expérimentales). Les profils de concentration en cavités des échantillons oxydés 100, 1000 et 5000 heures sont également présentés dans la Figure 46. Ces profils indiquent que la zone de pénétration des cavités augmente en fonction du temps d'oxydation. Ces zones de pénétration des cavités ont respectivement une profondeur évaluée à 45, 145 et 320  $\mu\text{m}$  (estimé à partir de l'intersection entre la tangente au profil de cavités à 1 %vol de cavités et l'axe des abscisses). La zone de pénétration des cavités évolue donc de façon parabolique avec  $k_{\text{cav}} = 2,8.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

Les biais à proximité de l'interface ne nous permettent pas de pouvoir comparer les valeurs de fractions volumiques de cavités à l'interface (voir chapitre méthodes expérimentales). D'ailleurs les profils de concentration en cavités ne sont pas représentés lorsque les biais interviennent.

---

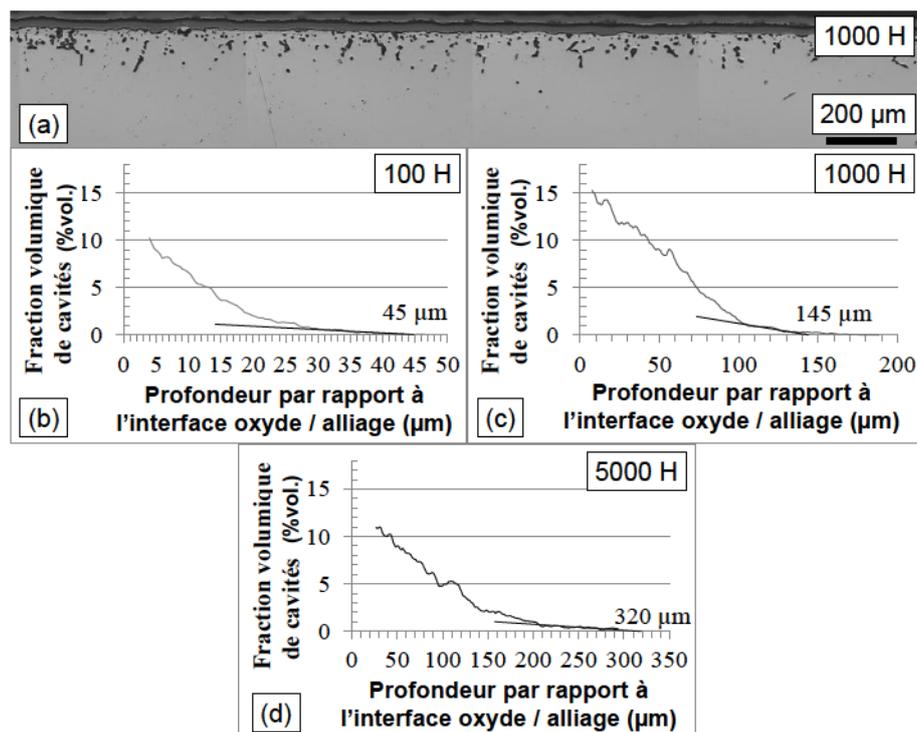


Figure 46 : Exemple de micrographie optique pour une oxydation de 1000 heures (a.), profils de concentration en cavités exprimés en fractions volumiques en fonction de la profondeur par rapport à l'interface oxyde / alliage pour des échantillons oxydés durant 100 (b.), 1000 (c.) et 5000 heures (d.).

La fraction volumique de cavités augmente en se rapprochant de l'interface et atteint des valeurs supérieures à 10 %vol. à proximité de l'interface oxyde / alliage pour les échantillons oxydés 100, 1000 et 5000 heures d'après la Figure 46.

L'évolution du profil de concentration de cavités après 1000 heures d'oxydation (Figure 46 (c)) semble différente des évolutions des profils obtenus après 100 et 5000 heures d'oxydation. Ceci apparaît très clairement sur la Figure 47 qui montre que la fraction volumique de cavités après 1000 heures d'oxydation est supérieure à la fraction volumique de cavités obtenue après 5000 heures d'oxydation depuis l'interface oxyde / alliage jusqu'à une profondeur de 58 μm. Or, la distribution des cavités devrait augmenter en quantité et en profondeur avec l'accroissement du temps d'oxydation d'après les constatations de Shida *et al.* [Shi81] et de Rosenstein *et al.* [Ros86]. Il faut donc traiter le profil de 1000 heures avec précaution car il semble surestimer la fraction volumique de cavités.

Lors de l'interprétation de l'évolution du volume occupé par les cavités, nous allons concentrer nos efforts sur les profils de 100 et de 5000 heures, le profil de 1000 heures ne pouvant servir d'élément de comparaison.

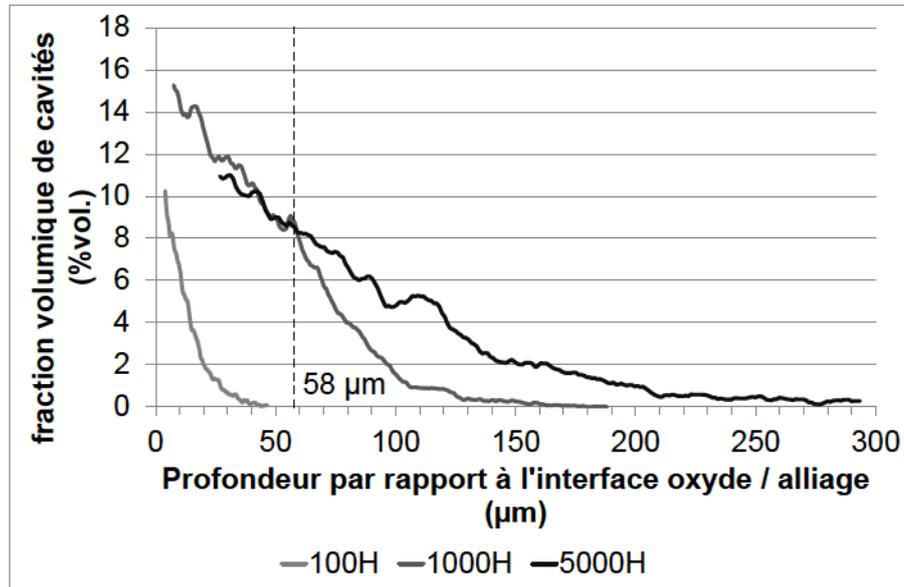
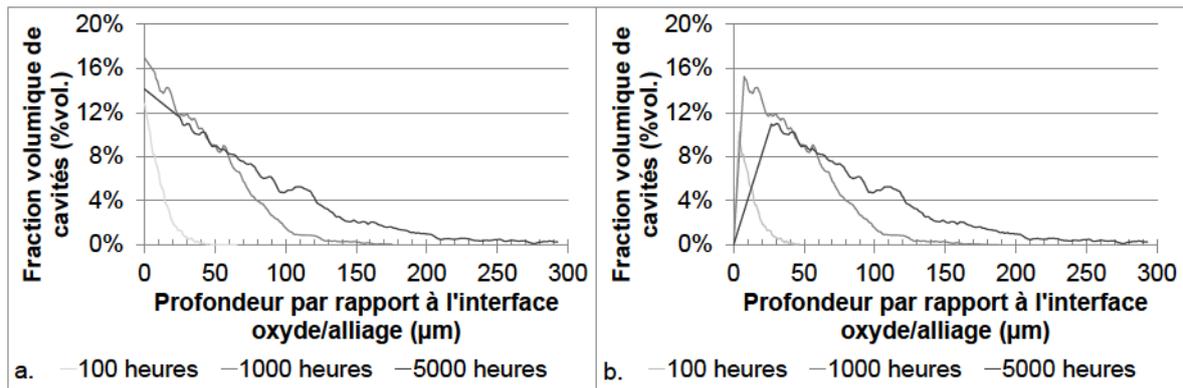


Figure 47 : Profils de concentration de cavités de 100, 1000 et 5000 heures d'oxydation.

Le volume total occupé par les cavités en fonction du temps d'oxydation peut être obtenu à partir de l'extrapolation des profils de concentration des cavités exprimés en fractions volumiques. L'extrapolation sera réalisée soit à partir de la tangente des points expérimentaux à proximité de l'interface oxyde / alliage (extrapolation haute) soit à partir du tracé de la droite entre l'origine du repère et le premier point expérimental (extrapolation basse). Ces deux extrapolations représentent les deux cas extrêmes et bornent donc la valeur réelle du volume total de cavités. Les profils extrapolés sont représentés sur la Figure 48. Le volume total occupé par les cavités est alors calculé à partir de l'intégrale sous la courbe des profils de la Figure 48a et 48b qui nous donne une équivalence entre le volume de cavité formé et la profondeur équivalente d'alliage consommé.



**Figure 48 : Profils extrapolés de concentration en cavités exprimés en fractions volumiques en fonction de la profondeur par rapport à l'interface oxyde / alliage pour des échantillons oxydés durant 100, 1000 et 5000 heures : a. extrapolation à partir de la tangente des premiers points expérimentaux (approximation haute) et b. extrapolation à partir de la droite entre l'origine du repère et les premiers points expérimentaux (approximation basse)**

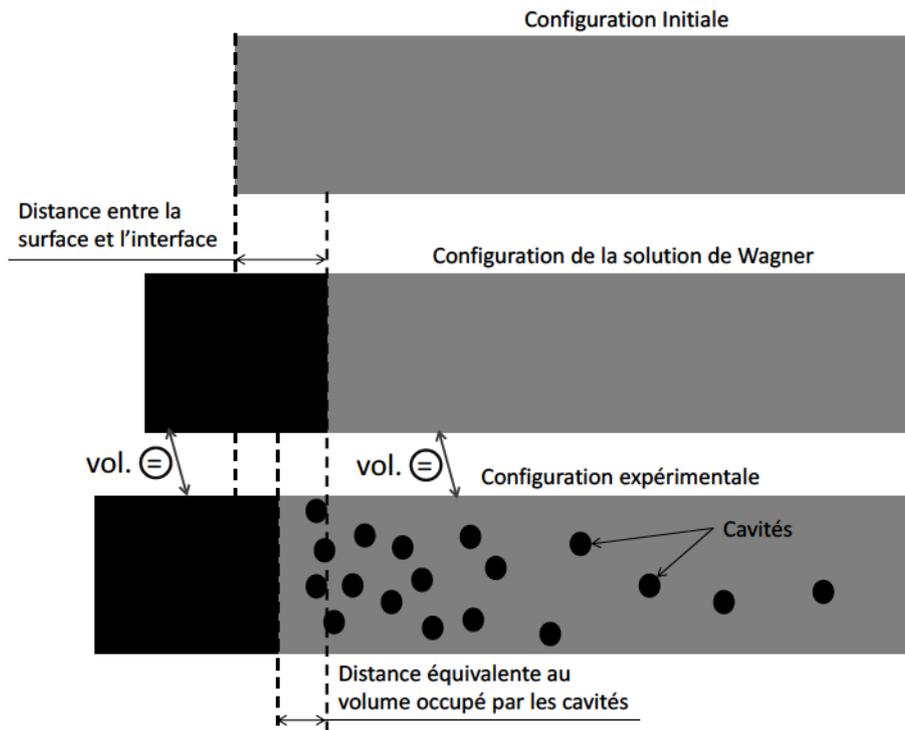
Le volume occupé par les cavités est exprimé en micromètres d'alliage équivalent. Le volume est respectivement de 1,5, 9,2 et 12,3  $\mu\text{m}$  d'oxydation pour l'extrapolation haute de la Figure 48a et de 1,3, 8,6 et 10,4  $\mu\text{m}$  pour l'extrapolation basse de la Figure 48b.

Le volume occupé par les cavités peut être comparé au volume de chrome oxydé en micromètres d'alliage équivalent afin de déterminer la répartition entre ces deux grandeurs en fonction du temps d'oxydation. La valeur du volume de chrome oxydé exprimé en micromètres d'alliage équivalent correspond à la distance entre la surface et l'interface oxyde / alliage dans la configuration de Wagner (pas de formation de cavités dans l'alliage). Cette distance est respectivement de 5,2, 16,3 et 36,5  $\mu\text{m}$  à partir de la constante parabolique  $k_c$  Wagner obtenue par ATG ( $3,7 \cdot 10^{-13} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Le rapport entre le volume occupé par les cavités exprimé en micromètres d'alliage équivalent et le volume de chrome oxydé exprimé en micromètres d'alliage équivalent est respectivement de 29,4, 56,4 et 33,8 % pour l'extrapolation haute et de 24,6, 52,5 et 28,5 % pour l'extrapolation basse. En s'appuyant sur les oxydations de 100h et de 5000h, on obtient les moyennes de 31,6 % pour l'extrapolation haute et de 26,5 % pour l'extrapolation basse.

La constante parabolique « réelle » de Wagner peut être déterminée à partir de la différence entre la profondeur d'alliage consommé par l'oxydation du chrome sans

cavité et la profondeur équivalente d'alliage occupé par les cavités. Un résumé de ce raisonnement est présenté sur la Figure 49.

La Figure 49 montre que le déplacement effectif de l'interface oxyde / alliage par rapport à la position de la surface initiale est inférieur par rapport à celui prévu par le modèle de Wagner. Le fait de générer des cavités entraîne un déplacement réduit de l'interface oxyde / alliage par rapport à la surface initiale.



**Figure 49 : Représentation schématique de la différence entre la configuration de Wagner et la configuration expérimentale (cavitation) et interprétation de la distance entre la surface initiale et l'interface oxyde / alliage dans le cas où de nombreuses cavités ont été formées dans l'alliage.**

Finalement, à partir du raisonnement énoncé et présenté dans la Figure 49, la constante parabolique « réelle » de Wagner,  $k_{c \text{ réelle}}$ , est respectivement prise égale à  $1,8 \cdot 10^{-13}$  et  $1,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'extrapolation haute et à  $2,1 \cdot 10^{-13}$  et  $1,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'extrapolation basse. Les constantes  $k_{c \text{ réelle}}$  obtenues à partir des profils de 100 et de 5000 heures sont quasiment égales. L'évolution du volume occupé par les cavités en fonction du temps d'oxydation est donc parabolique avec une constante  $k_{c \text{ réel}}$  de  $1,8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'extrapolation haute et de  $2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'extrapolation basse. La constante  $k_{c \text{ réel}}$  est prise égale à  $1,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour

---

l'ensemble du chapitre afin de simplifier les interprétations en relation avec cette constante.

Les profils de concentration des différentes espèces exprimés en fractions massiques sont décrits dans la partie 5 de ce chapitre. Les profils expérimentaux sont comparés avec les profils analytiques de Wagner en prenant en compte la constante de Wagner classique :  $3,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . En effet, le modèle de Wagner ne peut pas prendre en compte la formation de cavités dans l'alliage car les mécanismes de diffusion sont supposés être des mécanismes d'interdiffusion : échange entre les espèces avec bilan des flux molaires équilibrés sans prise en compte explicite du flux des lacunes.

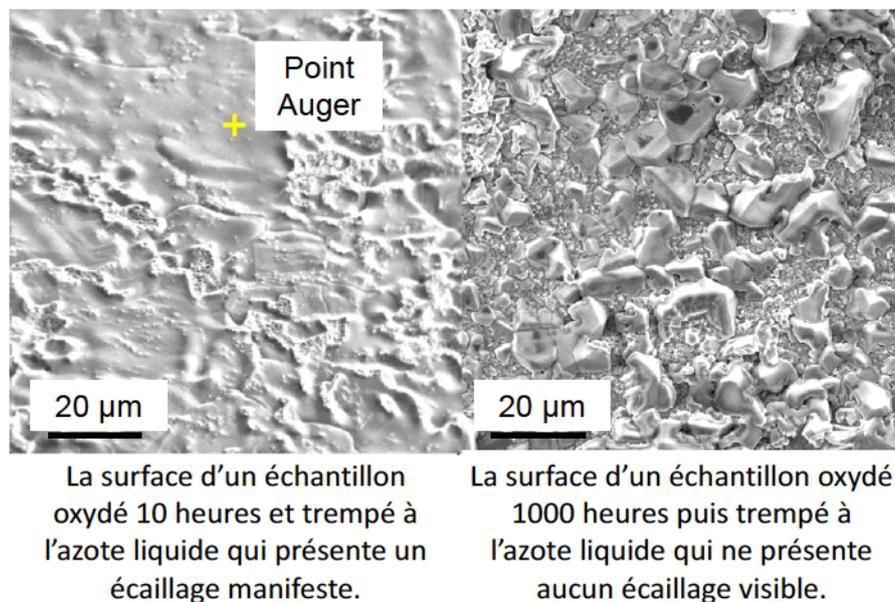
Il faut noter que les profils de concentration des différentes espèces exprimés en fractions massiques ne dépendent pas directement de la distribution des cavités car celles-ci n'ont pas de masse. Il serait d'ailleurs hasardeux d'interpréter ces profils directement en fractions molaires ou en fractions volumiques sans prendre en compte l'évolution des cavités qui réduit la molarité effective de l'alliage.

## Conclusion

L'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C pour des durées supérieures ou égales à 100 heures sous un environnement de type  $\text{N}_2\text{-20O}_2$  engendre la formation de cavités à proximité de l'interface oxyde / alliage. L'évolution de la zone affectée par ces cavités est parabolique avec  $k_{\text{cav}} = 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . L'évolution du volume total de cavités est également parabolique en fonction du temps d'oxydation. Le volume total de cavités correspond à un certain pourcentage du volume total de chrome oxydé : entre 26,5 et 31,5 %. La formation de ces cavités modifie également la constante d'oxydation « réelle » de Wagner qui est alors d'environ  $1,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 5. Etude du point d'inflexion sur les profils de concentration en chrome après les oxydations de différentes durées à 950°C

Dans cette partie, nous avons repris la stratégie expérimentale présentée pour les échantillons oxydés 10 heures à 950°C et décrite dans la partie 3 de ce chapitre. Néanmoins, des micrographies des surfaces des échantillons oxydés et écaillés pour des oxydations de 100, 1000 et 5000 heures indiquent que la surface de l'oxyde n'a pas été mise à nu comme cela a été le cas pour l'oxydation de 10 heures. La Figure 50 montre la différence entre les surfaces de l'échantillon écaillé après 10 heures d'oxydation et celui non-écaillé après 1000 heures d'oxydation.



**Figure 50 : Micrographies de surface montrant la différence du niveau d'écaillage entre l'échantillon oxydé 10 heures (la majeure partie d'oxyde s'est détachée ce qui permet d'accéder à l'interface oxyde-métal) et l'échantillon oxydé 1000 heures (pas d'écaillage).**

La Figure 50 nous permet donc de conclure que l'écaillage de l'échantillon oxydé 1000 heures n'est pas suffisant pour pouvoir réaliser des analyses de surface. Des conclusions similaires peuvent être faites pour les échantillons oxydés 100 et 5000 heures.

Des sollicitations mécaniques de traction et de flexion sur des échantillons après oxydation ont également été réalisées afin de provoquer l'écaillage et de découvrir l'alliage sous-jacent. Néanmoins, ces essais n'ont pas permis d'accéder à l'interface

---

oxyde / alliage sur une surface suffisamment étendue pour permettre les analyses Auger. L'adhésion entre l'oxyde de chrome et l'alliage sous-jacent semble plus importante pour les oxydations de 100, 1000 et 5000 heures que pour celle de 10 heures. C'est pourquoi, aucune analyse AES ne peut être réalisée pour les oxydations de 100, 1000 et 5000 heures.

L'AES sur coupe transverse ne peut être utilisée comme une analyse quantitative fiable car cette analyse est trop dépendante de la qualité du polissage réalisé. La profondeur d'analyse de l'AES est de quelques nanomètres et la dernière étape de polissage réalisée sur les coupes transverses repose sur l'utilisation d'une poudre diamantée au ¼ de microns. Il est donc difficile de maîtriser la qualité de la surface à quelques nanomètres, en particulier pour les alliages riches en nickel qui présentent une tendance au « beurrage » comme c'est le cas pour les zones déchromées.

Des analyses MEB / EDX sur coupe transverse ont été réalisées sur l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe oxydé 100, 1000 et 5000 heures avec un balayage de type N<sub>2</sub>-20O<sub>2</sub> avec un débit faible de type bulle à bulle. Ces analyses permettent d'obtenir les fractions massiques des différentes espèces (Ni, Cr et Fe) en fonction du temps d'oxydation et de la profondeur par rapport à l'interface oxyde / alliage.

#### a. Les profils de concentration des espèces pour 100, 1000 et 5000 heures

Les profils de concentration des différentes espèces pour les oxydations de 100, 1000 et 5000 heures sont représentés sur la Figure 51. La largeur de la zone déchromée progresse avec le temps d'oxydation, elle est respectivement de 45, 140 et 305 µm. L'évolution du profil de concentration en chrome est parabolique avec une constante parabolique de  $k_{Cr} = 2,8.10^{-11} \text{ cm}^2.s^{-1}$ . Les fractions massiques de chrome à l'interface sont supérieures à la fraction massique de chrome déterminée pour l'oxydation de 10 heures (pour mémoire, < 0,5 %mas. de chrome). Néanmoins, du fait de la taille de la poire d'interaction de l'analyse EDX, il n'est pas possible d'obtenir de valeurs fines de la fraction massique de chrome à l'interface à partir des résultats expérimentaux. Le profil de concentration en nickel présente un enrichissement relativement important sur l'ensemble de la zone appauvrie en chrome. La fraction massique de nickel à proximité de l'interface

atteint respectivement une fraction massique de 86, 83 et 84 %mas., pour les durées croissantes d'oxydation. Le profil de concentration en fer admet également un léger enrichissement en fer à proximité de l'interface sur une distance respectivement de 21, 70 et 150  $\mu\text{m}$  et atteint une valeur de fraction massique respectivement de 12, 13 et 12 %mas.

Les profils de concentration en chrome représentés sur la Figure 51 comportent un point d'inflexion dont la distance par rapport à l'interface oxyde / alliage évolue en fonction du temps d'oxydation. Le point d'inflexion de chaque profil de concentration en chrome a été évalué à partir de la méthode de la tangente. Cette méthode est utilisée pour des inflexions symétriques (symétrie centrale). Cela n'est pas tout à fait le cas pour les profils de concentration en chrome d'après la Figure 51, en particulier lorsque l'on s'éloigne grandement du point d'inflexion. Néanmoins, la détermination du point d'inflexion par cette méthode a donné de bons résultats (graphiquement acceptables). De plus, il est difficile d'utiliser des méthodes plus élaborées, telles que les méthodes de dérivation, car les points des profils de concentration en chrome sont trop perturbés. Le gain qui pourrait être obtenu par des méthodes mathématiques encore plus sophistiquées, comme la technique de reconstruction de courbe à partir de données ponctuelles [Rou94], ne justifie pas le temps nécessaire à ce type d'analyse. Les constructions graphiques permettant d'obtenir le positionnement des points d'inflexion sont représentées sur la Figure 51.

D'après les résultats de la Figure 51, la position des points d'inflexion de chaque profil de concentration en chrome en fonction du temps d'oxydation : respectivement 13,5, 46,7 et 99,5  $\mu\text{m}$  de l'interface, indique que l'évolution du point d'inflexion se fait selon la racine du temps avec  $k_{\text{inf}} = 2,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette évolution parabolique place le point d'inflexion au tiers du profil d'évolution de la concentration en chrome quel que soit le temps d'oxydation. La fraction massique de chrome au point d'inflexion est respectivement de 8, 8 et 9 %mas. de chrome. Le gradient de chrome a également été évalué au point d'inflexion, il est respectivement de 62,7, 12,3 et 6,6 %mas. $\mu\text{m}^{-1}$ .

---

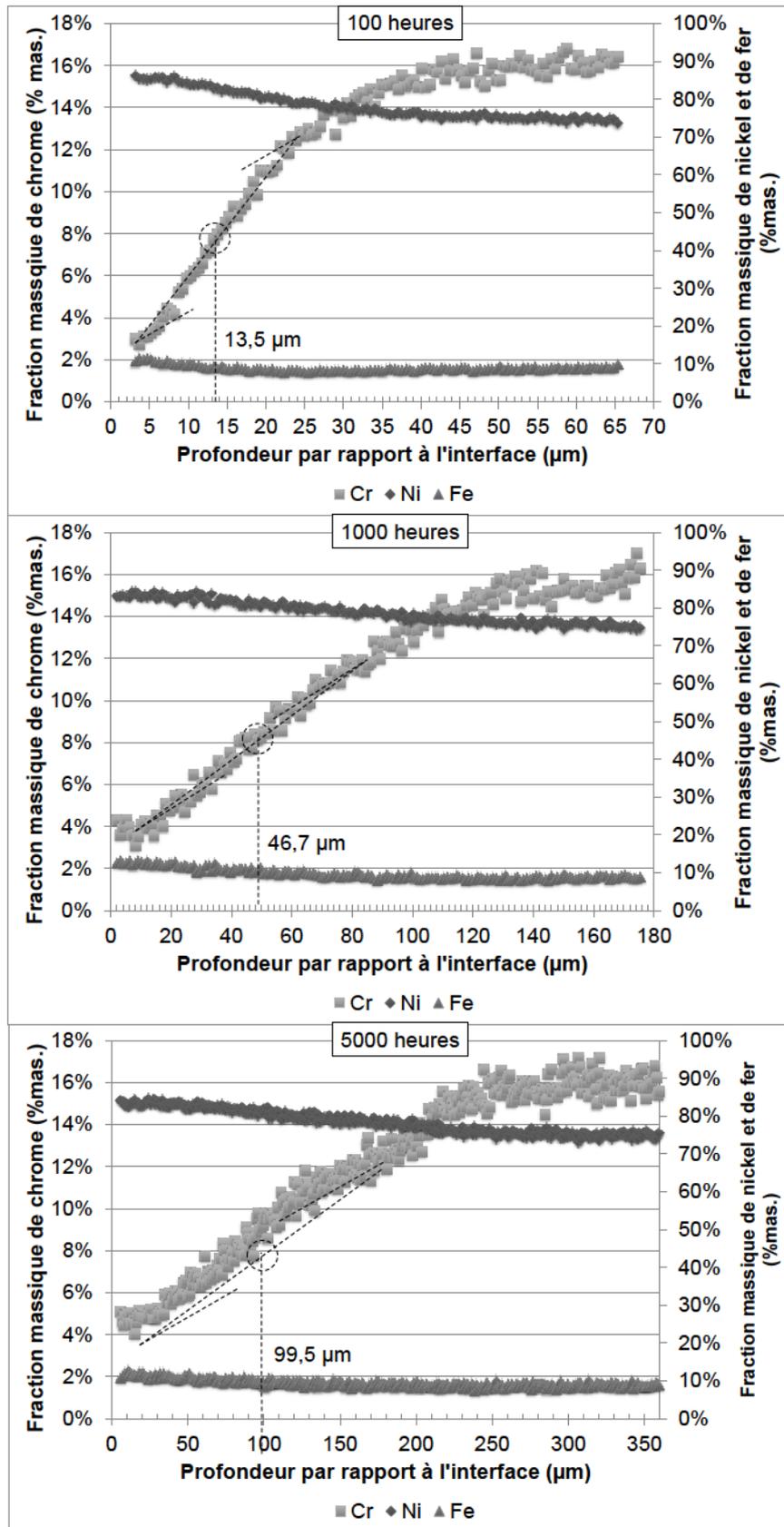


Figure 51 : Profils de concentration en Cr, Ni et Fe dans l'alliage Ni-16Cr-9Fe, suite à 100, 1000 et 5000 heures d'oxydation à 950 °C.

Le profil de concentration en chrome est séparable en deux parties distinctes : une première partie qui s'étend de l'interface oxyde / alliage jusqu'au point d'inflexion et qui sera nommée partie « non-wagnérienne » dans la suite du manuscrit et une seconde partie qui est comprise entre le point d'inflexion et la fin de l'appauvrissement en chrome et qui sera nommée partie « wagnérienne ».

### b. Etude de la partie wagnérienne

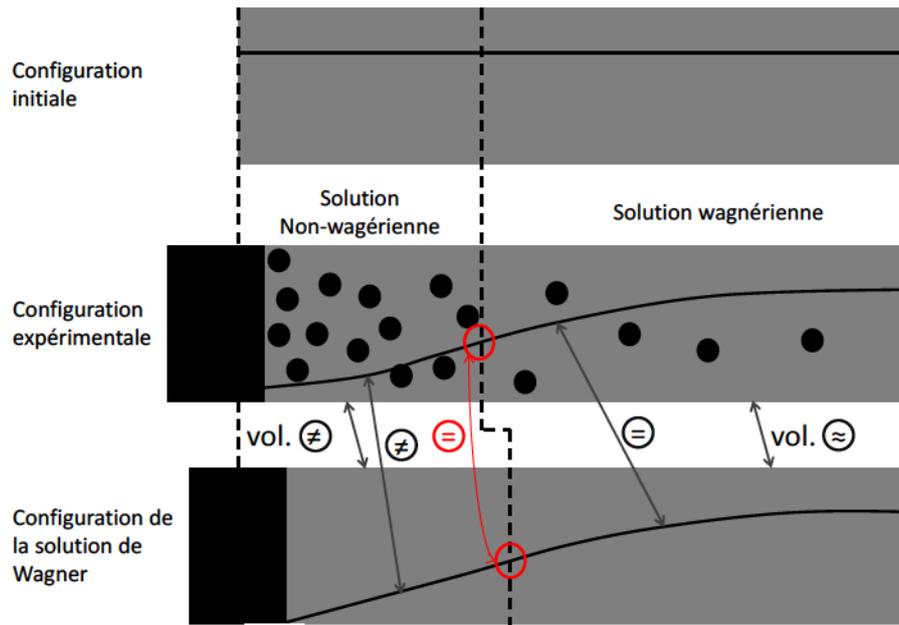
L'étude de l'appauvrissement en chrome est réalisée en fonction de la distance par rapport à l'interface et comparé avec le modèle de Wagner. Il est donc intéressant de voir schématiquement ce que représente la comparaison des résultats des profils expérimentaux avec les résultats de Wagner.

L'une des hypothèses du modèle de Wagner présentée dans la partie 1 de ce chapitre est la conservation de la molarité. Or, la fraction volumique de cavités est supérieure à 10%vol. à proximité de l'interface, il y a donc une diminution de la molarité effective : molarité utile à la diffusion des espèces massiques. C'est pourquoi, la première partie non-wagnérienne du profil de concentration en chrome exprimée en fraction massique ne peut pas être traitée par la solution de Wagner. La Figure 52 montre la différence de volume entre les deux configurations (Wagner et expérimentales) qui engendre cette différence de molarité effective.

La Figure 52 montre que la comparaison entre le modèle de Wagner et la partie « wagnérienne » du profil de concentration en chrome exprimé en fraction massique peut être effectuée. En effet, le volume « local » de la configuration expérimentale est proche du volume « local » de la configuration de la solution de Wagner, les hypothèses du modèle de Wagner sont donc respectées sur la partie « wagnérienne » du profil de concentration de chrome. Néanmoins, il faut que la concentration en chrome au point d'inflexion corresponde à la concentration en chrome donnée par la solution de Wagner à la position du point d'inflexion du profil expérimental (« égalité rouge » de la Figure 52). Cette vérification permet de justifier les conditions limites d'utilisation du modèle de Wagner dans le cadre de notre application : application de la solution du modèle de Wagner uniquement sur une partie du profil de concentration en chrome. Voici un récapitulatif de ces conditions limites :

---

- La quantité de chrome passant de la phase alliage à la phase oxyde en fonction du temps est équivalente entre le modèle de Wagner et la configuration expérimentale.
- La concentration en chrome exprimée en fraction massique au point d'inflexion est équivalente entre le modèle de Wagner et la configuration expérimentale.



**Figure 52 : Représentation schématique de la comparaison des profils de concentration de chrome exprimés en fractions massiques selon la configuration expérimentale et selon la configuration idéale de Wagner.**

La concentration en chrome au point d'inflexion est proche de 8 %mas., ce qui correspond à la moitié de la teneur en chrome de l'alliage de base. La concentration en chrome de Wagner est obtenue à partir de l'équation 25 de la partie 1 de ce chapitre. Cette équation peut être simplifiée en supposant que la concentration en chrome (de Wagner) à l'interface oxyde / alliage est proche de 0 ( $3,2 \cdot 10^{-17}$  de fraction massique de chrome d'après la partie 3 de ce chapitre) :

$$\text{Équation 28 : } X_{Cr}(x, t) = X_{Cr}(b) \frac{\operatorname{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{Cr}t}}\right]^{-a}}{1-a} \text{ avec } a = \operatorname{erf}\left[\sqrt{\frac{\alpha}{2\gamma}}\right]$$

La valeur de  $a$  est de 0,106 à partir de la valeur de  $\alpha = 0,24$  déterminée sur la Figure 44 de la partie 3 de ce chapitre et de  $\gamma = D_{Cr}/k_c^0 = 11,9$  déterminée à partir de données expérimentales [Nic11b, Mou80]. On peut à présent vérifier si la solution

de Wagner permettant d'obtenir la moitié de la concentration en chrome correspond à la distance entre l'interface oxyde / alliage et le point d'inflexion en fonction du temps d'oxydation.

Pour que  $\frac{\text{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{Cr}t}}\right]-a}{1-a}$  soit égal à  $\frac{1}{2}$  il faut que  $x$  soit égal à  $1,084\sqrt{D_{Cr}t}$ . Pour des oxydations de 100, 1000 et 5000 heures, la valeur de  $x$  est respectivement de 14,5, 46 et 102,8  $\mu\text{m}$  pour un coefficient de diffusion du chrome de  $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [Nic11b]. La valeur de  $x$  est très proche de la valeur de la distance entre l'interface oxyde / alliage et le point d'inflexion en fonction du temps d'oxydation (respectivement 13,5, 46,7 et 99,5  $\mu\text{m}$  d'après la Figure 51).

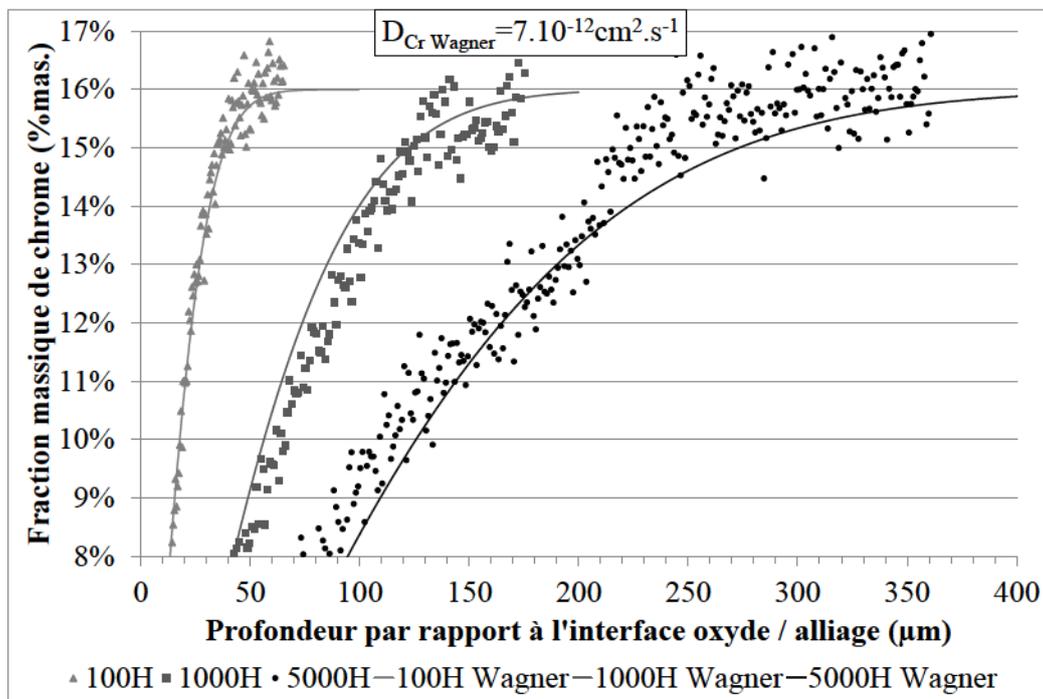


Figure 53 : Ajustement des profils analytiques de Wagner sur les profils expérimentaux pour 100, 1000 et 5000 heures d'oxydation :  $D_{Cr} = 7.10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les profils expérimentaux peuvent être comparés aux profils analytiques de Wagner au-delà du point d'inflexion. Cette comparaison est présentée sur la Figure 53. L'ajustement des profils de Wagner sur les profils expérimentaux a été réalisé à partir du coefficient de diffusion du chrome. Le coefficient de diffusion du chrome a été ajusté à partir de la minimisation de l'erreur entre le profil analytique et expérimental (entre le point d'inflexion et l'alliage non appauvri en chrome pour chaque temps d'oxydation). L'ajustement obtenu donne un coefficient de diffusion

du chrome de  $7.10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  commun à l'ensemble des temps d'oxydation. Cette valeur est proche de celle déterminée pour le profil de concentration en chrome des échantillons oxydés 10 heures :  $5.10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

### c. Etude de la partie non-wagnérienne

La partie non-wagnérienne admet une fraction massique de chrome supérieure à la fraction massique de chrome constatée pour l'oxydation de 10 heures, d'après la Figure 51. C'est pourquoi, un agrandissement de la Figure 51 à proximité de l'interface est proposé sur la Figure 54.

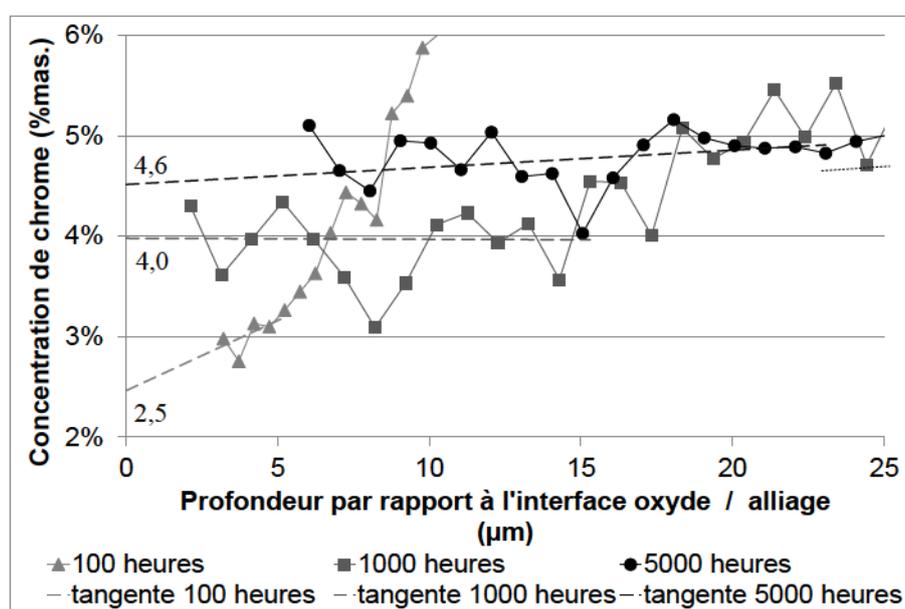


Figure 54 : Détermination des teneurs en chrome à l'interface oxyde / alliage pour 100, 1000 et 5000 heures d'oxydation à partir d'une extrapolation linéaire des résultats expérimentaux.

La Figure 54 montre que les concentrations en chrome à proximité de l'interface oxyde / alliage évoluent en fonction du temps d'oxydation. Les profils de concentration en chrome de 1000 et 5000 heures admettent une tangente quasi-horizontale sur plusieurs microns : 15 et 25 µm respectivement. Ce n'est pas le cas du profil de concentration en chrome de 100 heures. Cette différence provient soit du temps d'oxydation trop court pour le profil de 100 heures soit de la mesure des concentration en chrome qui ne s'effectue pas suffisamment proche de l'interface oxyde / alliage. Néanmoins, on supposera que les profils de concentration en chrome à proximité de l'interface oxyde / alliage de l'ensemble des temps

d'oxydation peuvent être extrapolés à partir des tangentes des points du profil à proximité de l'interface (5, 13 et 18 points expérimentaux respectivement). Ces tangentes ont été tracées à partir de la minimisation de l'erreur des premiers points expérimentaux en prenant en compte l'évolution de l'inflexion du profil afin d'obtenir des résultats dédouanés des problèmes d'instabilités expérimentales inhérents à nos profils expérimentaux obtenus par EDX.

La fraction massique de chrome à l'interface oxyde / alliage pour chaque durée d'oxydation a été déterminée par extrapolation à partir des points expérimentaux proches de l'interface qui semblent présenter une évolution linéaire. La fraction massique de chrome à l'interface oxyde / alliage est respectivement de 2,5, 4,0 et 4,6 %mas. Cette évolution n'est pas parabolique, d'ailleurs aucune loi simple ne permet de l'approcher.

Il faut à présent interpréter les résultats expérimentaux de la cavitation et de l'appauvrissement en chrome afin de déterminer les mécanismes à l'origine de l'évolution de la sous-surface lors de l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs à haute température.

#### d. Conclusion

L'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C pour des durées supérieures ou égales à 100 heures sous un environnement de type  $N_2-20O_2$  engendre un appauvrissement en chrome dont l'évolution est parabolique avec  $k_{Cr} = 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le profil de concentration en chrome admet un point d'inflexion positionné au tiers de l'appauvrissement en chrome avec une fraction massique d'environ 8 %mas. L'évolution de ce point d'inflexion est donc également parabolique avec  $k_{inf} = 2,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . La concentration en chrome à l'interface oxyde / alliage évolue en fonction du temps d'oxydation : 2,5 pour 100 heures, 4,0 pour 1000 heures et 4,6 %mas. pour 5000 heures d'oxydation. Le profil de concentration en chrome est assimilable au profil du modèle de Wagner du point d'inflexion jusqu'à la fin de l'appauvrissement en chrome avec  $D_{Cr} = 7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

---

---

## 6. Interprétation de la cavitation et de l'appauvrissement en chrome

Les parties 4 et 5 de ce chapitre ont montré l'évolution de la sous-surface lors de l'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C sous un balayage N<sub>2</sub>-20O<sub>2</sub> de type bulle à bulle. La cavitation et l'appauvrissement en chrome sont les principales conséquences de ce type d'oxydation.

L'objectif de cette partie est d'interpréter ces deux observations à partir de divers mécanismes évoqués dans la littérature. On s'appuiera sur les mécanismes de diffusion pour ce qui concerne le point d'inflexion sur le profil d'appauvrissement en chrome exprimé en fractions volumiques. La cavitation, quant à elle, peut provenir de nombreux mécanismes [Eva88] tels que l'injection des lacunes suite à une oxydation à croissance cationique ou suite à l'effet Kirkendall.

### a. Interprétation des profils de concentration des espèces en fraction volumique à partir des profils de concentration de cavités

La Figure 52 de la partie 5 de ce chapitre montre la différence entre la configuration donnée par les hypothèses du modèle de Wagner et la configuration déterminée expérimentalement. Les profils de concentration en chrome peuvent être exprimés en fractions volumiques (équivalentes aux fractions molaires si l'on compte les lacunes et les cavités comme une concentration molaire de sites du réseau de l'alliage) afin de pouvoir comparer la forme du profil de chrome expérimental à la forme du profil de Wagner. Cette expression des profils de concentration en chrome permet d'obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes engendrant le changement de courbure. En effet, le profil de concentration en chrome exprimé en fraction volumique est donné dans un référentiel où la molarité est considérée constante : **les lacunes et les cavités sont considérées comme faisant partie du réseau de l'alliage.**

Les profils de concentration des éléments de l'alliage en fractions volumiques peuvent être obtenus à partir des profils de concentration des éléments de l'alliage exprimés en fractions massiques (Ni, Cr, Fe), de la masse atomique de ces espèces qui est respectivement de 58,7, 50,2 et 55,8 et du profil de concentration en cavités

pour chaque échantillon. Néanmoins, les profils de concentration en cavités et les profils de concentration des éléments de l'alliage n'ont pas pu être obtenus à proximité de l'interface oxyde / alliage, nous avons donc extrapolé ces profils à partir du prolongement des tangentes des derniers points expérimentaux. L'ensemble des profils de concentration est représenté sur la Figure 55.

Les profils de fractions volumiques de nickel et de fer de la Figure 55 sont assimilables à des droites bien que le nickel présente un léger appauvrissement à proximité de l'interface, d'environ 4 à 5 % vol. Cela n'est pas le cas des profils massiques de nickel et de fer qui présentent un enrichissement relatif à proximité de l'interface oxyde / alliage. La différence entre les profils massiques et volumiques de fer et de nickel provient de la grande fraction volumique de cavités à proximité de l'interface qui n'est pas prise en compte pour l'établissement des profils massiques. La constance relative des profils de fractions volumiques de nickel et de fer permet de conclure que la diffusion du nickel et du fer reste « limitée ». Ce constat est contraire aux hypothèses de Wagner qui indique un enrichissement des éléments non-oxydés à proximité de l'interface.

Les profils de fractions volumiques de chrome de la Figure 55 présentent toujours une partie non-wagnérienne et une partie wagnérienne qui semblent être de dimensions comparables aux parties wagnérienne et non-wagnérienne des profils de concentration en chrome exprimés en fractions massiques. La solution de Wagner est ajustée sur la partie wagnérienne avec  $D_{Cr}=7.10^{-12} \text{ cm}^2.s^{-1}$ , il n'y a pas de changement sur la partie wagnérienne. Cela est logique vu que la partie wagnérienne représente la partie où la fraction volumique de cavités est faible (voir Figure 52 de la partie 5 de ce chapitre). Le profil de concentration de chrome correspondant à l'essai de 1000 heures est moins bien approché par le profil de Wagner, cela peut s'expliquer par la surestimation du profil de cavités pour cette durée d'oxydation d'après la partie 4 de ce chapitre. La partie wagnérienne est donc très proche de celle observée sur les profils massiques de chrome.

Les profils de fractions volumiques de chrome de la Figure 55 conservent également la partie non-wagnérienne. La partie non-wagnérienne du profil de chrome admet une courbure opposée à la courbure du profil de Wagner ce qui induit une surconcentration de chrome à proximité de l'interface oxyde / alliage. Cette surconcentration de chrome donne respectivement 2,27, 3,66 et 4,32 %vol à

---

---

l'interface oxyde / alliage. La surconcentration de chrome confirme également une augmentation de la diffusivité du chrome à proximité de l'interface oxyde / alliage déjà constatée sur les profils de concentration de chrome exprimés en fractions massiques.

Le gradient de concentration de chrome exprimé en fractions volumiques (équivalent aux fractions molaire si l'on considère que la molarité est constante) peut être évalué respectivement à  $1,86.10^{-3}$  et  $1,79.10^{-4}$  %vol. $\mu\text{m}^{-1}$  pour 100 et 5000 heures d'oxydation alors que le gradient de chrome du modèle de Wagner donne respectivement  $7,41.10^{-3}$  et  $1,05.10^{-3}$  %vol. $\mu\text{m}^{-1}$ .

La cinétique d'oxydation du chrome est directement fonction du flux de chrome à l'interface oxyde / alliage. C'est pourquoi, les flux de chrome expérimentaux et analytiques doivent être égaux pour une même cinétique d'oxydation. Le rapport des gradients de chrome nous donne donc le rapport des coefficients de diffusion du chrome à proximité de l'interface oxyde / alliage d'après la première loi de Fick. Le coefficient de diffusion doit alors être 4 à 6 fois plus grand que le coefficient de diffusion du chrome déterminé sur la partie wagnérienne du modèle à partir du modèle de Wagner :  $7.10^{-12}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Finalement, la diffusivité du chrome à proximité de la surface est plusieurs fois supérieure à la diffusivité du chrome déterminée sur la partie du profil répondant au modèle de Wagner.

La concentration à l'interface selon le modèle de Wagner pour des coefficients de diffusion de  $3.10^{-11}$  et de  $4.10^{-11}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  (environ quatre à six fois supérieur à  $7.10^{-12}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) est respectivement de 3 et de 5 % mas. (voir Figure 44 chapitre IV-3). Cela correspond approximativement aux valeurs déterminées expérimentalement : entre 2,5 et 4,6 %mas.

La Figure 55 confirme qu'il existe une corrélation entre le profil de concentration de cavités et le profil de concentration en chrome. Cette corrélation nous laisse penser que l'augmentation de la diffusivité du chrome à proximité de l'interface oxyde/alliage est produite par des flux de lacunes qui diffusent et coalescent en cavités dans l'alliage. Pour confirmer cette hypothèse, il faut réaliser une étude de l'évolution de la cavitation afin d'identifier les mécanismes qui la génèrent.

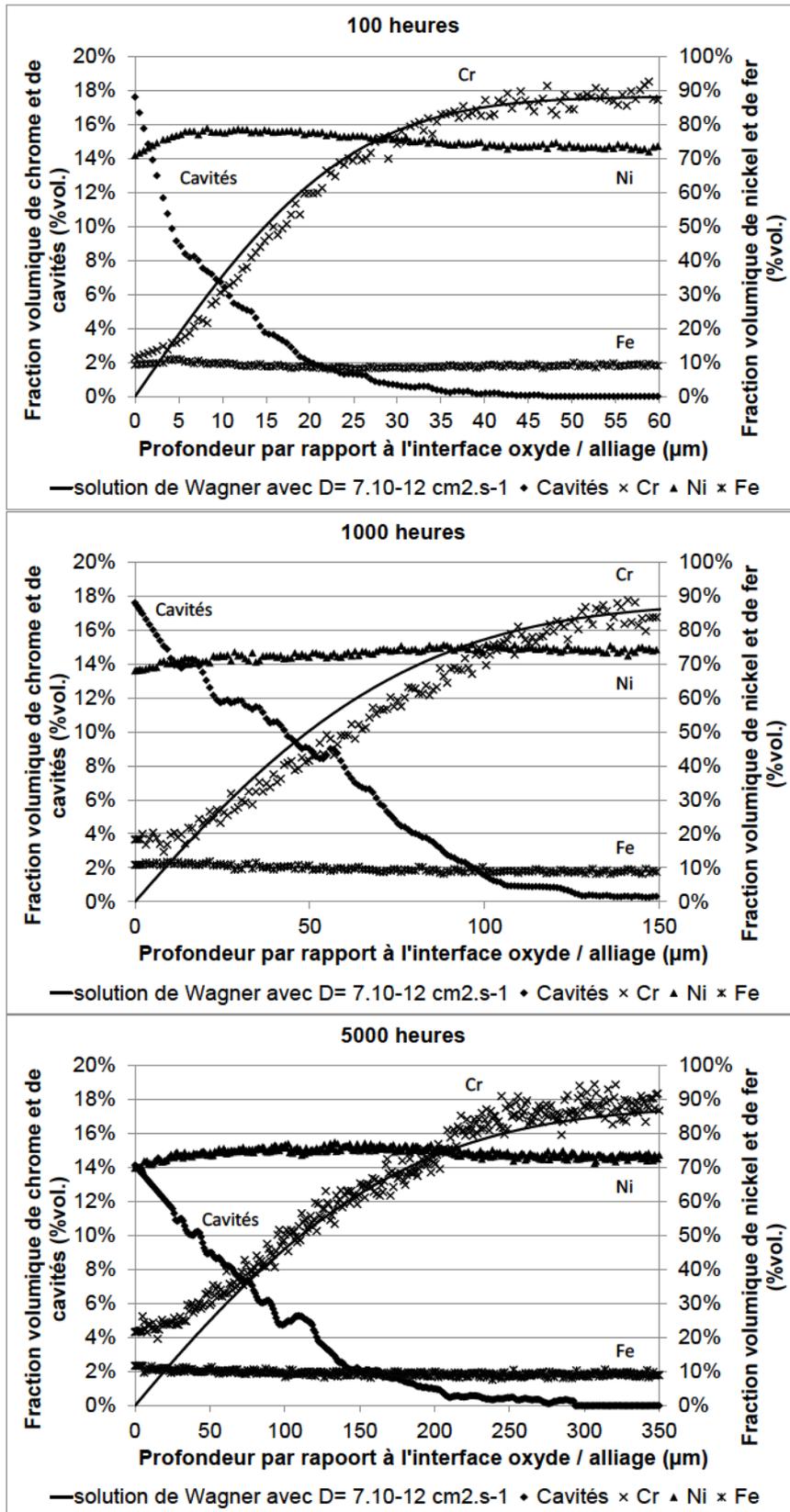


Figure 55 : Fractions volumiques du nickel, du chrome, du fer et des cavités en fonction de la profondeur par rapport à l'interface oxyde / alliage.

---

## b. Interprétation de la cavitation

H. E. Evans [Eva88] a indiqué que la cavitation à proximité de la surface des échantillons métalliques peut être induite par l'injection de lacunes à l'interface par oxydation cationique, par la formation de cavités de type Kirkendall, par la dissociation de particules, par l'endommagement associé au fluage ou par la formation de bulles de gaz. La dissociation de particules, l'endommagement associé au fluage et la formation de bulles de gaz sont peu probables compte tenu de la nature de l'alliage et des conditions d'oxydation. Selon Shida *et al.* [Shi81], qui ont étudié l'oxydation du Ni-40Cr à 1200°C, ces effets peuvent être résumés ainsi : *“The development of an external Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale causes vacancies to be generated in the alloy at the interface as chromium diffuses into the scale, and others to be generated in the alloy due to the different diffusion rates of chromium towards the interface and of nickel back into the bulk alloy. In addition to those produced in the alloy as chromium goes into the external scale, vacancies can also be created by a Kirkendall Effect within the alloy itself. Here, vacancies are formed following unequal fluxes of chromium from the bulk alloy to the surface and of nickel in the opposite direction. This results in the development of voids in the substrate, but within the chromium-depleted zone.”*

Dans le cadre de l'oxydation de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C, deux mécanismes sont donc privilégiés pour expliquer la corrélation entre l'inflexion du profil de teneur en chrome et la formation des cavités dans l'alliage. Les cavités résultent de la diffusion et de la coalescence des lacunes produites soit à l'interface par l'élimination des lacunes cationiques de l'oxyde soit à partir de la formation de lacunes qui coalescent en cavités de type Kirkendall. Le profil de concentration en cavités est donc la résultante de la formation des lacunes, de la diffusion de ces lacunes dans l'alliage et de la coalescence de ces lacunes en cavités.

Dans la suite de cette partie, on supposera que toutes les lacunes ont coalescé sous forme de cavités avant les observations expérimentales. La coalescence peut se produire soit au cours de l'oxydation à haute température par sursaturation de lacunes [Per04] soit lors du refroidissement lent par inertie thermique du four [Fis11]. Il faut donc en tenir compte pour l'interprétation des profils de concentrations en cavités.

### iii. Les modèles de cavitation pour l'oxydation cationique avec injection de lacunes

Le mécanisme élémentaire de l'oxydation cationique pour un métal pur avec un oxyde de type MO est représenté sur la Figure 56. Cette figure montre le passage d'un atome métallique dans la couche d'oxyde à partir d'un échange avec une lacune cationique. Cet échange crée une lacune métallique dans l'alliage à l'interface oxyde / alliage. Ces lacunes métalliques peuvent ensuite soit être entièrement annihilées à cette même interface soit diffuser partiellement ou en totalité dans l'alliage.

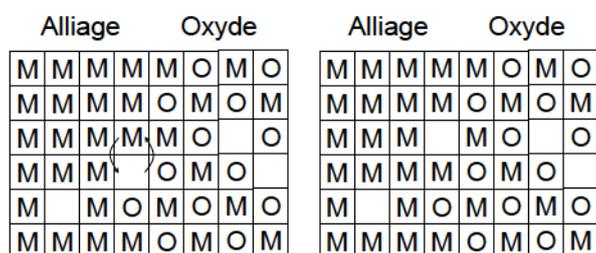


Figure 56 : Mécanisme élémentaire de l'injection des lacunes cationiques pour un oxyde de type MO.

#### Cas 1 :

Dans le cas où toutes les lacunes métalliques sont annihilées à l'interface, aucune cavité ne peut se former par la germination des lacunes. Cette configuration est conforme aux hypothèses du modèle de Wagner mais ne permet pas de répondre aux constatations expérimentales réalisées pour les oxydations de 100, 1000 et 5000 heures.

#### Cas 2 :

Rosenstein *et al.* [Ros86] ont étudié la cavitation de l'alliage industriel MA-754 à 1200°C. Ils proposent un modèle analytique d'injection de lacunes à l'interface oxyde / alliage<sup>2</sup> afin d'interpréter l'évolution de la fraction volumique de cavités de l'alliage MA-754 à 1200°C en fonction de la profondeur par rapport à l'interface oxyde / alliage et du temps d'oxydation.

<sup>2</sup> Les éléments présentés en gras dans le texte correspondent aux hypothèses utilisées dans chaque partie de ce chapitre.

La solution de ce modèle analytique découle directement de la solution du modèle de Wagner d'oxydation en couche compacte en fixant  $k_c = 0$  et en supposant que la mobilité du chrome dans le réseau est produite uniquement par des échanges entre le chrome et les lacunes métalliques. Dans ce cas, la solution est décrite par l'équation suivante :

Équation 29 :

$$X_{vac}(x, t) = X_{vac}(0, t) + (X_{vac}(\infty, t) - X_{vac}(0, t)) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Cr}t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{k_c}{2D_{Cr}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{k_c}{2D_{Cr}}\right)}$$

$$\Rightarrow \frac{X_{vac}(x, t)}{X_{vac}(0, t)} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Cr}t}}\right)$$

Avec :  $D_{Cr} = D_{vac}$  ;  $X_{vac}(\infty, t) = 0$  ;  $k_c = 0$  et  $X_{vac}(0, t) = X_{Cr}(\infty, t) - X_{Cr}(0, t) = 17,6 \text{ \%mol}$ .

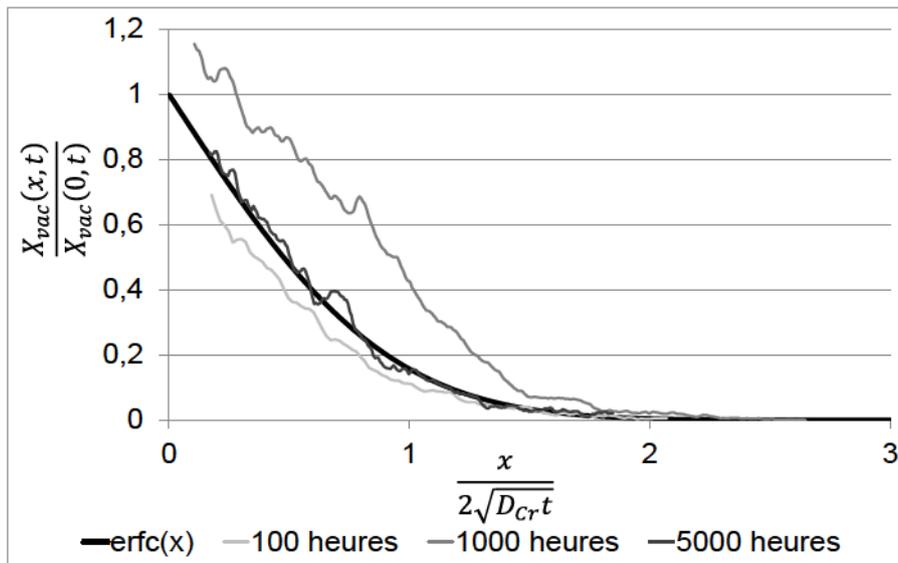


Figure 57 : Comparaison entre le modèle de Rosenstein *et al.* [Ros86] et les résultats expérimentaux des profils de concentration de cavités pour 100, 1000 et 5000 heures d'oxydation.

La Figure 57 représente la comparaison entre le modèle et les résultats analytiques avec en abscisse  $\frac{x}{2\sqrt{D_{Cr}t}}$  et en ordonnée  $\frac{X_{vac}(x, t)}{X_{vac}(0, t)}$ . La Figure 57 montre la comparaison entre le modèle analytique et les profils de concentration en cavités de 100, 1000 et 5000 heures. La comparaison entre le tracé de la courbe  $f(x) = \operatorname{erfc}(x)$  et les profils de 100 et 5000 heures donne une bonne reproductibilité des profils.

Le profil de 1000 heures, surestime la valeur  $\frac{x_{vac}(x,t)}{x_{vac}(0,t)}$  par rapport au modèle analytique bien que la forme du profil expérimental soit très proche de la forme du modèle analytique.

Les hypothèses du modèle analytique énoncées dans l'article de Rosenstein *et al.* [Ros86] sont :

La réaction d'oxydation a lieu uniquement à l'interface environnement / oxyde, la mobilité de l'oxygène dans l'oxyde est négligeable et la diffusion vers l'extérieur du chrome s'accompagne de la diffusion vers l'intérieur des lacunes produites par l'oxydation cationique.

Toutes les lacunes injectées coalescent pour former des cavités.

Bien que les auteurs ne l'aient pas clairement précisé dans l'article, **ce modèle présume que la mobilité des lacunes n'est pas influencée par les cavités formées lors de la phase de germination des lacunes au cours de l'oxydation.** Cette hypothèse semble restrictive. En effet, lorsque des lacunes précipitent en cavités, leur mobilité ne correspond plus à la mobilité des lacunes « libres » du réseau. L'équation du modèle analytique ne peut donc être utilisée que si l'on suppose que la totalité des lacunes forme des cavités uniquement lors du refroidissement ou si l'on suppose la réversibilité de la cavitation. Dans les deux cas, cela semble peu probable.

Dans le premier cas, les fractions volumiques de lacunes peuvent atteindre des valeurs supérieures à plusieurs pourcents volumiques à proximité de l'interface oxyde / alliage. Pérusin a dressé un tableau récapitulatif de la concentration d'équilibre des lacunes dans les métaux à la page 21 de sa thèse [Per04] : il indique des valeurs maximales de l'ordre de  $10^{-4}$  fraction d'atome pour des alliages proches de leur point de fusion. Dans notre cas, les lacunes sont donc dans un tel état de sursaturation qu'elles ne peuvent rester à l'état de lacunes et forment des cavités par précipitation. C'est pourquoi, l'hypothèse où les lacunes diffusent toutes sans coalescer en cavités est irréaliste dans le cas de l'oxydation de l'alliage Ni-16Cr-9Fe à 950°C sous un environnement  $N_2-20O_2$ .

---

---

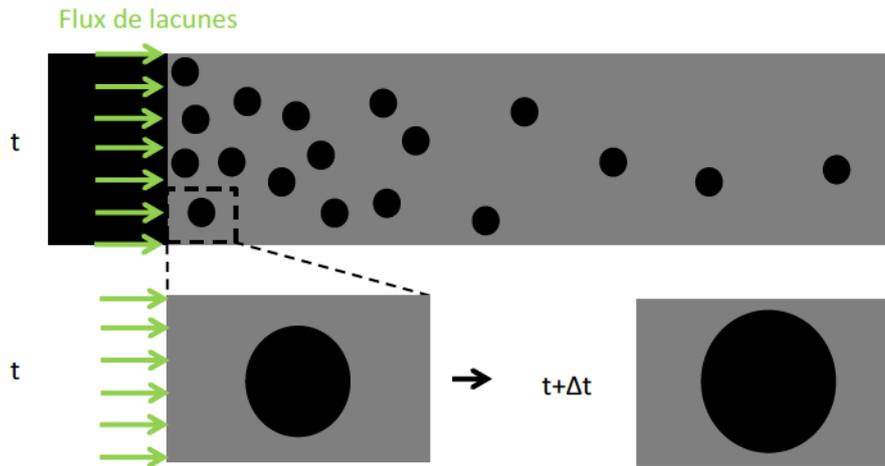
Dans le second cas, la minimisation de l'énergie de surface semble bloquer toute « re-dissolution » des lacunes ayant formées les cavités. L'hypothèse de dissolution des cavités n'est donc pas acceptable.

### Cas 3 :

Bien qu'aucune description physique de la formation des cavités ne soit associée au modèle de Rosenstein, celui-ci semble pouvoir décrire la répartition des cavités observées expérimentalement. Nous allons donc supposer que le modèle est capable de décrire la répartition des cavités au temps  $t$  et  $t+\Delta t$  afin de déterminer les hypothèses nécessaires à la vérification du modèle de Rosenstein entre le temps  $t$  et le temps  $t+\Delta t$ . La Figure 58 montre la répartition des lacunes entre le temps  $t$  et le temps  $t+\Delta t$  pour que la solution de Rosenstein reste vérifiée.

Pour obtenir cette répartition de lacunes entre le temps  $t$  et  $t+\Delta t$  avec des lacunes injectées entre  $t$  et  $t+\Delta t$ , il faut que la diffusivité des lacunes soit très grande à proximité de l'interface oxyde / alliage entre le temps  $t$  et  $t+\Delta t$  : plusieurs ordres de grandeur par rapport à la diffusion des cavités dans l'alliage.

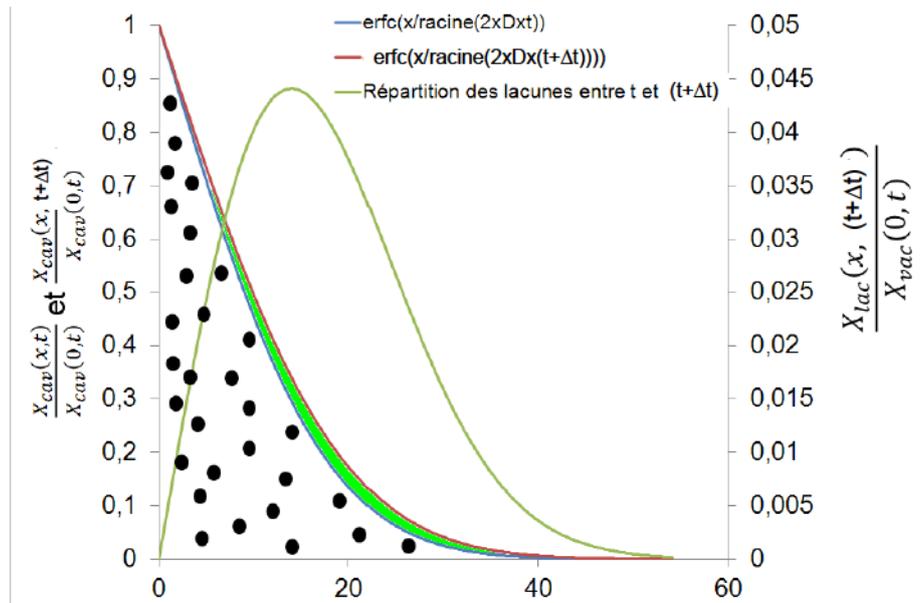
Le schéma de la Figure 58 indique que les lacunes injectées au temps  $t$  passent à proximité de cavités déjà formées. Cela devrait induire une augmentation du volume global des cavités à proximité de l'interface oxyde / alliage qui est contraire au modèle de Rosenstein. Il faut donc supposer que les cavités à proximité de l'interface oxyde / alliage ont atteint une fraction volumique qui les empêche de continuer à croître. A ce jour, nous n'avons pas trouvé de mécanisme qui limiterait cette croissance à proximité de l'interface oxyde / alliage dans notre cadre d'application.



**Figure 58 : Description de l'évolution des cavités à proximité de la surface entre le temps  $t$  et le temps  $t+\Delta t$ .**

La Figure 59 montre une représentation du profil de Rosenstein à  $t$  égal 100 heures et à  $t + dt$  et indique la répartition des lacunes ayant engendré les nouvelles cavités formées pendant le temps  $dt$  (profil vert). Pour que l'injection de lacunes par oxydation cationique soit à l'origine de la nouvelle formation des cavités du profil de Rosenstein, il faudrait que la diffusivité des lacunes soit extrêmement rapide à proximité de l'interface oxyde / alliage.

Dans notre cadre d'application, nous n'avons pas trouvé de mécanismes qui puissent engendrer une si grande augmentation de diffusivité des lacunes à proximité de l'interface oxyde / alliage ni de mécanismes qui puissent limiter la croissance des cavités à une certaine fraction volumique de cavités à proximité de l'interface oxyde / alliage. Il nous semble donc peu probable que l'injection de lacunes par oxydation cationique prévue par le modèle de Rosenstein permette de justifier l'évolution de la distribution des cavités au cours de l'oxydation de l'alliage Ni-16Cr-9Fe à 950°C sous un environnement  $N_2-20O_2$ .



**Figure 59 : Représentation du profil de lacunes nécessaire pour passer du profil de Rosenstein au temps  $t$  au profil de Rosenstein au temps  $t+dt$  ( $t = 100$  heures).**

Il faut également noter que la répartition des lacunes à l'origine de la formation des cavités entre le temps  $t$  et le temps  $t+dt$  présenté sur la Figure 59 pour un temps  $t$  de 100 heures atteint un maximum à environ  $16 \mu\text{m}$  de l'interface oxyde / alliage, ce qui est bien à l'intérieur de l'alliage. D'ailleurs le positionnement de ce maximum de lacunes est proche du point d'inflexion du profil de concentration en chrome : environ  $16 \mu\text{m}$  pour le maximum de lacunes contre  $13,5 \mu\text{m}$  pour le point d'inflexion sur le profil de concentration en chrome de 100 heures. De plus, la forme de la répartition du profil de lacunes à l'origine de la formation des cavités entre le temps  $t$  et le temps  $t+dt$  est semblable à une gaussienne avec un écart à la fonction gaussienne à proximité de l'interface oxyde / alliage. La gaussienne représente la forme de solution pour la diffusion d'une source ponctuelle située au maximum de la quantité de lacunes devant être injectées entre  $t$  et  $t+dt$ .

Le positionnement de la source de lacunes à l'origine de la formation des cavités entre le temps  $t$  et le temps  $t+dt$  et la forme de la répartition de ces lacunes pourraient convenir dans le cas d'une hypothèse d'injection de lacunes par effet Kirkendall.

#### Cas 4 :

Il faut également se référer à une oxydation cationique sur un métal pur où les lacunes diffusent dans le métal puis précipitent sur des défauts du réseau et coalescent en cavités afin de pouvoir déterminer si ces mécanismes peuvent correspondre à notre cas d'application. Une étude des mécanismes de formation des cavités a été réalisée au cours de la thèse de Pérusin [Per04] sur l'oxydation du nickel pur qui est une oxydation à croissance cationique.

Cette étude conclut que la diffusivité des lacunes est accélérée à proximité de l'interface oxyde / alliage par la présence d'impuretés carbonées et que la fraction volumique de cavités à proximité de l'interface oxyde / métal est stabilisée par ces mêmes impuretés. Dans le cas de notre alliage modèle Ni-16Cr-9Fe, il semble peu probable que le même type d'impureté puisse être présent. En effet, le matériau contient moins de 10 ppm mas. de carbone.

#### iv. Les modèles de cavitation par effet Kirkendall

L'effet Kirkendall [Bir06] décrit les mécanismes permettant d'équilibrer les flux molaires. Deux mécanismes ressortent en particulier : un déplacement global du matériau décrit par une vitesse de déplacement du réseau de l'alliage et l'injection de lacunes. Le mécanisme de déplacement global du réseau est caractérisé expérimentalement à partir de marqueurs de Kirkendall qui sont supposés fixes dans le réseau et qui permettent d'identifier l'évolution de l'interface entre deux matériaux en fonction du temps [Dal00]. Le mécanisme d'injection de lacunes est caractérisé par la formation de cavités de Kirkendall par sursaturation de lacunes [Zen05].

**La vitesse de déplacement du réseau est supposée nulle en dehors de l'évolution de l'interface oxyde / alliage dans le cas de l'oxydation de notre alliage.**

L'effet Kirkendall est un mécanisme qui intervient lorsque la loi d'équilibre des flux molaires ne peut être vérifiée que par l'ajout d'un terme source à l'origine de l'injection d'un flux de lacunes [Bir06]. En effet, lorsque les coefficients de diffusion des différentes espèces sont différents les uns des autres (un facteur de 2 à 4 peut exister entre le coefficient de diffusion du chrome et du nickel en faveur du chrome [Bar05, Chy12]) et que de forts gradients de concentration sont constatés,

---

le réseau de l'alliage produit des lacunes afin de pouvoir équilibrer les flux. Ce raisonnement peut être démontré à partir de l'équation suivante où l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe a été simplifié en supposant que le fer se comporte comme le nickel :

$$\begin{aligned} \vec{F}_{Cr} &= -D_{Cr} \overline{\text{grad}}(X_{Cr}) \text{ et } \vec{F}_{Ni} = -D_{Ni} \overline{\text{grad}}(X_{Ni}) \\ \overline{\text{grad}}(X_{Cr}) &= -\overline{\text{grad}}(X_{Ni}) \text{ et } D_{Cr} \gg D_{Ni} \\ \text{Équation 30 : } \quad \sum \vec{F} &= \vec{0} \text{ mais } \vec{F}_{Cr} + \vec{F}_{Ni} \neq \vec{0} \\ \Rightarrow \left( \sum \vec{F} = \vec{0} \Leftrightarrow \overline{\phi}_{lac} &= -\vec{F}_{Cr} - \vec{F}_{Ni} \text{ et } \overline{\text{grad}}(X_{Cr}) \neq -\overline{\text{grad}}(X_{Ni}) \right) \end{aligned}$$

F est le flux molaire, D est le coefficient de diffusion et X est la fraction molaire.  $\overline{\phi}_{lac}$  est la source de lacunes.

L'équation ci-dessus peut être résumée à partir du schéma qui est représenté sur la Figure 60. Cette figure montre que les flux ne sont pas équilibrés lorsque le gradient de concentration en chrome est égal au gradient de concentration en nickel. Il y a alors nécessité de l'ajout d'une source de lacunes dans l'équation d'équilibre des flux.

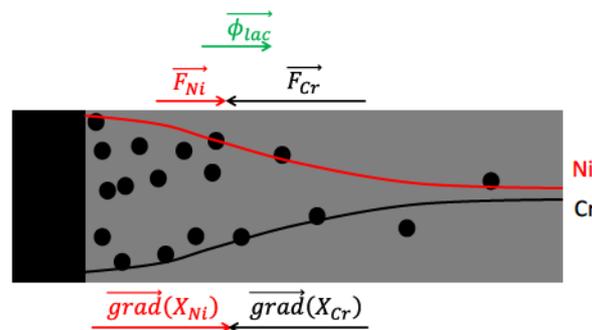


Figure 60 : Résumé de la configuration d'injection des lacunes par effet Kirkendall.

Dans le cas où les cavités sont produites par effet Kirkendall, la croissance de l'oxyde peut être anionique ou cationique (**avec annihilation des lacunes à l'interface**) sans que cela ait d'influence sur l'injection de lacunes dans le substrat métallique.

Afin de pouvoir traiter le problème de manière semi-analytique, **on supposera que la source de lacunes est une source positionnée sur un plan parallèle à l'interface et qui passe par le point d'inflexion sur le profil de Cr.** En effet, le

point d'inflexion correspond au centre de la zone où les gradients de chrome et de nickel sont les plus grands : la différence de flux entre le chrome et le nickel et la quantité de lacunes injectées sont alors maximisées. Le problème peut donc être traité en 1D avec une source ponctuelle positionnée au point d'inflexion.

Dans le cas de l'effet Kirkendall, la position du point d'inflexion doit être décrite par rapport à la surface initiale de l'alliage. En effet, **on suppose que les lacunes et les cavités sont annihilées par l'interface oxyde / alliage qui avance vers l'intérieur de l'alliage et donc que des quantités importantes de lacunes seront éliminées.** Cette hypothèse est utilisée dans l'ensemble du travail sur l'effet Kirkendall. Les deux positions (position de l'interface par rapport à la surface initiale et position du point d'inflexion du profil de concentration en chrome par rapport à l'interface oxyde / alliage) peuvent être déterminées à partir des constantes  $k_{c \text{ réel}}$ ,  $1,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  d'après la partie 4 de ce chapitre, et  $k_{\text{inf}}$  la constante parabolique de l'évolution du point d'inflexion par rapport à l'interface oxyde / alliage :  $2,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  d'après la partie 5 de ce chapitre. L'évolution du point d'inflexion par rapport à la surface initiale de l'alliage est donc décrite par la constante parabolique obtenue à partir de l'équation suivante et illustrée sur la Figure 61 :

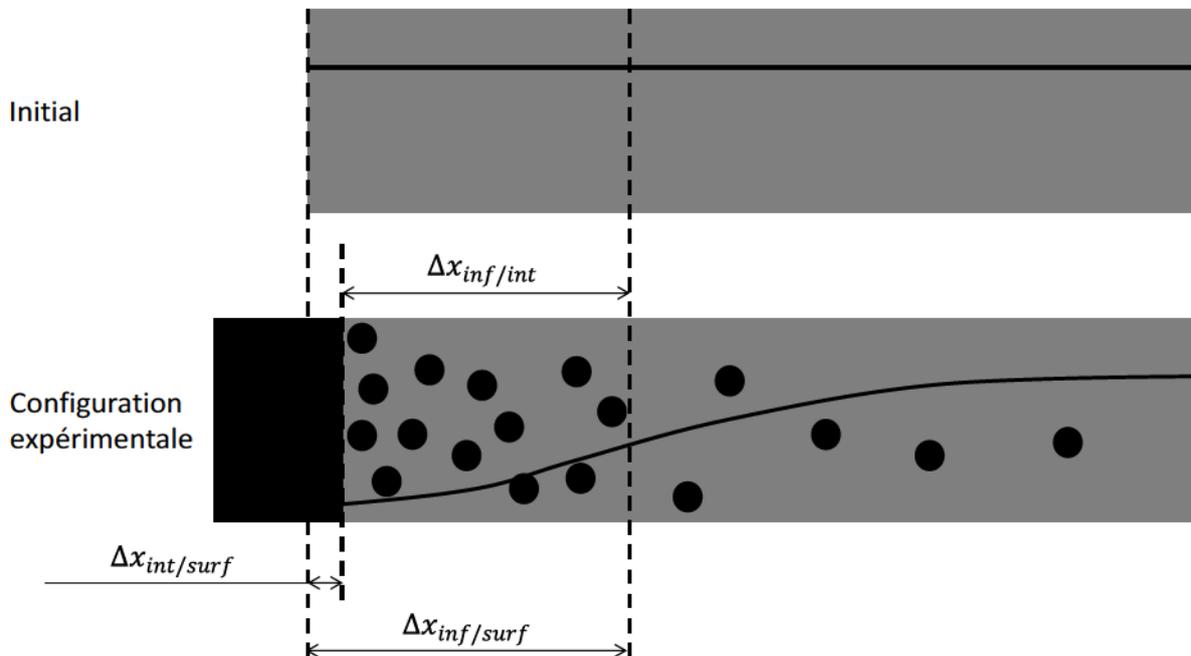


Figure 61 : Description de la distance entre la surface initiale de l'alliage et le point d'inflexion en fonction de la distance « réelle » entre la surface initiale et l'interface oxyde / alliage et de la distance entre l'interface oxyde / alliage et le point d'inflexion.

---

Équation 31 : 
$$\Delta x_{inf/surf} = \Delta x_{inf/int} + \Delta x_{int/surf}$$

$$\Delta x_{inf/surf} = \sqrt{2k_{inf/surf}t} \text{ et } k_{inf/surf} = (\sqrt{k_{inf}} + \sqrt{k_{c\text{réel}}})^2$$

$\Delta x_{inf/surf}$  est la distance entre la surface initiale de l'alliage et le point d'inflexion,  $\Delta x_{inf/int}$  est la distance entre l'interface et le point d'inflexion et  $\Delta x_{int/surf}$  est la distance entre la surface initiale de l'alliage et l'interface.

L'évolution du point d'inflexion par rapport à la surface initiale de l'alliage est parabolique avec  $k_{inf/surf}$  qui est égale à  $4,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

L'intensité « instantanée » de la source de lacunes ponctuelle dépend linéairement du gradient de concentration en chrome au point d'inflexion d'après l'équation 30. D'après la partie 5 de ce chapitre, l'évolution du gradient de concentration en chrome semble correspondre à une évolution en inverse de la racine du temps (respectivement 62,7, 12,3 et 6,6 %mas. $\mu\text{m}^{-1}$  pour 100, 1000 et 5000 heures d'oxydation). Ce type d'évolution est fréquemment rencontré. Il correspond à la solution de nombreux problèmes pouvant être traités de manière analytique tel que les solutions de Wagner pour l'oxydation nodulaire (oxydation interne) [Wag59] et pour l'oxydation en couche compacte (oxydation externe) [Wag52], la solution de l'absorption d'une espèce [Phi90a], la solution du placage de deux plaques de concentration différentes [Phi90a], ... D'ailleurs, au point d'inflexion, le profil de Wagner constitue une bonne approximation du profil expérimental d'après la partie 5 de ce chapitre comme le montre la Figure 53. L'intensité de la source ponctuelle évolue donc en inverse de la racine du temps d'oxydation.

L'évolution de l'intensité « instantanée » de la source de lacunes peut également être justifiée par l'évolution du volume total de cavités qui évolue comme une fonction parabolique du temps. En effet, la dérivée par rapport au temps du volume total de cavités correspond à l'intensité « instantanée » de la source de lacunes. La dérivée de  $\sqrt{t}$  étant  $1/2\sqrt{t}$ , l'intensité « instantanée » de la source de lacunes évolue bien comme l'inverse de la racine du temps.

**Cas 1 :**

Dans le cas où l'on suppose que la formation des cavités est instantanée, une solution analytique peut être décrite à partir de l'évolution du point d'inflexion et de l'évolution de l'intensité de la source. La Figure 62 montre la forme de la solution en supposant que les cavités sont éliminées à l'interface lors de l'évolution de l'interface vers l'intérieur de l'alliage. L'évolution de l'intensité de la source ponctuelle est connue. Néanmoins, il faut déterminer le facteur multiplicateur de l'évolution en inverse de la racine du temps pour pouvoir définir complètement la fraction volumique de cavités en fonction du temps d'oxydation et de la profondeur par rapport à l'interface oxyde / alliage. Nous avons choisi de déterminer ce facteur à partir de l'approximation du profil de concentration de chrome de 5000 heures. Ce choix repose sur la grande dimension du profil de concentration de cavités qui permet d'obtenir une bonne précision de l'approximation sur les 100 premiers microns. La Figure 62 montre la qualité de l'approximation réalisée entre le modèle analytique et les résultats expérimentaux pour une oxydation de 5000 heures.

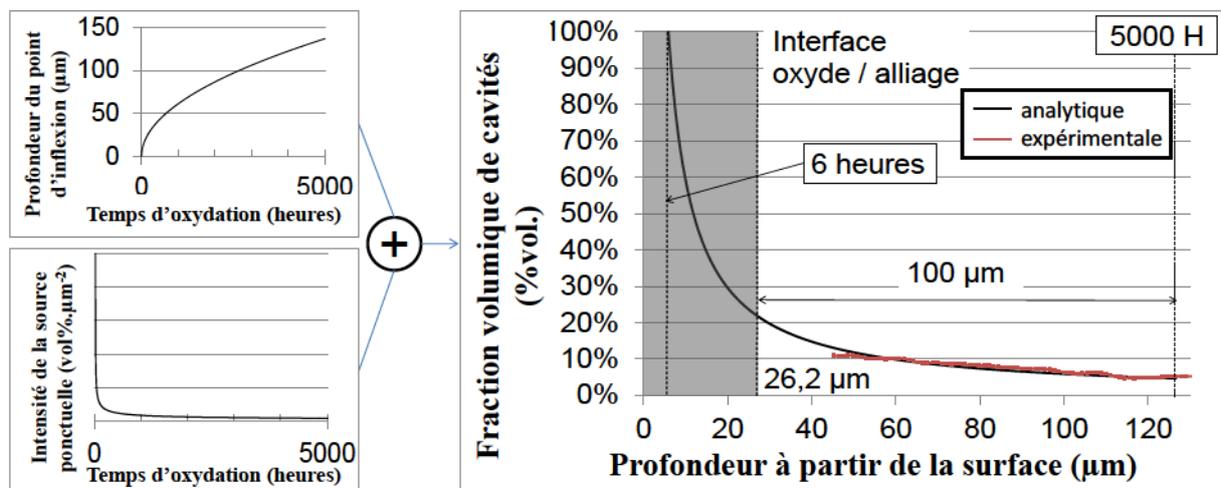


Figure 62 : Description de l'effet Kirkendall lorsque les lacunes coalescent instantanément en cavités pour une oxydation de 5000 heures.

La quantité de cavités éliminées à l'interface oxyde / alliage est importante d'après la Figure 62 : elle s'élève à 56 %vol. des cavités formées d'après les calculs d'aire sous la courbe. La fraction volumique de cavités à l'interface est de 22,6 %vol. et la zone affectée par les cavités est de 100 µm pour une oxydation de 5000 heures. Avant 6 heures d'oxydation la quantité de cavités formées constituerait plus de 100 %vol. La solution analytique n'est donc pas physiquement possible pour des temps d'oxydation inférieurs à 6 heures. L'utilisation de ce modèle avant 6 heures

d'oxydation signifierait que la couche d'oxyde est entièrement écaillée or cela n'est pas constaté sur la courbe ATG (pas de perte de masse au cours de l'oxydation).

On note que le profil expérimental est bien reproduit sur la distance allant de 50  $\mu\text{m}$  jusqu'à 126  $\mu\text{m}$  par rapport à la surface initiale. On rappelle que le profil expérimental n'a pas pu être obtenu sur la partie 26  $\mu\text{m}$  à 45  $\mu\text{m}$  environ, i.e. sur les 20  $\mu\text{m}$  par rapport à l'interface oxyde/alliage. Cependant ce modèle ne peut pas reproduire la totalité du profil de concentration de cavités observé car le point d'inflexion du profil de concentration de chrome se situe à environ 100  $\mu\text{m}$  de l'interface oxyde / alliage pour 5000 heures d'oxydation (l'abscisse 126  $\mu\text{m}$  sur Fig. 62), ce qui correspond à la dimension du profil de concentration de cavités d'après le modèle analytique, alors que la dimension du profil de concentration de cavités est supérieure à 300  $\mu\text{m}$  expérimentalement. C'est tout à fait logique : les lacunes injectées à l'endroit du point d'inflexion ne sont pas autorisées à se déplacer par diffusion car elles précipitent immédiatement en cavités, c'est pourquoi, leur concentration retombe à zéro pour des distances supérieures. Les hypothèses de ce modèle sont donc trop restrictives.

### Cas 2 :

**Dans le cas où toutes les lacunes diffusent sans coalescer puis forment des cavités lors du refroidissement**, la source de lacunes correspond à une source ponctuelle instantanée qui a pour solution une fonction gaussienne positionnée à la profondeur,  $x_0$ , celle du point d'inflexion. L'expression de la concentration en lacunes d'une source ponctuelle instantanée de lacunes introduites à l'instant  $t$  à la distance  $x_0$  pour un temps d'oxydation  $t_{ox}$  peut donc s'exprimer par l'équation suivante:

$$\text{Équation 32 : } X_{lac}(x, t, t_{ox}) = a \times \frac{1}{\sqrt{2\pi D_{lac}(t_{ox}-t)}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2D_{lac}(t_{ox}-t)}\right)$$

$$\text{avec } a = \frac{bdt}{\sqrt{t}}$$

Où  $a$  est un coefficient qui donne le volume de lacunes injectées dans l'alliage par unité de surface ( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-2}$ ),  $b$  est un coefficient qui relie le gradient de

concentration en chrome au volume de lacunes injectées par unité de surface pendant le temps  $t$  (paramètre inconnu),  $D_{lac}$  est le coefficient de diffusion des lacunes (paramètre inconnu),  $t_{ox}$  est le temps d'oxydation,  $t$  est le temps où la source ponctuelle est appliquée,  $x_0$  est la position de la source ponctuelle à partir de la surface initiale de l'alliage.  $x_0$  dépend donc du temps  $t$  où la source ponctuelle est appliquée à partir de l'équation 31.

L'intégration de la solution de la source ponctuelle instantanée de lacunes permet d'obtenir la concentration de lacunes en fonction du temps d'oxydation  $t_{ox}$  et de la profondeur par rapport à l'interface oxyde / alliage:

$$\text{Équation 33 : } X_{lac}(x, t, t_{ox}) = \int_0^{t_{ox}} \frac{b}{\sqrt{t}} \frac{1}{\sqrt{2\pi D_{lac}(t_{ox}-t)}} \exp\left(-\frac{(x-\sqrt{2k_{inf}t})^2}{2D_{lac}(t_{ox}-t)}\right) dt$$

Il semble possible de pouvoir exprimer la solution de l'équation précédente à partir de l'assemblage de fonctions erf. Néanmoins, aucune solution analytique évidente n'a pu être trouvée pour cette intégration.

Une sommation numérique à partir de la solution de la source ponctuelle instantanée et de l'évolution du point d'inflexion par rapport à la surface initiale de l'alliage a donc été réalisée, tout en supprimant la partie de la solution qui se trouve dans l'oxyde dans le but de pouvoir ré-exprimer la solution à partir de l'interface oxyde / alliage. La Figure 63 présente un résumé de ce raisonnement en supposant que les lacunes sont éliminées à l'interface oxyde / alliage (la partie du profil de lacunes qui s'étend à gauche de la position actuelle de l'interface oxyde / alliage).

---

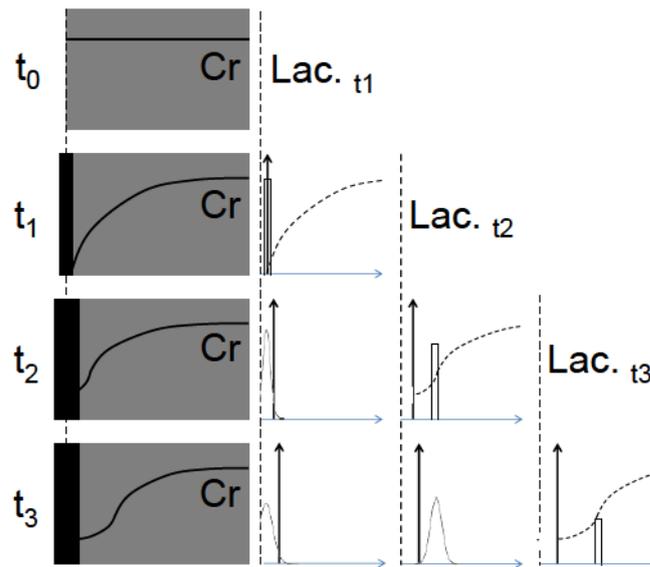


Figure 63 : Description du modèle de l'effet Kirkendall lorsque les lacunes diffusent sans coalescer à 950°C et que les lacunes sont éliminées à l'interface oxyde / alliage. Lecture de la colonne Lac<sub>t1</sub> : au temps t<sub>0</sub> les lacunes n'ont pas encore été injectées, elles sont injectées au temps t<sub>1</sub> sous forme d'une fonction dirac, entre t<sub>1</sub> et t<sub>2</sub> elles diffusent et forment une gaussienne visible en ligne t<sub>2</sub>, en même temps l'interface oxyde alliage s'est déplacée, au temps t<sub>3</sub> la gaussienne est encore plus aplatie et l'interface a encore plus avancé vers la droite, toutes les lacunes à gauche de cette interface sont bien sûr éliminées du calcul. La colonne Lac<sub>t2</sub> correspond aux lacunes injectées à l'instant t<sub>2</sub>, à l'instant t<sub>3</sub> la gaussienne qui représente la répartition de ces lacunes se trouve presque entièrement à droite de l'interface donc dans l'alliage mais ces lacunes seront éliminées à leur tour au temps t<sub>x</sub>. Fort heureusement le point d'injection des lacunes avance plus vite vers l'intérieur de l'alliage que n'avance l'interface oxyde / alliage.

La Figure 63 montre l'évolution des profils de lacunes en fonction du temps où les lacunes ont été injectées et du temps courant de l'oxydation. Les profils nommés Lac<sub>t1</sub> correspondent aux profils où la source ponctuelle a été insérée au temps t<sub>1</sub>. Ce profil Lac<sub>t1</sub> évolue en fonction du temps d'oxydation et dans ce schéma il est représenté aux temps t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub> et t<sub>3</sub>. Il en est de même pour le profil Lac<sub>t2</sub> et Lac<sub>t3</sub> (avant le temps t<sub>2</sub>, le profil Lac<sub>t2</sub> n'a pas d'existence, voir Figure 63).

On note qu'au temps t<sub>3</sub> la majeure partie des lacunes injectées au temps t<sub>1</sub> se trouve dans une zone d'oxyde, elles sont donc presque totalement éliminées. Pour des insertions plus tardives de la source ponctuelle, les lacunes sont injectées bien en avant de l'interface et ont ainsi plus de temps pour diffuser avant qu'elles ne soient absorbées par l'arrivée de l'interface oxyde / alliage. L'axe des ordonnées de la Figure 63 se déplace pour suivre le mouvement de l'interface oxyde / alliage.

Les temps  $t_1, t_2, \dots, t_x, \dots, t_f$  (temps final) sont espacés par un pas de temps de 1100 s pour représenter le profil de concentration de cavités de 100 et de 5000 heures d'oxydation sur la Figure 64. Le pas de temps a été choisi afin que les profils de 100 et de 5000 heures puissent être comparés. Ce pas de temps correspond à l'assemblage respectif de 327 et de 16363 profils de lacunes pour 100 et 5000 heures.

La Figure 64 montre la comparaison entre les profils expérimentaux de 100 et de 5000 heures et la solution du modèle de Kirkendall sans coalescence des lacunes en déterminant  $b$ , respectivement à  $4,9 \cdot 10^{-5}$  et à  $6,4 \cdot 10^{-5} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$ , et  $D_{\text{lac}}$ , respectivement à  $7,0 \cdot 10^{-12}$  et à  $6,8 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , pour un pas de temps de 1100 s, et un pas d'espace, respectivement de 0,17 et 1  $\mu\text{m}$ .  $b$  et  $D_{\text{lac}}$  ont été déterminés à partir de la méthode de résolution GRG non linéaire (Generalized Reduced Gradient) en visant à minimiser la somme des erreurs au sens des moindres carrés entre les résultats expérimentaux et les résultats du modèle (fonction de  $b$  et de  $D_{\text{lac}}$ ).

Il semble y avoir une bonne corrélation entre la solution semi-numérique et le profil expérimental de concentration en cavités de 100 heures bien que les quatre premiers points expérimentaux ne soient pas corrélés par la solution du modèle. Ces quatre premiers points ont une précision inférieure aux points suivants car ils n'ont pas pu être obtenus sur l'ensemble de l'échantillon, nous supposons donc qu'ils ne sont pas significatifs d'une « divergence » entre les deux profils. La corrélation entre le profil semi-numérique et le profil expérimental de concentration en cavités de 5000 heures est quasiment parfaite. Néanmoins, le profil expérimental de 5000 heures n'est pas décrit entre l'interface et les trente premiers microns après l'interface.

La forme du profil du modèle de Kirkendall à proximité de l'interface oxyde / alliage provient de la compétition de l'évolution de l'interface oxyde / alliage et de l'évolution du point d'inflexion. Il ne faut pas oublier que le profil de Kirkendall est obtenu à partir d'une sommation de courbes de forme gaussienne qui a une partie de la courbe décroissant (avant le point d'inflexion). La forme du profil est donc la résultante de la convolution des courbes gaussienne et de l'évolution de l'interface oxyde / alliage.

---

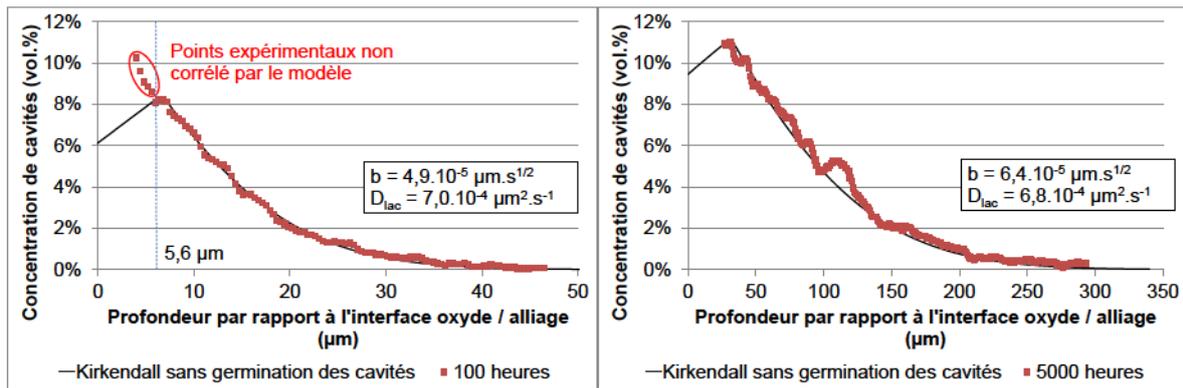


Figure 64 : Comparaison entre les profils de concentration en lacunes expérimentaux de 100 et de 5000 heures et les profils du modèle de Kirkendall sans coalescence à 950°C avec annihilation de lacunes à l'interface oxyde / alliage.

L'ajustement des paramètres du modèle semi-numérique sur les courbes expérimentales de 100 heures et de 5000 heures montre que les paramètres  $D_{lac}$  sont similaires pour pouvoir ajuster les deux courbes expérimentales. D'ailleurs, le coefficient de diffusion des lacunes obtenu est très proche du coefficient de diffusion du chrome. Dans le cas où les hypothèses seraient confirmées, le résultat sur le coefficient de diffusion des lacunes indique que la diffusion du chrome est une diffusion lacunaire. Le paramètre  $b$  est difficilement interprétable car la relation exacte entre le gradient de concentration de chrome au point d'inflexion et la fraction volumique de lacunes injectées au temps  $t$  n'est pas connue.

Un écart existe entre la valeur du paramètre  $b$  pour l'approximation du profil de 100 heures et l'approximation du profil de 5000 heures : 23,4 % d'écart relatif. Cela peut s'expliquer par une différence des mécanismes de croissance de la couche d'oxyde sur les premiers instants d'oxydation qui ont une importance relativement plus grande sur 100 heures d'oxydation que sur 5000 heures d'oxydation (32 profils sur 327 pour le profil de 100 heures d'oxydation et 32 profils sur 16363 pour le profil de 5000 heures d'oxydation) :

- Si l'on ne prend en compte le mécanisme de l'effet Kirkendall que lorsque la croissance de l'oxyde devient parabolique (4 heures d'oxydation d'après la Figure 31 de la partie 2 de ce chapitre), pour obtenir la même approximation des profils de concentration en cavités, il faut que  $b$  soit respectivement égal à  $5,6.10^{-5}$  et à  $6,4.10^{-5} \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$ . Dans ce cas, l'écart relatif se réduit à 14 %.

- Si l'on ne prend en compte le mécanisme de l'effet Kirkendall qu'à partir d'une oxydation de 10 heures où l'oxydation n'induit quasiment pas de cavitation visible, pour obtenir la même approximation des profils de concentration en chrome, il faut que  $b$  soit respectivement égal à  $6,1 \cdot 10^{-5}$  et à  $6,4 \cdot 10^{-5} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$ . Dans ce cas, l'écart relatif se réduit à 4,7 %.

Le temps d'initiation de l'effet Kirkendall a un impact plus grand sur l'oxydation de 100 heures que sur l'oxydation de 5000 heures. C'est pourquoi, le paramètre  $b$  obtenu à partir de l'approximation du profil de 100 heures est sous-évalué par rapport à celui déterminé pour le profil de 5000 heures. L'effet Kirkendall est produit par des mécanismes diffusionnels, son temps d'initiation est donc supérieur ou égal à 4 heures d'oxydation, temps à partir duquel l'oxydation devient parabolique. Finalement, le modèle basé sur l'effet Kirkendall permet d'approcher les résultats expérimentaux lorsque l'effet Kirkendall n'est pris en compte qu'à partir d'un temps d'oxydation supérieur à 4 heures.

#### v. Comparaison des deux hypothèses d'injection de lacunes

Physiquement, il semble plus probable de pouvoir injecter de petites quantités de lacunes au point d'inflexion du profil de chrome qui évolue en fonction du temps que d'augmenter de manière importante la diffusivité des lacunes sans que celles-ci ne coalescent afin de pouvoir injecter les lacunes à l'interface oxyde / alliage. La quantité de lacunes injectées avec les données du profil de 5000 heures (plus précise d'après la partie 6b de ce chapitre), est de 0,01% pour un pas de temps de 5 minutes après 10 heures d'oxydation sans injection de lacunes.

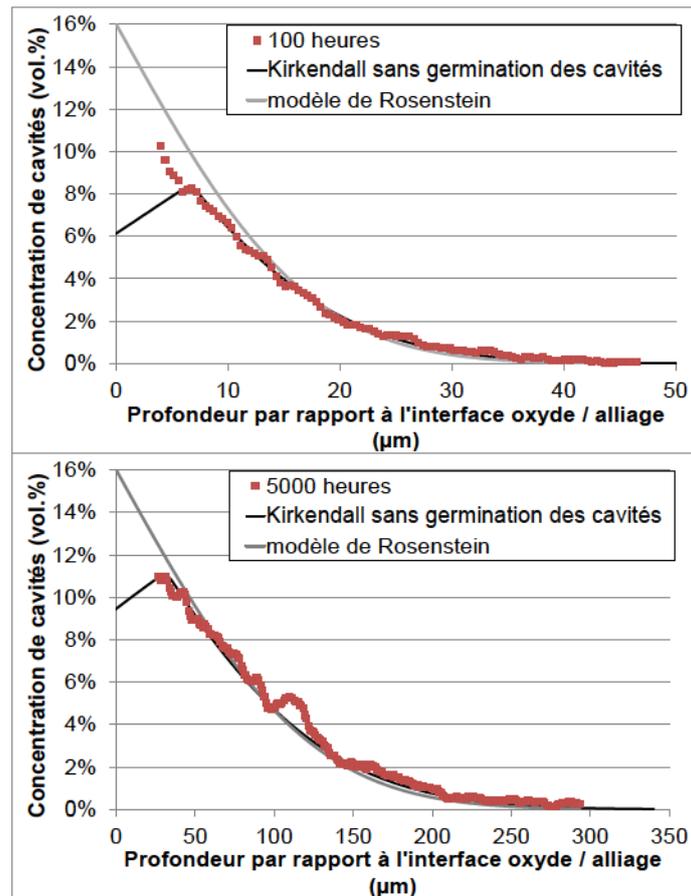


Figure 65 : Comparaison entre les profils de concentration en lacunes expérimentaux de 100 et de 5000 heures et les profils du modèle de Kirkendall sans coalescence à 950°C et du modèle de Rosenstein *et al.* [Ros86].

La Figure 65 montre la comparaison entre le modèle de type Kirkendall sans germination (modèle Kirkendall) et le modèle de type Rosenstein. Les profils de 100 et de 5000 heures de ces deux modèles montrent une différence de forme à proximité de l'interface oxyde / alliage. Le modèle de Kirkendall prévoit la diminution de la fraction volumique de cavités en se rapprochant de l'interface oxyde / alliage alors que le modèle de Rosenstein en prévoit l'augmentation.

Lors de la quantification des cavités à partir de notre analyse d'image, il n'a pas été possible d'identifier clairement les concentrations en cavités à proximité de l'interface oxyde / alliage. En effet, bien que le profil de cavités semble diminuer à proximité de l'interface oxyde / alliage, nous ne sommes pas sûrs que la diminution provient d'un phénomène physique. Cette diminution pourrait très bien provenir de notre traitement d'image qui n'aurait pas compté des cavités à cause de leur proximité immédiate de l'oxyde. Il est donc difficile de pouvoir discriminer l'un des

deux modèles à partir de nos données expérimentales. Par contre, Rosenstein et al. ont pu quantifier précisément les cavités à proximité de l'interface oxyde / alliage à plus haute température et à plus forte teneur en chrome. Ils n'ont donc pas eu besoin de recourir à une analyse d'image statistique de l'ensemble de l'échantillon. C'est pourquoi, les profils de concentration en cavités obtenus par Rosenstein *et al.* [Ros86] qui indiquent qu'il y a une diminution de la concentration en cavités à proximité de l'interface oxyde / alliage sont plus fiables que nos données expérimentales à proximité de l'interface oxyde / alliage.

La diminution de la fraction volumique de cavités à proximité de l'interface indique que le modèle de Kirkendall semble être celui qui représente le mieux les données expérimentales de Rosenstein *et al.* [Ros86].

Une tentative de reproduction des résultats de Rosenstein *et al.* [Ros86] à partir du modèle de Kirkendall a été effectuée. Les résultats de cette approximation sont présentés sur la Figure 66 avec pour paramètres sur l'ensemble des profils du modèle de Kirkendall :

- L'intensité de la source de lacunes,  $b = 4,6 \cdot 10^{-3} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$ ,
- le coefficient de diffusion des lacunes,  $D_{\text{lac}} = 7 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- la constante parabolique de la position de la source de lacunes,  $k_{\text{inf m}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- la constante parabolique de l'évolution de la surface métallique,  $k_{\text{m}} = 0$ .

Les profils de concentration en cavités du modèle de Kirkendall sont très proches des données expérimentales représentées en noirs sur la Figure 66 quel que soit le temps d'oxydation.

---

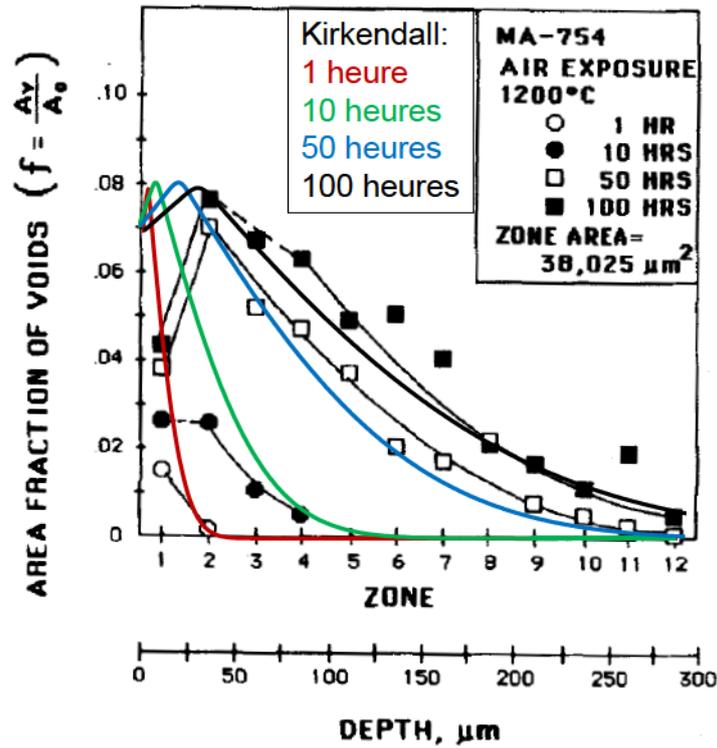


Figure 66 : Comparaison des profils du modèle de Kirkendall avec les données expérimentales de Rosenstein [Ros86] avec  $b = 4,6 \cdot 10^{-3} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$ ,  $D_{\text{lac}} = 7 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{\text{inf m}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_{\text{m}} = 0$ .

Comme le montre la Figure 66, la concentration en cavités à proximité de l'interface oxyde / alliage est plus basse que ce qu'indique le modèle de Kirkendall. Cela provient peut-être du fait que la concentration en cavités à proximité de l'interface est influencé par l'interface oxyde / alliage toute proche. Il y aurait alors un effet de « diffusion accélérée » des lacunes vers l'interface oxyde / alliage. Il est toutefois difficile de conclure de manière définitive sur cet effet à cause du manque de données expérimentales qui nous a obligé à « approximer » les profils de concentration de cavités au mieux à partir de  $b$ ,  $D_{\text{lac}}$ ,  $k_{\text{inf m}}$  et  $k_{\text{m}}$ .

Dans les paragraphes précédents, on a montré la difficulté de trouver un mécanisme cohérent pour obtenir une répartition similaire au modèle de Rosenstein avec une injection de lacunes par oxydation à croissance cationique alors que cette répartition s'explique parfaitement avec une injection de lacunes à l'intérieur de l'alliage par effet Kirkendall.

L'ensemble des éléments mis à notre disposition nous permet donc de conclure que le processus d'injection de lacunes aboutissant à la répartition des cavités constatées expérimentalement est un processus d'injection de lacunes par effet Kirkendall. Ce processus explique également le point d'inflexion constaté sur les profils expérimentaux de concentration en chrome et la corrélation forte entre le profil de concentration en chrome et le profil de concentration en cavités.

## 7. Conclusions

L'oxydation de l'alliage Ni-16Cr-9Fe à 950°C pour des durées longues ( $\geq 100$  heures) sous environnement de type  $N_2-20O_2$  entraîne un appauvrissement en chrome et la formation de cavités dans la zone sous-jacente de la couche d'oxyde.

L'appauvrissement en chrome n'est pas reproduit par le profil du modèle de Wagner sur le premier tiers du profil de concentration en chrome à cause d'un enrichissement en chrome à proximité de l'interface oxyde / alliage. Cela est interprété comme conséquence d'une augmentation de la diffusivité du chrome à proximité de la surface. Les deux autres tiers du profil de concentration en chrome permettent de déterminer le coefficient de diffusion du chrome,  $7.10^{-12} \text{ cm}^2.s^{-1}$ , à partir de la solution du modèle de Wagner. La valeur de ce coefficient de diffusion est légèrement supérieure à celle déterminée pour l'oxydation de 10 heures ( $5.10^{-12} \text{ cm}^2.s^{-1}$ ). Cette légère augmentation de la diffusivité du chrome est interprétée par une augmentation de la quantité de lacunes dans l'alliage.

La formation des cavités est générée par l'injection de lacunes qui diffusent puis coalescent. Cette cavitation modifie la valeur réelle de la constante parabolique du déplacement de l'interface oxyde / alliage en fonction de la surface initiale de l'alliage :  $1,9.10^{-13} \text{ cm}^2.s^{-1}$  (la constante est de  $3,7.10^{-13} \text{ cm}^2.s^{-1}$  sans la prise en compte de la formation des cavités, voir Chapitre IV-2).

Les profils de concentration en chrome exprimés en fractions volumiques montrent que la diffusivité du chrome augmente jusqu'à l'interface oxyde / alliage. Comme la profondeur d'appauvrissement en chrome et la profondeur de pénétration en cavités présentent une forte corrélation, l'augmentation de la diffusivité du chrome est produite par les lacunes dans l'alliage.

---

---

Deux mécanismes peuvent expliquer l'injection de ces lacunes : l'oxydation cationique et l'effet Kirkendall. L'oxydation cationique génère une injection de lacunes à l'interface oxyde / alliage alors que l'effet Kirkendall génère une injection de lacunes dans les zones de forts gradients de concentration de chrome (point d'inflexion du profil de concentration en chrome). Cette différence de site d'injection induit deux types de profils de concentration en cavités différents. La description physique des deux mécanismes et les données de Rosenstein *et al.* [Ros86] favorisent l'hypothèse de l'effet Kirkendall.

L'interprétation basée sur l'effet Kirkendall permet de construire le profil de concentration des cavités reposant sur l'injection des lacunes à partir du plan mobile passant par le point d'inflexion du profil de concentration en chrome. Cette construction met en évidence une zone à proximité de l'interface oxyde / alliage où le profil de concentration en cavités est très différent de celui résultant de l'injection des lacunes cationiques. Cette interprétation offre ainsi une nouvelle opportunité de valider le mécanisme de formation de cavités par le mécanisme de type Kirkendall.

# Conclusions et Perspectives

## 1. Conclusions

Le travail réalisé au cours de cette thèse a permis de mettre à disposition de la communauté haute température un certain nombre de résultats expérimentaux nouveaux concernant essentiellement l'analyse du dommage issu de l'oxydation des alliages de base nickel. Une attention particulière a été portée aux conséquences de l'oxydation sur l'évolution physico-chimique de la sous-couche de l'alliage, notamment sur les profils de déchromisation et des cavités issues de la coalescence des lacunes ainsi que sur les mécanismes physiques à l'origine de ces phénomènes. Grâce à la confrontation avec les modèles analytiques, ce travail a également permis d'extraire les coefficients de diffusion de l'oxygène et du chrome à partir d'oxydations à 950°C réalisées sur des durées allant de 10h à 5000h pour des alliages base Ni à faible teneur en chrome et un alliage modèle Ni-16Cr-9Fe sous un environnement à 20% d'oxygène.

La première partie de ce travail (chapitre III), réalisée en parallèle du développement du code de simulation numérique de l'oxydation nodulaire par E. Feulvarch, a permis d'enrichir le modèle analytique de Wagner d'oxydation nodulaire. Elle a en effet conduit à l'introduction d'un coefficient de diffusion variable en fonction de la fraction volumique d'oxydes dans le modèle de Wagner et à l'obtention du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel « pur » à partir de l'évolution de la concentration en nodules d'oxyde de chrome pour les nuances Ni-0,2Cr, Ni-1Cr et Ni-5Cr. Ce coefficient a été estimé à  $0,35 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ . L'utilisation du modèle de Wagner ainsi modifié a permis de valider le modèle numérique d'oxydation nodulaire de type éléments finis implicite développé par E. Feulvarch pour des cas de forte concentration en nodules d'oxydes.

La deuxième partie de ce travail (chapitre IV) a été centrée sur l'étude expérimentale des conséquences de l'oxydation à 950°C de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe de haute pureté, sur les évolutions physico-chimiques du substrat à proximité de la zone oxydée. Une interprétation physique des phénomènes observés a complété l'étude.

---

---

- Premièrement, les analyses ATG ont montré que l'alliage oxydé à 950°C pendant 100h avait subi un fort écaillage lors du refroidissement à une température de 400°C. Cette caractéristique a été mise à profit pour analyser la composition de l'alliage à l'interface avec l'oxyde par la spectrométrie d'électrons Auger (AES). Les profils de concentration réalisés par l'Auger sur une profondeur allant de l'interface à 2000 nm environ indiquent une très forte déchromisation de l'alliage. La teneur en chrome à proximité immédiate de l'interface (de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres) atteint la limite de détection de l'Auger, évaluée à moins de 0,5% atomique. Cette valeur est conforme aux prévisions du modèle de Wagner de l'oxydation des alliages binaires. Il s'agit ici, à notre connaissance, d'une première mesure expérimentale directe montrant des teneurs aussi faibles au niveau de l'interface alliage/oxyde pour un alliage chromino-formeur de type 600 en particulier et probablement dans le domaine de l'oxydation à haute température en général.

L'utilisation du modèle de Wagner a également permis de déterminer le coefficient de diffusion du chrome dans l'alliage à partir du profil d'appauvrissement en chrome:  $5.10^{-4} \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

- Deuxièmement, la description de l'évolution de la physico-chimie de la sous couche de l'alliage pour des oxydations d'une durée supérieure ou égale à 100 heures a mis en exergue des cavités dont la formation a été corrélée à trois mécanismes élémentaires : injection de lacunes par effet Kirkendall, diffusion des lacunes dans la sous couche de l'alliage et coalescence des lacunes en cavités à partir de la minimisation de l'énergie libre de surface. Le mécanisme de coalescence des lacunes en cavités entraîne également une correction de la cinétique parabolique d'évolution du volume consommé d'alliage à partir d'une ré-estimation de la constante de Wagner :  $1,9.10^{-13} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

- Troisièmement, le mécanisme d'injection et de diffusion des lacunes injectées par effet Kirkendall est en interaction directe avec la diffusion du chrome à proximité de l'interface oxyde / alliage : la présence de fortes concentrations de lacunes augmente la diffusivité du chrome dans la sous-couche de l'alliage affectée par l'oxydation ce qui conduit à un coefficient de diffusion du Cr de  $7.10^{-4} \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  au lieu de  $5.10^{-4} \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  pour une oxydation de 10 heures (cas de faible

concentration de cavités). A proximité de l'interface oxyde / alliage, le coefficient de diffusion du chrome est même multiplié par un facteur 4 à 6. Ceci induit une augmentation de la concentration de chrome à cette même interface qui passe d'une valeur inférieure à 0,5 %mas. pour 10 heures d'oxydation à une valeur de 4,6 %mas. pour une oxydation de 5000 heures.

L'ensemble des résultats obtenus et des interprétations données permet ainsi d'alimenter une base de résultats expérimentaux qui seront utilisés pour valider les modèles numériques en cours de développement à la fois en ce qui concerne l'oxydation nodulaire et l'oxydation en couche compacte des alliages chromoformeurs.

## **2. Perspectives**

La description obtenue des oxydations des alliages base nickel chromoformeurs à 950°C, température qui annihile les effets des contraintes résiduelles liées à la densité de dislocations, peut être considérée comme suffisante pour valider les modèles simples d'oxydation à haute température. La suite de cette étude devra être réalisée à plus basse température afin d'évaluer les effets des interactions entre la mobilité des espèces en sous-couche, la formation de la couche d'oxyde, les contraintes induites par la formation de la couche d'oxyde de chrome et les conditions initiales du matériau, en particulier l'écrouissage et la répartition des contraintes résiduelles avant oxydation.

---

---

## Bibliographie

- [Alc69] C.B. Alcock, P.B. Brown, "Physicochemical Factors in the Dissolution of Thoria in Solid Nickel", *Metal Science*, 1969, vol. 3, 1, pp. 116-120.
- [Ari11] K. Arioka, T. Miyamoto, T. Yamada, T. Terachi, "Role of Cavity Formation on IGSCC Initiation on CW Carbon Steel and Alloy 690", 15<sup>th</sup>. International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 2011.
- [Bar05] V. Barbe, M. Nastar, "A Self-Consistent Mean Field Model for Concentration Dependent Phenomenological Coefficients: Application to Fe-Ni-Cr Solid Solution", *TMS Letters* 2, 2005.
- [Ber05] P. Berthod, "Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni-Cr Alloy", *Oxidation of Metals*, 2005, vol. 64, 3/4, pp. 235-252.
- [Bir62] N. Birks, H. Rickert, *J. Inst. Met.*, 1962, Vol. 91, pp. 308.
- [Bir06] N. Birk, G.H. Meier, F.S. Pettit, "Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals", Ed. Cambridge, 2006.
- [Bor00] A. Borgenstam, A. Engström, L. Höglund, John Agren, "Dictra, a tool for Simulation of Diffusional Transformation in Alloys", *Journal of Phase Equilibria*, 2000, Vol. 21, 3, pp. 269-280.
- [Cal00] G. Calvarin, R.Molins, A.M.Huntz, "Oxidation of Metals", 2000, vol. 245, pp. 25.
- [Cap61] D. Caplan, M. Cohen, "The Volatilisation of Chromium Oxide. *Journal of Electrochem. Soc.*, 1961, Vol. 108, 5, pp. 438-442.
- [Chy12] Calcul réalisé par A. Chyrkin à partir de la base de données du logiciel « Thermocalc ».

- [Dal00] M.J.H. van Dal, M.C.L.P. Pleumeekers, A.A. Kodentsov, F.J.J. van Loo, "Intrinsic Diffusion and Kirkendall Effect in Ni–Pd and Fe–Pd Solid Solutions", *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, 2, pp. 385-396.
- [Del79] D. Delaunay, A.M. Huntz, P. Lacombe, *Scripta Materialia*, 1979, vol. 13, 6, pp. 419.
- [Des12] C. Desgranges, F. Lequien, E. Aublant, M. Nastar, D. Monceau, "Depletion and Voids Formation in the Substrate during High Temperature Oxidation of Ni-Cr Alloys", *HTCPM 2012*.
- [Dou69] D.L. Douglass, *Corrosion Sci.*, 1968, Vol. 8, pp. 665.
- [Eva88] H.E. Evans, "Cavity Formation and Metallurgical Changes Induced by Growth of Oxide Scale", *Materials Science Technology*, 1988, vol. 4, 12, pp. 1089-1098.
- [Feu09] E. Feulvarch, J.M. Bergheau, J.B. Leblond, "An Implicit Element Algorithm for Simulation of Diffusion with Phase Changes in Solids", *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2009, vol. 78, pp. 1492-1512.
- [Fie63] G.B. Fiedorow, E.A.Smirnow, F.I.Zomow, " ", *Miet.iMetalloved. czist. Metallo*, 1963, vol. 4, p. 110.
- [Fis11] F.D. Fischer, J. Svoboda, F. Appel, E. Kozeschnik, "Modeling of Excess Vacancy Annihilation at Different Types of Sinks", *Acta Materialia*, 2011, vol. 59, pp. 3463-3472.
- [For95] R. Fortunier, J.B. Leblond, D. Pont, "Recent advances in the numerical simulation of simultaneous diffusion and precipitation of chemical elements in steels", *Phase Transformations During the Thermal/Mechanical Processing of Steel*; Vancouver, British Columbia; Canada; 20-24 Aug. 1995., pp. 357-371.
-

- 
- [Gan12] P. Ganster, B. Pujilaksono, K. Wolski, “Kinetics and Mechanism of High Temperature Internal Oxidation of Ni-14wt%W Alloy at 1000 °C”, Defect and Diffusion Forum, 2012, vol. 323-325, pp. 321-326.
- [Gig69] C.S. Giggins, F.S. Pettit, “Oxidation of Ni-Cr Alloys Between 800°C and 1200°C”, Transactions of Metallurgical Society of AIME, 1969, vol. 245, pp. 2495-2507.
- [Got67] S. Goto, K. Nomaki, S. Koda, “Internal Oxidation of Nickel Alloys Containing a Small Amount of Chromium, Journal of the Japan Institute of Metals, 1967, vol. 31, 4, pp. 600-606.
- [Gra71] H.C. Graham, H.H. Davis, “Oxidation/Vaporization Kinetics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, Journal of the American Ceramic Society, 1971, vol. 54, 2, pp. 89-93.
- [Hag53] W.C. Hagel, Trans. Am. Soc. Metals, 1953, vol. 56, pp. 583.
- [Hui05] D. Huin, P. Flauder, J.B. Leblond, “Numerical Simulation of Internal Oxidation of Steels during Annealing Treatments”, Oxidation of Metals, 2005, vol.64, 1-2, 2005 pp.131-167.
- [Hun03] A.M. Huntz-Aubriot, B. Pieraggi, “Oxydation des matériaux métalliques – comportement à haute température”, section Modélisation numérique et aspects prévisionnels, Edition Lavoisier, 2003.
- [Ker72] R.A. Kerr, PhD Thesis of the Ohio State of Columbus University, 1972.
- [Kir39] E. Kirkendall, L. Thomassen, C. Upthegrove, “”, Trans. AIME, 1939, vol. 133, pp. 186-203.
- [Kir39] E. Kirkendall, L. Thomassen, C. Upthegrove, Trans. AIME, 1939, vol. 133, pp. 186-203.

- [Kir42] E.O. Kirkendall, “”, Trans. AIME, 1942, vol. 147, pp. 104-110.
- [Kir71] J.S. Kirkaldy, “Ternary Diffusion and its Relationship to Oxidation and Sulfidation”, Oxidation of Metals and Alloys, ASM, METALS PARK, 1971, pp. 101-114.
- [Kna91] O. Knacke, O. Kubashewski, K. Hesselmann, “Thermochemical Properties of Inorganic Substances”, Ed. Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1991.
- [Kof88] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Ed. Springer, 1988.
- [Leb10] J.B. Leblond, “A Note on a Non Linear Version of Wagner’s Classical Model of Internal Oxidation”, Oxidation of Metals, 2010, vol. 75, 1-2.
- [Mah76] A.D. Mah, L.B. Pankratz, “Thermodynamic Properties of Nickel and its Inorganic Compounds”, Theoretical Metallurgy: XVI, Ed. B. o. M., 1976, vol. 668.
- [Maz12] B. Mazeres, C. Desgranges, C. Toffolonmasolet, D. Monceau, “Contribution to Modeling of Hydrogen Effect on Oxygen Diffusion in Zy-4 Alloy during High Temperature Steam Oxidation”, HTCPM 2012.
- [Mon64] K. Monma, K.Suto, H. Oikawa, “”, J. Jpn. Inst. Metals. 1964, vol. 28, pp. 188.
- [Mor53] J. Moreau, J. Bernard, Compt. Rend., 1953, Vol. 237, pp. 1417.
- [Mou80] P. Moulin, A.M. Huntz, P. Lacombe, “Influence des Phénomènes Diffusionnels sur le Mécanisme d'Oxydation des Alliages Ni-20Cr”, Acta Metallurgica, 1980, vol. 28, 6, pp. 745–756.
- [Nic11a] A. Nicolas, V. Barnier, N. Moulin, E. Aublant, E. Feulvarch, K. Wolski, “Analyse de l'écaillage et de la déchromisation à l'interface
-

---

oxide / alliage modèle Ni-16Cr-9Fe”, *Matériaux et techniques*, 2011, vol. 99, pp. 145-149.

- [Nic11b] A. Nicolas, V. Barnier, E. Aublant, K. Wolski, “Auger Electron Spectroscopy Analysis of Chromium Depletion in a Model Ni-16Cr-9Fe alloy oxidized at 950 °C”, *Scripta Materialia*, 2011, vol. 65, 9, pp. 803-806.
- [Nic12] A. Nicolas, E. Aublant, E. Feulvarch, K. Wolski, “The Transition from Internal to External Oxidation of Ni - X Wt.% Cr at 950°C”, *Defect and Diffusion Forum*, 2012, vol. 323-325, pp. 295-300.
- [Par87] J.W. Park, C.J. Altstetter, “The Diffusion and Solubility of Oxygen in Solid Nickel”, *Metallurgical Transactions*, 1987, vol. 18A, pp. 43-50.
- [Per04] S. Perusin, “Conséquences de l'Oxydation Haute Température sur l'Injection de Défauts et le Comportement Mécanique des Matériaux Métalliques”, thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse, 2004.
- [Pfe99] W. Pfeffer, J.H. Van't Hoff, F.M. Raoult, “The modern Theory of Solution: Memoirs by Pfeffer, Van't Hoff, Arrhenius, and Raoult”, Ed. Harper's and brothers, 1899.
- [Pfe60] V.I. Pfeiffer, *Z. Metallkde*, 1960, Vol. 51, pp. 322.
- [Phi90a] J. Philibert, “Chapitre I : Diffusion et Transport” dans “Diffusion et Transport de Matière dans les Solides”, Editions de Physique, 1990.
- [Phi90b] J. Philibert, “Chapitre VI : Diffusion et Transport dans les Alliages et les Composés” dans “Diffusion et Transport de Matière dans les Solides”, Editions de Physique, 1990.
- [Pol10] A.D. Polyanin, V.F. Zaitsev, “Handbook of Nonlinear Partial Differential Equations”, Second Edition, Ed. Taylor and Francis, 2010.

- [Pru77] D.D. Pruthi, M.S. Anand, R.P. Agarwala, “”, J. Nucl. Mater, 1977, Vol. 64, 1/2, pp. 206.
- [Rap61] R.A. Rapp, “The Transition from Internal to External Oxidation and the Formation of Interruption Bands in Silver-Indium Alloys”, Acta Metallurgica, 1961, vol. 9, pp. 730-741.
- [Ros86] A.H. Rosenstein, J.K. Tien, W.D. Nix, “Void Formation in INCONEL MA-754 by High Temperature Oxidation”, Metallurgical Transactions A, 1986, vol. 17A, 151-162.
- [Rou94] J.C. Roux, “Curve reconstruction” dans “Curves and Surfaces in Geometric Design”, Edition A.K. Peters, 1994, pp. 401-408.
- [Sar00] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, “Les mécanismes de la corrosion sèche: Une approche cinétique”, EDP Sciences, 2000.
- [Sch59] W. Schwartzkopf, “Beitrag zur inneren Oxydation von Nickel-Legierungen”, Zeitschrift für Elektrochemie, 1959, vol. 63, 7, pp. 830-832.
- [Shi81] Y. Shida, G.C. Woods, F.H. Stott, D.P. Whittle, B.D. Bastow, “Intergranular Oxidation and Internal Void Formation in Ni-40% Cr Alloys”, Corrosion Science. 1981, Vol. 21, 8, pp. 581-597.
- [Ste74] C.A. Stearns, F.J. Kohl, G.C. Fryburg, “Oxidative vaporization kinetics of chromium (III) oxide in oxygen from 1270 to 1570K”, Nasa Technical Note, 1974, vol. NASA TN D-7628.
- [Tsa96] S.C. Tsai, “Relation entre l’Autodiffusion et le mécanisme de croissance des couches d’oxyde de chrome. Effet de l’Yttrium.”, Thèse de l’université de de Paris-Sud, 1996.
- [Voo85] P. W. Voorhees, “The theory of Ostwald ripening”, 1985, vol. 38, 1-2, pp. 231-252.
-

- 
- [Woo66] G.C. Woods, T.J. Hodgkiess, “”, ElectrochemieSociety, 1966, vol. 113, 4, pp. 319.
- [Wag52] C. Wagner, “Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloy”, Journal of the Electrochemical Society, 1952, vol. 99, 10, pp. 369-380.
- [Wag59] C. Wagner, “Reaktionstypen bei der Oxidation von Legierungen”, Zeitschrift für Elektrochemie, 1959, vol.63, 7, pp. 772-782.
- [Wik12] site web: [http://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion\\_sous\\_contrainte](http://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion_sous_contrainte).
- [Woo66] G.C. Woods, T.J. Hodgkiess, Journal of the Electrochemical Society, 1966, vol. 113, 4, pp. 319-324.
- [Zen05] K. Zeng, R. Stierman, T.C. Chiu, D. Edwards, K. Ano, K.N. Tu, “Kirkendall void formation in Eutectic SnPb solder joints on bare Cu and its effect on joint reliability”, American Institute of Physics, 2005, vol. 97, 2, pp. 024508.1-024508.8.
- [Zho71] S.P. Zholobov, M.D. Malev, “Diffusion of Oxygen in a Metal in Electron Bombardment of the Surface”, Soviet Physics Technical Physics, 1971, vol. 16, pp.488.
- [Zho97] L. Zhou, X. Wei, “A Randomwalk-Cellular Automation Model of Precipitation of Internal Oxides”, Scripta Materialia, 1997, Vol. 37, 10, pp. 1483-1489.
- [Zho99] L. Zhou, X. Wei, “A Randomwalk-Cellular Automaton Simulation of Internal Oxides and its Transition to External Oxidation”, Scripta Materialia, 1999, Vol. 40, 3, pp. 365-374.

---

**Annexe 1 : [Nic11a]**

**Annexe 2: [Nic11b]**

**Annexe 3 : [Nic12]**

**Annexe 4 : article soumis « Oxidation of Metals »**

---

NNT : 2012 EMSE 0664

André NICOLAS

**Physico-Chemical Modifications of Chromium-Depleted Layers during High Temperature Oxidation of Model Ni-Cr Alloys with Low Cr content and a Model Ni-16Cr-9Fe.**

Speciality : Materials Science and Engineering

Keywords : High Temperature Oxidation, Nickel-Chromium based alloy, Chromium Depletion, Cavitation, Chromium Diffusion, Oxygen Diffusion, Transition from Internal to External Oxidation, Auger Electron Spectroscopy

Abstract :

The present work is focused on the consequences of oxidation at 950°C on the nature of a chromium-depleted area in Ni-based alloys. Two classes of alloys were analysed : low chromium Ni-Cr alloys and a typical chromia-former Ni-16Cr-9Fe.

A complete description of the mechanisms of nodular oxidation is obtained from the development of both the Wagner's analytical model of internal oxidation and the Feulvarch's numerical model. These models describe the evolution of nodular oxidation up to the transition between internal to external oxidation which happens at around 11 wt%Cr.

Auger Electron Spectroscopy (AES) measurements on a model Ni-16Cr-9Fe alloy oxidised at 950°C during 10 hours has allowed a detailed analysis in the immediate vicinity of the oxide/alloy interface and resulted in a very low Cr content in first 20 nm of the subsurface layer. This result is in agreement with Wagner's theory of external oxidation of binary alloys. Higher oxidation times, from 100h to 5000h, have resulted in extensive cavitation and chromium depletion, both quantified respectively by image analysis and EDX. These profiles appear to be strongly correlated (same parabolic constant). Higher oxidation times result in an inflection point on chromium depletion profile and higher Cr interface content, which are due to the increased chromium diffusivity. The overall results are interpreted in the frame of a new analytical model based on the assumption of Kirkendall vacancy injection at the inflection point.

NNT : 2012 EMSE 0664

André NICOLAS

**Etude de l'Evolution Physico-Chimique du Substrat lors de l'Oxydation à Haute Température des Alliages Modèle Ni-Cr à Faible Teneur en Chrome et de l'Alliage Modèle Ni-16Cr-9Fe.**

Spécialité: Science et Génie des Matériaux

Mots clefs : Oxydation Haute Température, Alliage Base Nickel Chromino-Formeurs, Appauvrissement en Chrome, Cavitation, Diffusion du Chrome, Diffusion de l'Oxygène, Transition Oxydation Interne / Oxydation Externe, Auger Electron Spectroscopy.

Résumé :

Le travail réalisé au cours de cette thèse concerne l'analyse des conséquences de l'oxydation à 950°C des alliages base Ni sur la composition de l'alliage à proximité de l'interface alliage/oxyde. Deux catégories d'alliages ont été analysées : alliages à faible teneur en chrome conduisant à l'oxydation nodulaire et l'alliage chromino-formeur Ni-16Cr-9Fe.

Une description complète des mécanismes de l'oxydation nodulaire du chrome est obtenue à partir du développement du modèle analytique de Wagner d'oxydation nodulaire et du développement du modèle numérique de Feulvarch. Ces modèles décrivent l'évolution de l'oxydation nodulaire jusqu'à la transition oxydation nodulaire / oxydation en couche compacte à 11 %poids de chrome environ.

L'analyse par la spectroscopie d'électrons Auger de l'alliage modèle Ni-16Cr-9Fe à 950°C oxydé pendant 10 heures a permis d'explorer la zone à proximité immédiate de l'interface alliage/oxyde et de déterminer la concentration en chrome à l'interface à 0,5%poids (i.e. dans 20 premiers nanomètres), ce qui est en accord avec le modèle analytique de Wagner d'oxydation en couche compacte. La description des profils de déchromisation et des profils de cavités pour plusieurs temps d'exposition allant de 100h à 5000h a permis de mettre en évidence une corrélation forte entre ces deux phénomènes (même constante parabolique). Pour ces durées d'oxydation les profils de déchromisation présentent un point d'inflexion ce qui se traduit par l'augmentation de la teneur en chrome à l'interface, due à l'augmentation de la diffusivité du chrome. Les résultats sont interprétés dans le cadre d'un nouveau modèle analytique avec l'hypothèse d'injection des lacunes produites par l'effet Kirkendall au point d'inflexion.